



Polski Komitet
Normalizacyjny

POLSKA NORMA

PN-EN 717-2

lipiec 1999

Płyty drewnopochodne

Oznaczanie emisji formaldehydu

Emisja formaldehydu metodą analizy gazowej

Wood-based panels – Determination of formaldehyde release – Part 2: Formaldehyde release by the gas analysis method

Panneaux à base de bois – Détermination du dégagement de formaldéhyde – Partie 2: Dégagement de formaldéhyde par la méthode d'analyse de gaz

Holzwerkstoffe – Bestimmung der Formaldehydabgabe – Teil 2: Formaldehydabgabe nach der Gasanalyse-Methode

1 Zakres normy

W niniejszej normie europejskiej określono sposób oznaczania przyspieszonej emisji formaldehydu z płyt drewnopochodnych.

2 Normy powołane

Do niniejszej normy europejskiej wprowadzono, drogą datowanego lub niedatowanego powołania się, wymagania zawarte w innych publikacjach. Powołania te znajdują się w odpowiednich miejscach w tekście normy, a wykaz publikacji podano poniżej. W przypadku powołań datowanych późniejsze zmiany lub nowelizacja którejkolwiek z wymienionych publikacji mają zastosowanie do niniejszej normy europejskiej tylko wówczas, jeżeli zostaną wprowadzone do tej normy przez jej zmianę lub nowelizację. W przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie powołanej publikacji

EN 322 Wood-based panels – Determination of moisture content^{N1)}

EN 326-1 Wood-based panels. Sampling, cutting and inspection – Part 1: Sampling and cutting of test pieces and expression of test results^{N2)}

3 Zasada metody

Badaną próbkę o znanej powierzchni umieszcza się w zamkniętej komorze o zdefiniowanej i kontrolowanej temperaturze, wilgotności, przepływie powietrza i ciśnieniu. Formaldehyd wyemitowany z próbki miesza się z powietrzem w komorze. Powietrze jest w sposób ciągły odprowadzane z komory i przechodzi przez płuczki szklane z wodą, która absorbuje wyemitowany formaldehyd.

Po badaniu stężenie formaldehydu w wodzie oznacza się fotometrycznie. Emisję formaldehydu oblicza się na podstawie jego stężenia w wodzie, czasu pobierania, eksponowanej powierzchni badanej próbki i wyraża w miligramach na metr kwadratowy na godzinę ($\text{mg/m}^2\text{h}$).

4 Odczynniki

4.1 Ogólnie

Do analizy należy stosować odczynniki o uznanej czystości analitycznej i wodę destylowaną lub demineralizowaną (w poniższym tekście dotyczy to wody destylowanej).

4.2 Roztwór acetyloacetonu

Do kolby miarowej pojemności 1000 ml dodaje się 4 ml acetyloacetonu i uzupełnia do kreski wodą destylowaną.

4.3 Roztwór octanu amonu

W wodzie destylowanej, w kolbie pomiarowej pojemności 1000 ml rozpuszcza się 200 g octanu amonu i uzupełnia do kreski wodą destylowaną.

UWAGA: Można stosować gotowe roztwory handlowe, należy jednak wykazać, że zapewniają one równoważny wynik.

5 Aparatura

5.1 Aparat do badań (patrz rysunek 1) składa się z następujących głównych elementów:

5.1.1 Filtr powietrza (1)

5.1.2 Płuczka o pojemności 500 ml, zawierająca około 400 ml wody destylowanej (2)

5.1.3 Eksykator 500 ml, zawierający żel krzemionkowy (3)

5.1.4 Pompa powietrzna (4)

5.1.5 Zawór iglicowy (5)

5.1.6 Urządzenie do pomiaru szybkości przepływu powietrza przez aparat (6)

5.1.7 Komora badawcza (długość: 555 mm, średnica: 96 mm, objętość wewnętrzna: 4017 ml) z podwójną obudową ze stali nierdzewnej lub szkła (7)

5.1.8 Urządzenie ogrzewające powietrze (np. miedziana węzownica wewnątrz podwójnej obudowy) (8)

5.1.9 Termostat (9)

5.1.10 Zawory magnetyczne (10)

5.1.11 4 pary płuczek, 100 ml (21)

5.1.12 Wskaźnik ciśnienia (22)

5.1.13 Wskaźnik temperatury (23)

5.2 Wyposażenie laboratoryjne

5.2.1 Suszarka z obiegiem powietrza, jak opisano w EN 322

5.2.2 Spektrofotometr z kuwetami o długości 50 mm ścieżki optycznej, z możliwością pomiaru absorbancji przy 412 nm

5.2.3 Łażnia wodna, z możliwością utrzymania temperatury $(40 \pm 1) ^\circ\text{C}$

5.2.4 6 kolb pomiarowych, 100 ml (kalibrowane w $20 ^\circ\text{C}$)

5.2.5 4 kolby pomiarowe, 250 ml (kalibrowane w $20 ^\circ\text{C}$)

5.2.6 2 kolby pomiarowe, 1 000 ml (kalibrowane w $20 ^\circ\text{C}$)

5.2.7 8 płuczek, 100 ml

5.2.8 Pipety ze zbiorniczkiem (kalibrowane w $20 ^\circ\text{C}$) 5 ml, 10 ml, 15 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml

5.2.9 5 kolb, 50 ml (z korkami)

5.2.10 Mikrobiureta

5.2.11 Biureta 50 ml, skalowana co 0,05 ml (kalibrowana w $20 ^\circ\text{C}$)

5.2.12 Waga umożliwiająca pomiar do 0,001 g

6 Próbki do badań

6.1 Pobieranie próbek do badań w celu kontroli produkcji

Pobieranie i wycinanie próbek do badań powinno być zgodne z EN 326-1.

Próbki do badań pobiera się równomiernie z płyty (schłodzonej) na całej szerokości, z wyłączeniem pasa o szerokości 500 mm z każdego brzegu płyty, następująco:

- Do oznaczania emisji formaldehydu, 3 próbki o wymiarach 400 mm × 50 mm × grubość płyty
- Do oznaczania wilgotności, 5 lub 6 próbek o wymiarach 25 mm × 25 mm × grubość płyty.

Wszystkie próbki, natychmiast po wycięciu, umieszcza się w szczelnym opakowaniu i przechowuje w temperaturze pokojowej.

6.2 Pobieranie próbek do innych celów

W sprawozdaniu z badań należy odnotować i opisać sposób pobierania próbek do badań (np. z płyt już zamontowanych). Liczba i wymiary próbek powinny być takie, jak opisano w 6.1.

6.3 Przygotowanie próbek do badań

Należy uszczelnić wąskie płaszczyzny próbek.

UWAGA: Przydatne do tego celu okazało się nałożenie trzech warstw lakieru poliuretanowego lub samo-przylepnej taśmy aluminiowej.

7 Procedura

7.1 Liczba oznaczeń

Należy zawsze wykonać dwukrotne oznaczania, stosując dwie różne próbki do badań. Jeżeli pojedyncze wartości dwukrotne oznaczania różnią się między sobą więcej niż 0,5 mg/m²h, wówczas należy wykonać trzecie oznaczenie.

UWAGA: Do kontroli wystarczy pojedyncze oznaczenie.

7.2 Oznaczanie wilgotności

Wilgotność należy oznaczać zgodnie z EN 322, używając do tego celu oddzielnej próbki (patrz 6.1).

7.3 Oznaczanie emisji formaldehydu

Wąskie płaszczyzny próbek uszczelnić zgodnie z 6.3.

Zamknąć komorę badawczą (5.1.7) i nagrzać ją do $(60 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$. Za pomocą elastycznego wężyka połączyć dwie płuczki (patrz 5.1.11) zawierające pomiędzy 20 ml i 30 ml wody destylowanej każda i podłączyć je w szeregu do wylotu każdego zaworu magnetycznego (patrz 5.1.10).

Badaną próbkę umieścić w ogrzanej komorze badawczej. Po jej zamknięciu i rozpoczęciu badania, próbka jest wystawiona równomiernie na prawie wolne od formaldehydu ogrzane powietrze $(60 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ o względnej wilgotności $(2 \pm 1) \%$. Używając zaworu iglicowego (5.1.5) i przepływomierza (5.1.6), natychmiast ustawić przepływ powietrza przez komorę na wartość $(60 \pm 3) \text{ l/h}$. Powietrze to przez zawór magnetyczny (5.1.10) jest wprowadzane do jednego szeregu par płuczek.

Ponieważ formaldehyd emitowany z badanej próbki powinien być oznaczany w odstępach 1-godzinnych (aż do 4 h od początku próby), kolejną parę płuczek podłącza się co godzinę. Zaleca się automatyczną zmianę płuczek.

Podczas badania, rejestrowane jest nadciśnienie (5.1.12) panujące w komorze badawczej. Nadciśnienie 1 000 Pa do 1 200 Pa powinno być utrzymywane przez cały czas badania.

Zawartość każdej pary płuczek należy przenieść do kolby miarowej 250 ml (patrz 5.2.5). Płuczki i ich połączenia przepłukać dokładnie i przenieść do kolby.

UWAGA: Uważać, aby połączone zawartości płuczek i woda z ich przemywania nie przekraczały 250 ml. Roztwór w kolbie uzupełnić do kreski wodą destylowaną i oznaczyć zawartość formaldehydu, zgodnie z 7.4.

7.4 Oznaczanie zawartości formaldehydu w wodnych roztworach

7.4.1 Postanowienia ogólne

Zawartość formaldehydu w wodnych roztworach, pochodzących z każdego jednogodzinnego pobierania, należy oznaczać fotometrycznie.

7.4.2 Zasada metody

Oznaczenie opiera się na reakcji Hantzsha, w której rozpuszczony w wodzie formaldehyd reaguje z jonami amonowymi i acetyloacetonem, dając w wyniku reakcji diacetylohidrolutynę (DDL). DDL wykazuje maksimum absorpcji przy 412 nm. Reakcja jest charakterystyczną dla formaldehydu.

UWAGA: Można również zastosować inne odpowiednie metody fotometryczne.

7.4.3 Procedura

Za pomocą pipety (5.2.8) pobiera się 10 ml wodnego roztworu (7.3) i dodaje do 10 ml roztworu acetyloacetonu (4.2) i 10 ml roztworu octanu amonu (4.3), i umieszcza się w 50 ml kolbie (5.2.9). Kolbę zamyka się korkiem, wstrząsa i ogrzewa przez 15 min w łaźni wodnej (5.2.3) w 40 °C. Roztwór chłodzi się do temperatury pokojowej chroniąc przed światłem (około 1 h). Za pomocą spektrofotometru (5.2.2) oznacza się absorbancję tego roztworu przy długości fali 412 nm, w stosunku do wody destylowanej. Równolegle należy wykonać próbę ślepą dla wody destylowanej i jej wynik uwzględnić, oznaczając wartość analizy gazowej.

7.4.4 Krzywa wzorcowa

Krzywą wzorcową sporządza się na podstawie mianowanego roztworu formaldehydu, którego stężenie oznacza się miareczkowaniem jodometrycznym. Krzywą wzorcową należy sprawdzać co najmniej raz w tygodniu.

7.4.4.1 Mianowany roztwór formaldehydu

Odczynniki

- mianowany roztwór jodu $c(J_2) = 0,05 \text{ mol/l}$
- mianowany roztwór tiosiarczanu sodu $c(Na_2S_2O_3) = 0,1 \text{ mol/l}$
- mianowany roztwór wodorotlenku sodu $c(NaOH) = 1 \text{ mol/l}$
- mianowany roztwór kwasu siarkowego $c(H_2SO_4) = 1 \text{ mol/l}$
- roztwór skrobi 1 % m/m

Roztwory należy mianować przed użyciem.

Około 1 g roztworu formaldehydu (stężenie 35 % do 40 %) rozcieńcza się w kolbie pomiarowej 1 000 ml (5.2.6) wodą destylowaną i uzupełnia do kreski. Dokładne stężenie formaldehydu w tym roztworze oznacza się następująco. 20 ml mianowanego roztworu formaldehydu miesza się z 25 ml roztworu jodu i 10 ml roztworu wodorotlenku sodu. Po 15 min. pozostawienia roztworu bez dostępu światła dodaje się 15 ml roztworu kwasu siarkowego. Nadmiar jodu odmiareczkowuje się roztworem tiosiarczanu sodu. Na koniec miareczkowania dodaje się kilka kropel roztworu skrobi jako wskaźnika. Równolegle przeprowadza się próbę ślepą z 20 ml wody destylowanej.

Zawartość formaldehydu oblicza się z równania:

$$c(HCHO) = (V_0 - V) \times 15 \times c(Na_2S_2O_3) \times 1000/20 \quad (1)$$

w których: $c(HCHO)$ stężenie formaldehydu, w miligramach na litr,
 $c(Na_2S_2O_3)$ stężenie roztworu tiosiarczanu, w molach na litr
 V objętość roztworu tiosiarczanu zużytego do miareczkowania, w mililitrach
 V_0 objętość roztworu tiosiarczanu zużytego do miareczkowania w próbie ślepej, w mililitrach,

UWAGA: 1 ml 0,1 mol/l roztworu tiosiarczanu odpowiada 1 ml 0,05 mol/l roztworu jodu i 1,5 mg formaldehydu

7.4.4.2 Wzorcowy roztwór formaldehydu

Na podstawie stężenia oznaczonego w 7.4.4.1 obliczyć objętość roztworu, zawierającego 3 µg formaldehydu. Przenieść ten roztwór za pomocą mikrobiurety do kolby pomiarowej 1 000 ml i uzupełnić do kreski wodą destylowaną. 1 ml takiego wzorcowego roztworu zawiera 3 µg formaldehydu.

7.4.4.3 Wyznaczanie krzywej wzorcowej

Odpipetować kolejno: zero, 5, 10, 20, 50 lub^{N3)} 100 ml wzorcowego roztworu formaldehydu (patrz 7.4.4.2) do kolb pomiarowych pojemności 100 ml (5.2.4) i uzupełnić do kreski wodą destylowaną. W 10 ml każdego roztworu oznaczyć fotometrycznie stężenie formaldehydu w ten sam sposób, jak opisano w (7.4.3). Wartości absorbancji przedstawić na wykresie w zależności od stężenia formaldehydu (c) pomiędzy 0 i 0,003 mg/ml na papierze milimetrowym (patrz przykład na rysunku 2). Nachylenie (f) krzywej wyznaczyć graficznie lub obliczyć.

8 Wyrażanie wyników

8.1 Wartość analizy gazowej

Z każdej 1-godzinnej emisji oznacza się i oblicza wartość analizy gazowej G_i , stosując następujące równanie:

$$G_i = \frac{(A_s - A_B) \times f \times V}{F} \quad [\text{mg/m}^2\text{h}] \quad (2)$$

w którym	G_i	zawartość formaldehydu w roztworze pobranym po każdej jednogodzinnej emisji, w miligramach, podzieloną przez niezakrytą powierzchnię wystawioną na ekspozycję
	i	pierwsza, druga, trzecia lub czwarta godzina pomiaru
	A_s	absorbancja roztworu z płuczek
	A_B	absorbancja wody destylowanej
	f	nachylenie krzywej wzorcowej wyznaczonej dla mianowanego roztworu formaldehydu, w miligramach na milimetr mililitr
	F	łączna powierzchnia emitujących (niezabezpieczonych) powierzchni, w metrach kwadratowych
	V	objętość kolby miarowej, w mililitrach

8.2. Obliczanie wyników

Regułą jest, że zawartość formaldehydu zaabsorbowanego w wodzie podczas pierwszej godziny jest mniejsza niż zawartość po drugiej godzinie, gdyż temperatura badanej próbki nie od razu osiąga w pierwszej godzinie wartość 60 °C. W takim przypadku wartość analizy gazowej wylicza się z sumy zawartości uzyskanej po 2 do 4 godzinie w stosunku do powierzchni badanej próbki (F). Jeżeli maksymalna zawartość formaldehydu występuje już po pierwszej godzinie emisji, do obliczeń przyjmuje się sumę wszystkich czterech godzinnych próbek.

Stosownie do tego, średnią wartość analizy gazowej G_m badanej próbki oblicza się zgodnie z odpowiednim równaniem:

$$G_m = \frac{G_2 + G_3 + G_4}{3} \quad \text{lub} \quad G_m = \frac{G_1 + G_2 + G_3 + G_4}{4}$$

w którym:

G_m średnia wartość analizy gazowej badanej próbki, w miligramach formaldehydu na metr kwadratowy i na godzinę

Wartość analizy gazowej płyty oblicza się z wartości G_m badanych próbek.

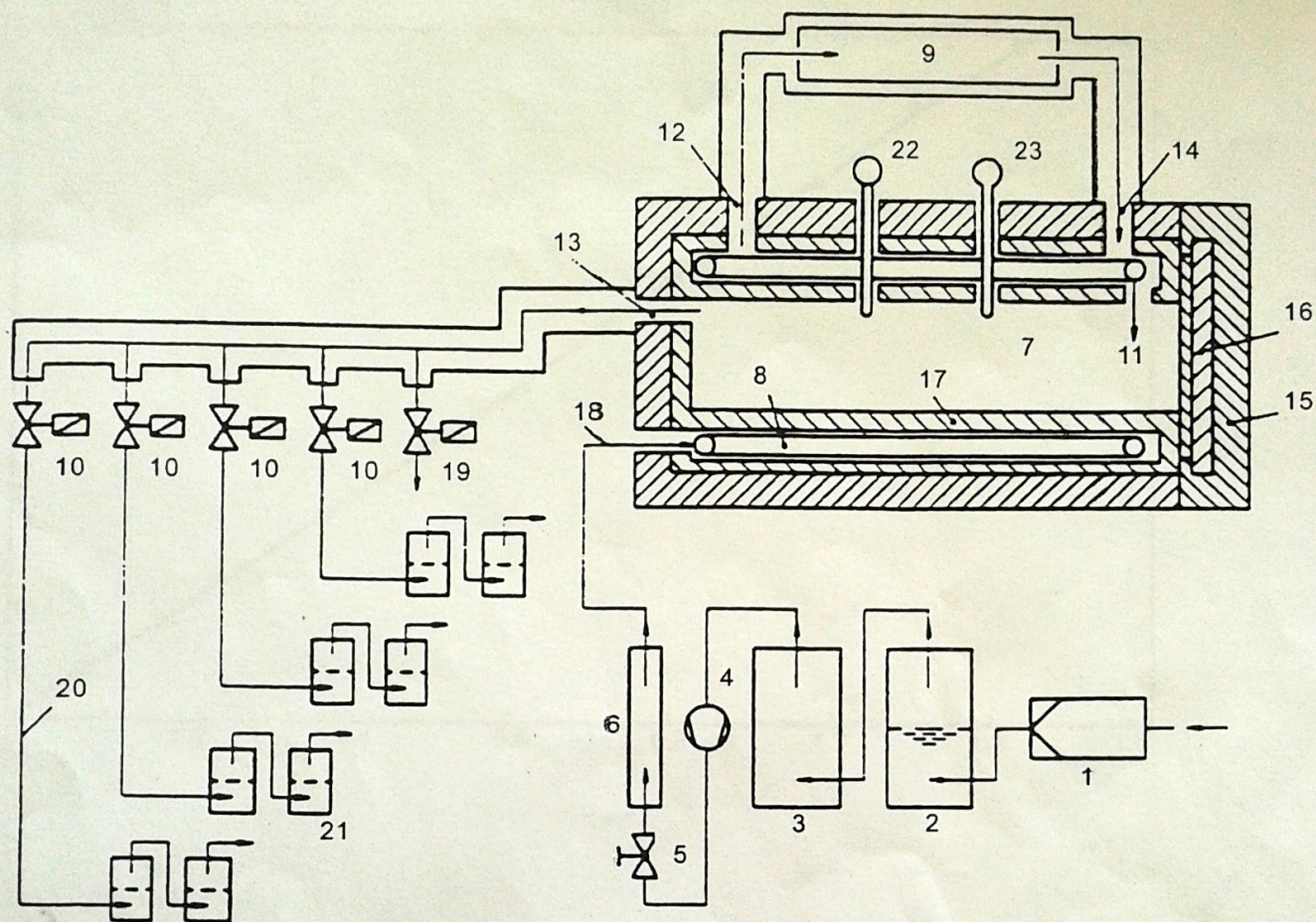
8.3 Wilgotność

Patrz EN 322

9 Sprawozdanie z badań

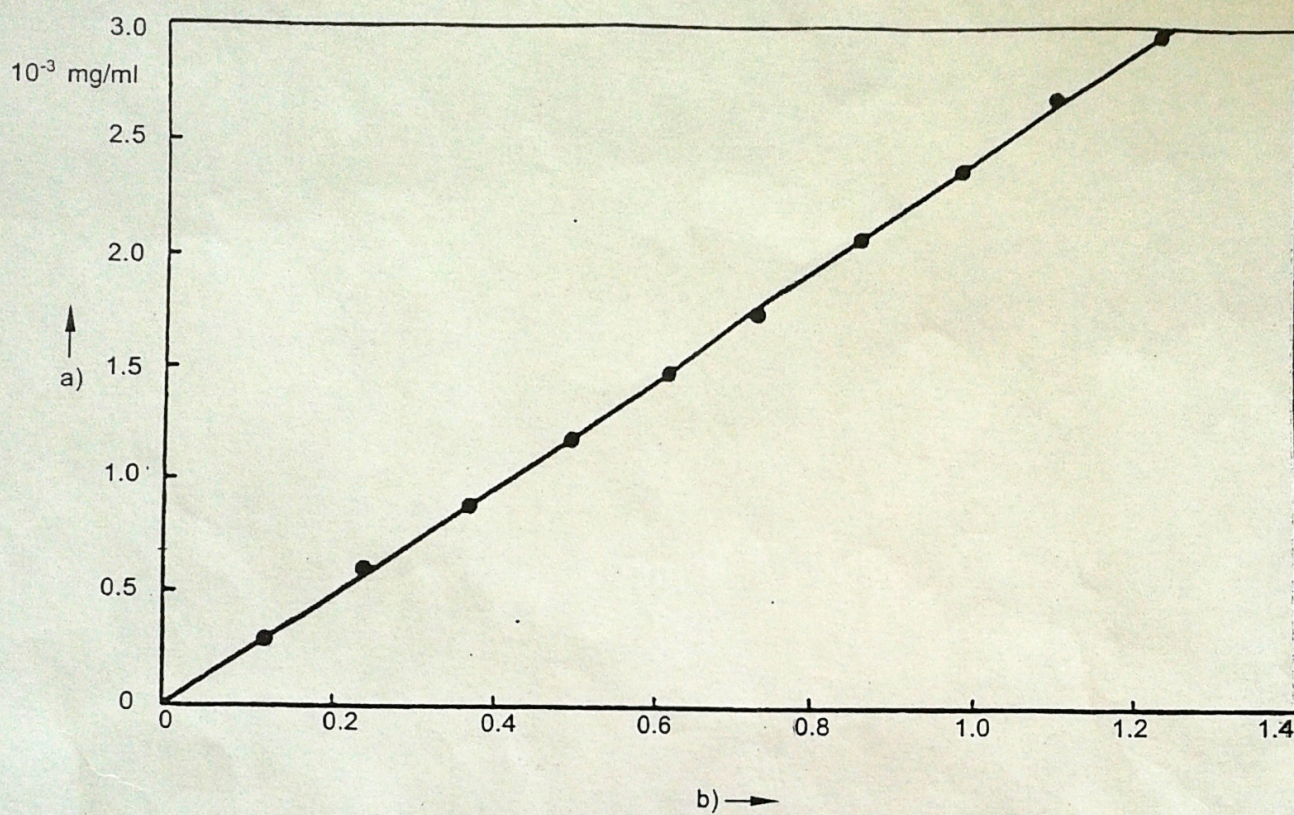
Sprawozdanie z badań powinno być zgodne z EN 326-1 i należy w nim podać dodatkowo:

- a) Jeśli to możliwe i znane, miejsce (np. sufit, podłoga, ściana) i stan (np. wilgotność, wykończenie powierzchni i/lub jakość powierzchni, zamocowanie) płyty w czasie pobierania próbek do badań.
- b) Wilgotność płyty w czasie badania (patrz EN 322)
- c) Wartość analizy gazowej płyty oraz pojedyncze wartości G_m w miligramach formaldehydu na metr kwadratowy na godzinę.



- | | | | |
|----|----------------------------------|----|---|
| 1 | Filtr powietrza | 13 | Wylot powietrza |
| 2 | Płuczka | 14 | Medium grzewcze (wlot) |
| 3 | Eksykator | 15 | Izolacja |
| 4 | Pompa powietrzna | 16 | Drzwi komory badawczej |
| 5 | Zawór iglicowy | 17 | Podwójna obudowa |
| 6 | Przepływomierz | 18 | Wlot powietrza (nagrzewnica) |
| 7 | Komora badawcza | 19 | Zawór magnetyczny do przedmu-
chiwania |
| 8 | Wężownica grzejna | 20 | Wężyk łączący |
| 9 | Termostat | 21 | Zestawy płuczek |
| 10 | Zawory magnetyczne | 22 | Wskaźnik ciśnienia |
| 11 | Wlot powietrza (komora badawcza) | 23 | Wskaźnik temperatury |
| 12 | Medium grzejne (wylot) | | |

Rysunek 1: Aparatura do metody analizy gazowej



$$c = f \times (A_S - A_B)$$

- a) Stężenie rozcieńczonego roztworu wzorcowego (c)
- b) Absorbancja ($A_S - A_B$)

Rysunek 2: Przykład krzywej wzorcowej dla formaldehydu oznaczonego metodą acetyloacetonową (długość kuwety 50 mm)