

TADEUSZ WYTWER

## Ujawnianie głębokości wnikania do drewna środków ochrony zawierających związki boru i związki miedzi

Выявление глубины проникновения защитных средств в древесину

Disclosing the depth of the penetration of protective means into wood

Solne środki ochrony drewna stanowią z reguły kompozycję kilku nieorganicznych związków chemicznych. Głównymi składnikami niektórych obecnie produkowanych impregnatów są związki boru i związki miedzi. Związki boru — kwas ortoborowy i czteroboran sodowy (boraks) charakteryzują się wysoką toksycznością w stosunku do mikroorganizmów i owadów — technicznych szkodników drewna oraz stosunkowo małą toksycznością wobec ludzi i zwierząt. Wchodzą one w skład znanych preparatów jak sole Bolidena, Wolmanit, Synpregnit i inne. W Polsce opatentowano preparat zawierający również kwas ortoborowy (15), o nazwie handlowej Soltox „R-12”. Związki miedzi — siarczan miedziowy i organiczne związki miedzi — naftenian miedziowy i pięciochlorofenolan miedziowy stanowiły i obecnie stanowią istotne składniki środków ochrony drewna. Głównie jednak siarczan miedziowy, podobnie jak związki boru, wchodzi w skład znanych, wymienionych wyżej preparatów. W badaniach laboratoryjnych i przy ocenie jakości impregnacji ważnym zabiegiem jest oznaczanie głębokości wnikań badanego środka do drewna. Cel ten możemy osiągnąć posługując się odpowiednimi wskaźnikami ujawniającymi, w reakcjach barwnych, obecność w drewnie określonego składnika środka ochrony.

W literaturze przedmiotowej opisane są różne metody jakościowego oznaczania środków ochrony drewna. Theden i Kottlors (18) opisali metody służące do ujawniania w drewnie boru i miedzi. Mc Mullen (11), Wilson (19), Becker (3), Theden i Kottlors (18), Kerner (10) stosowali kurkuminę do jakościowego oznaczania boru. Również głębokość wnikań do drewna środków ochrony zawierających związki boru oznaczano alkoholem poliwinylowym (6) i fioletem pirokatechinowym (20). Miedź ujawniano w drewnie kilkoma wskaźnikami. Broese van Groenon i in. (5), Theden i Kottlors (18) stosowali dwufenylokarbazyd. Wskaźnik ten jest polecany przez nor-

my w kilku krajach (1, 4, 8, 9, 13). Obecność miedzi w drewnie można również ujawniać dwutioamidem kwasu szczawiowego (17), żelazocyjankiem potasowym (14, 16, 18) chromazurolem S (2).

W przeprowadzonych badaniach ujawnianie boru w drewnie wykazywano wskaźnikiem kurkuminowym (7), ujawnianie miedzi w drewnie — wskaźnikiem dwufenylokarbazydowym. Celem badań było sprawdzenie przydatności tych wskaźników do celów praktycznych.

## 1. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

**Drewno.** Użyte w badaniach próbki wykonane były ze zdrowego, białego drewna sosnowego, o wymiarach  $50 \times 20 \times 50$  mm i dwóch stopniach wilgotności — 12 i 28% (14).

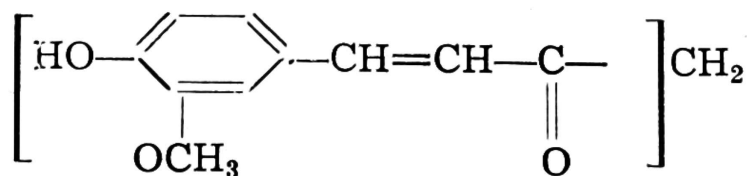
**Środki ochrony.** W badaniach nad ujawnianiem boru w drewnie zastosowano kwas ortoborowy, preparat „R-12” (Soltox R-12) i Wolmanit CB. Preparat „R-12” i Wolmanit CB zawierają kwas ortoborowy.

Nasywanie próbek drewna przeprowadzono metodą 2-krotnego smarowania. W badaniach nad ujawnianiem miedzi w drewnie próbki drewna nasycano siarczanem miedziowym, preparatem „R-12” i Wolmanitem CB. Preparaty „R-12” i Wolmanit CB zawierają również siarczan miedziowy. Do nasycania próbek drewna stosowano roztwory wodne wymienionych preparatów i związków chemicznych o stężeniu 5%. Badania przeprowadzono zgodnie z obowiązującą normą PN-75/C-04901 (14). Szczególną uwagę zwrócono na kontrastowość reakcji barwnych i trwałość zabarwienia w czasie.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### a. Jakościowe oznaczanie boru wskaźnikiem kurkuminowym

Kurkumina jest substancją naturalną, wyodrębnioną ekstrakcyjnie z korzenia kurkuminy (*Rhizoma curcumae*). Odczynnik nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się z żółtym zabarwieniem w metanolu, etanolu, acetonie oraz w lodowatym kwasie octowym (12). Kurkuminie przypisuje się następujący wzór (18):



W kwaśnym środowisku kurkumina tworzy z borem fioletowoczerwony kompleks zwany rozocyjaniną. Obecność kwasu salicylowego przyspiesza przemianę kurkuminy w rozocyjaninę. Dobre wyniki ujawniania boru uzyskuje się w drewnie suchym (8 do 10%). W miarę wzrostu stopnia wilgotności drewna zmniejsza się intensywność czerwonego zabarwienia i czułość metody.

**Odczynniki:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$  czda — kurkumina (prod. Fluka AG, Buchs SG, Szwajc.);  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$  czda — kwas salicylowy;  $\text{HCl}$  czda stężony;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  czda.

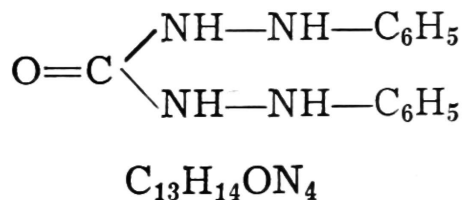
**Roztwory:** 1) Roztwór kurkuminy. 0,12 g kurkuminy rozpuszczono w 50 ml  $C_2H_5OH$  o temperaturze około  $40^\circ C$  i po ochłodzeniu uzupełniono alkoholem etylowym roztwór w kolbie do objętości 100 ml. 2) Roztwór kwasu salicylowego. 6 g kwasu salicylowego rozpuszczono w 30 ml  $HCl$  stężonego i rozcieńczono roztwór w kolbie  $C_2H_5OH$  do objętości 100 ml.

**Wykonanie:** Przygotowane próbki drewna do oznaczeń włożono do suszarki o temp.  $60^\circ C$  na okres 15 minut. Po wyjęciu próbek z suszarki i ochłodzeniu drewna (do temperatury otoczenia) przekroje poprzeczne próbek posmarowano roztworem nr 1. Po kilku minutach opryskano roztworem nr 2. Reakcja odbarwienia drewna zawierającego bor z koloru żółtego na kolor czerwony nastąpiła po około 20 minutach. Ujawnienie obecności boru w drewnie suchym następuje przy zawartości 0,35 do  $0,70 \text{ kg B/m}^3$  (18).

W przeprowadzonych badaniach nasycone próbki drewna o wilgotności 28%, po przecięciu, sezonowo przez okres 7 dni (do wilgotności drewna około 12%). Następnie ujawniano głębokość wnikania boru na poprzecznych przekrojach próbki (14).

#### b. Jakościowe oznaczanie miedzi wskaźnikiem dwufenylokarbazydowym

Dwufenylokarbazyd jest białą, krystaliczną substancją, trudno rozpuszczającą się w wodzie. Lepiej rozpuszcza się ten odczynnik w acetonie, etanolu, octanie etylu oraz w lodowatym kwasie octowym. Roztwory w rozpuszczalnikach organicznych są trwalsze niż roztwory zawierające wodę. Dwufenylokarbazyd ma następujący wzór:



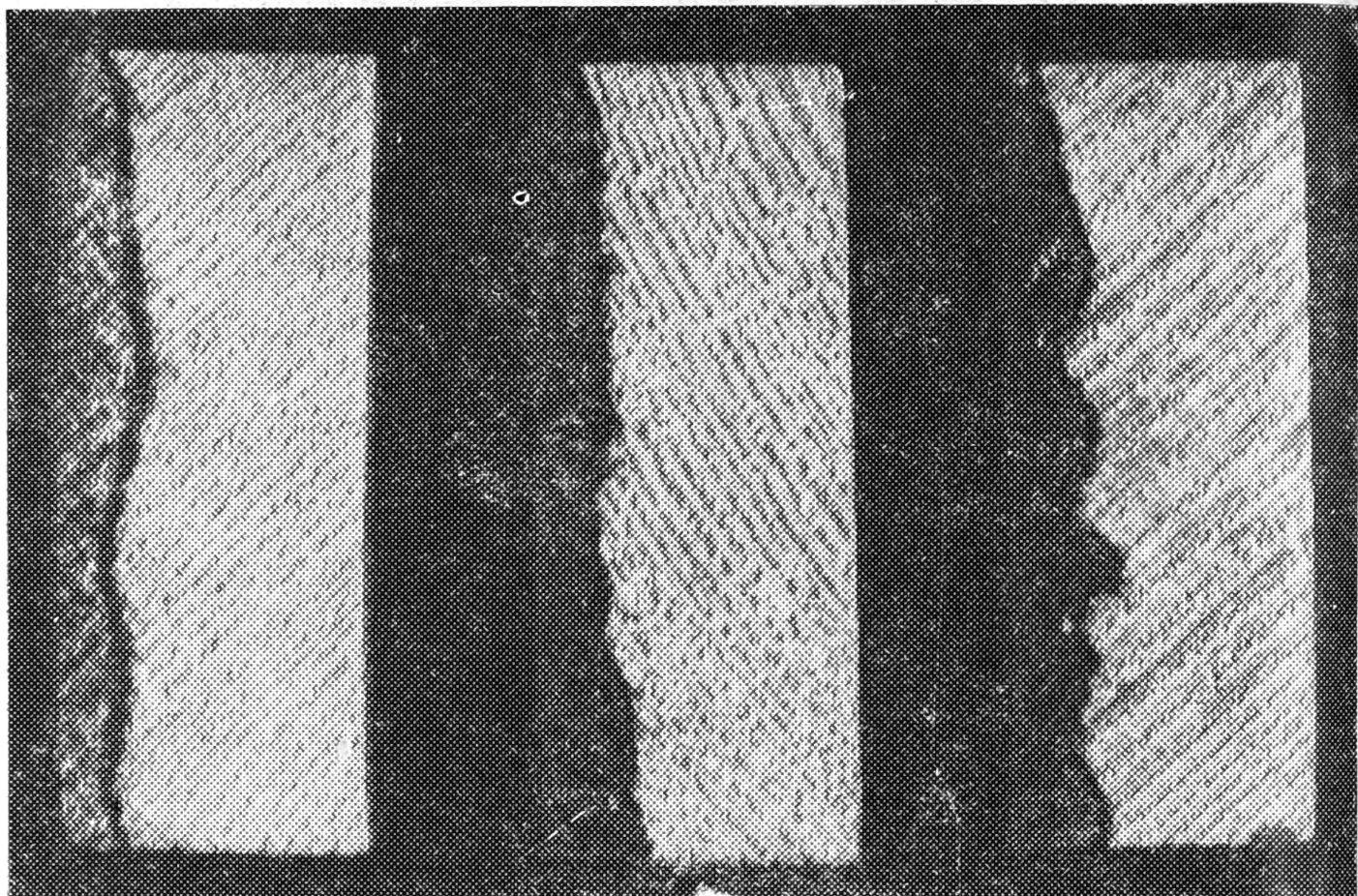
Tworzy on z wieloma dwuwartościowymi kationami wewnętrzne związki kompleksowe barwy purpurowej. W roztworze alkoholu izopropylowego dwufenylokarbazyd tworzy z miedzią związki kompleksowe barwy fioletowej. Jest to reakcja bardzo czuła. Już w czasie nanoszenia wskaźnika na drewno strefa drewna zawierająca miedź barwi się na kolor fioletowy.

**Odczynniki:**  $C_{13}H_{14}ON_4$  — dwufenylokarbazyd;  $(CH_3)_2CHOH$  — alkohol izopropylowy.

**Wskaźnik:** 0,5% roztwór dwufenylokarbazydu. Rozpuszczono 0,5 g  $C_{13}H_{14}ON_4$  w 50 ml alkoholu izopropylowego i uzupełniono wodą destylowaną do objętości 100 ml.

**Wykonanie:** Próbki przygotowane do oznaczeń głębokości wnikania umieszczono w suszarce o temp.  $60^\circ C$  na okres 10 minut. Po wyjęciu z suszarki przekroje poprzeczne próbki posmarowano dokładnie (można opryskać) substancją wskaźnikową. Po wystąpieniu reakcji barwnej głębokość wniknięcia miedzi obrysowano ołówkiem. Czułość metody wynosi około  $0,2 \text{ kg Cu/m}^3$  drewna (18). Na ryc. przedstawiono głębokość wnikania miedzi w próbkach drewna o wilgotności 28%, nasyconych siarczanem miedziowym, preparatem „R-12” i Wolmanitem CB. Głębokość wnikania miedzi w próbkach drewna o wilgotności 28% ujawniono po ich sezonowaniu (jak dla boru).





a

b

c

Ujawniona obecność miedzi w drewnie nasyconym: a — siarczanem miedziowym, b — preparatem „R-12”, c — Wolmanitem CB

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przeprowadzone badania nad wskaźnikiem kurkuminowym i wskaźnikiem dwufenylokarbazydowym, stosowanymi do ujawniania obecności w drewnie środków ochrony zawierających związki boru i związki miedzi, potwierdziły ich przydatność do celów praktycznych.

Wskaźnik kurkuminowy, po naniesieniu na drewno nasycone związkami boru, ulegał przebarwieniu na kolor czerwony. Zabarwienie miało charakter trwały w drewnie nasyconym kwasem ortoborowym. Natomiast w drewnie nasyconym preparatem „R-12” i Wolmanitem CB czerwone zabarwienie strefy nasyconej drewna ulegało rozjaśnieniu po upływie około 30 minut od momentu wystąpienia reakcji barwnej.

Kwas salicylowy należy nanosić na przekrój poprzeczny próbki metodą opryskiwania, ponieważ zastosowanie w tym przypadku metody smarowania może prowadzić do zmiany granicy przebarwienia.

Na podstawie uzyskanych wyników i danych literaturowych wskaźnik kurkuminowy należy uznać za dobry wskaźnik ujawniania w drewnie środków ochrony zawierających związki boru.

Wskaźnik dwufenylokarbazydowy, po naniesieniu na drewno nasycone związkami miedzi, ulegał przebarwieniu na kolor fioletowy lub fioletowoczerwony już w czasie nanoszenia, przyczym granica reakcji barwnej była ostro zarysowana. W drewnie nasyconym siarczanem miedziowym przebarwienie na kolor fioletowy miało charakter trwały. Zabarwienie strefy nasyconej drewna preparatem „R-12” i Wolmanitem CB ule-

gało rozjaśnieniu po upływie około 2 godzin od momentu wystąpienia reakcji barwnej. Wskaźnik dwufenylokarbazydowy charakteryzuje się wyjątkowo wyraźną reakcją barwną. Jest on polecany w wielu krajach do jakościowego oznaczania miedzi w drewnie nasyconym środkami ochrony. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły jego przydatność do tego celu

#### LITERATURA

1. A.W.P.A.: Standard methods for determining penetration of salt preservatives M-49.
2. A.W.P.A.: Report of Committee P-5. Methods for chemical analysis of preservatives. Proc. Amer. Wood Pres. Assoc. 1958, vol. 54.
3. Becker G.: Beitrag zur Kenntnis der Wirksamkeit von Borverbindungen der Holzschutzmittel gegen Insekten und Pilze. Holz als Roh- u. Werkst. 1959 Jg. 17 H. 12.
4. B.S. 4072: Specification for Wood preservation by means of Water borne, copper (chrome), arsenic compositions. 1966.
5. Broese van Groenou H., Rischen H. W. L., Berge J.: Wood preservation during the last 50 years. Leiden: 1951.
6. Cockroft R.: A new method for detecting the presence and depth of boron in treated timber. Holzforschung 1960 Bd. 14 H. 4.
7. Forest Product Research Laboratory. Preservation of building timbers of boron diffusion treatment. 1969 Techn. Note 41.
8. GOST 16713-71: Antiseptiki dla drevesiny. Metody ispytaniya na ustojčivost k vymyvanju.
9. Indian Standards Institution: Code of practice for preservation of timber (tentative) I.S. 401. Appendix C. Methods for the determination of penetration of preservatives. 1954.
10. Kerner G.: Farbreaktion zum Nachweis und zur Eindringtiefenbestimmung von Schutzmitteln im Holz. Holzindustria 1969 H. 9.
11. Mc Mullen M. J.: The detection of boron in treated timber by direct spot test. Analyst 1953 No. 78.
12. Marczenko Z.: Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków. Warszawa: WNT 1968.
13. New Zeland Standards Institute: Code of practice for timber preservation. Appendix XII. Spot tests for determining the presence and penetration of preservatives. 1953.
14. PN-75/C-04901: Środki ochrony drewna. Oznaczenie głębokości wnikania.
15. P-105404/75: Kompleksowy środek ochrony drewna i materiałów lignocelulozowych.
16. Sandermann W.: Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des Holzes. Leipzig 1956.
17. Schulze B., Theden G.: Über das Eindringvermögen von Holzschutzmittel und dessen Prüfung. II. Ausarbeitung von Verfahren für die Bestimmung des Eindringvermögens von Schutz- oder Schädlingsbekämpfungsmitteln in Holz. Wiss. Abh. dt. Materialprüfungsanst. 1950 H. 7.
18. Theden G., Kottlors Ch.: Verfahren zum Sichtbarmachen von Schutzmitteln im Holz. Mitt. Deutsch. Ges. Holzforsch. 1956 Bd. 52.

19. Wilson W. J.: The determination of boron in treated wood. *Analyt. Chim. Acta* 1958 Vol. 19.
20. Wilson W. J.: The detection of preservatives in wood with pyrocatechol violet. *Analyt. Chim. Acta* 1959 Vol. 21.

Praca wpłynęła do Komitetu Redakcyjnego 19 listopada 1980 r.

### Краткое содержание

Проведены исследования, целью которых было выявление присутствия в древесине солевых защитных средств, содержащих соединения бора и меди. Для выявления соединений бора применялся куркуминный показатель, а для выявления соединений меди — дифенолокарбазидный показатель. На основании полученных результатов можно считать, что показатели примененные в проведенных исследованиях полностью пригодны для практических целей.

### Summary

Studies were carried out on the disclosing of the presence of salt protective means containing boron and copper compounds in wood. Curcumin index has been used for revealing of boron compounds, while biphenylcarbamyil index — for copper compounds. Results obtained in the research carried out evidenced that the indices applied were entirely useful in practical application.