

УДК 613.541.6.691.615.009

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА ПРИ ГИГИЕНИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ТОКСИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Басалаева Л.В., Пресняк И.С., Покора Л.И.
Украинский НИИ медицины транспорта, г. Одесса*

В последние годы особое внимание привлечено к проблеме безопасности продуктов горения полимерных материалов. Наиболее широко в различных отраслях промышленности, на транспорте и в строительстве используется поливинилхлорид (ПВХ), применение которого неуклонно возрастает благодаря сравнительно более низкой горючести по сравнению с другими полимерами. Особенно высока весовая и поверхностная насыщенность ПВХ в жилых, общественных зданиях, на транспортных объектах, т.е. именно на тех объектах, где существует высокий риск возникновения пожаров и затруднена эвакуация людей [1].

Изучение состава продуктов горения ПВХ довольно трудная задача, т.к. при высокотемпературном воздействии, кроме механических нарушений, происходит изменение физико-химических свойств, а также химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе, химические реакции превращения и окисления газообразных продуктов [2].

В этом плане необходимо учитывать тот факт, что происходящие при повышении температуры среды явления укладываются в три основных взаимосвязанных между собой процесса: пиролиз, термоокислительная деструкция и пламенное горение [3].

В качестве продуктов окисления можно назвать окись и двуокись углерода, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, углеводороды алифатические и ароматические, хлористый водород, галогеноводороды, фосген, дым как дис-

персная система конденсированных и сорбированных продуктов горения [4].

Как показали ранее проведенные авторами исследования, число компонентов газопароаэрозольной смеси при горении ПВХ измеряется десятками наименований, среди которых присутствуют химические вещества I и II классов опасности [5].

Одним из наиболее гигиенически значимых компонентов, мигрирующих в воздушную среду при высокотемпературном воздействии на материалы из ПВХ, а также материалов с хлорсодержащими добавками является хлористый водород (6).

Хлористый водород (хлороводород, HCl) при обычных условиях – бесцветный газ с резким запахом, плотность по воздуху 1,218. Хорошо растворяется в воде. При поглощении влаги образует туман, представляющий собой мельчайшие капельки соляной кислоты. Раствор HCl в воде – соляная кислота – бесцветная жидкость с резким запахом [7].

Хлороводород обладает сильным раздражающим действием, которое проявляется задолго до образования опасных концентраций. Местное действие HCl сопровождается спазмами дыхательных путей, воспалительным отеком и нарушением вследствие этого функции внешнего дыхания. В условиях пожара хлороводород снижает способность человека к ориентации: соприкоснувшись в глазным яблоком, он превращается в соляную кислоту, что вызывает обильное выделение слез и резкую боль в глазах. Все это способствует возникновению паники и

затрудняет проведение спасательных работ. Уровень обнаружения HCl по запаху очень низок – 0,77 ppmV, что является дополнительным предупреждающим фактором для начала эвакуации людей, находящихся в зоне возгорания. Большие концентрации HCl обуславливают развитие химических ожогов слизистых оболочек, кожных покровов и отека легких. Опасность отравления хлороводородом в условиях реальных пожаров подтверждена в ряде работ [8, 9].

Выделение HCl начинается уже при сравнительно низких температурах (200-250°C). С повышением температуры скорость процесса возрастает. Известно, что теоретический выход HCl при термическом разложении ПВХ может составлять до 58% от массы полимера, таким образом HCl является одним из ведущих токсических факторов при горении ПВХ [10].

В соответствии с международными стандартами и методическими документами хлористый водород является рекомендуемым компонентом при исследованиях токсичности продуктов горения хлорсодержащих полимеров [11,12].

Расширение ассортимента полимерных материалов на основе ПВХ, реальная опасность отравления людей продуктами горения требуют совершенствования и адаптации методов контроля за содержанием HCl в воздухе при горении.

Учитывая вышеизложенное, целью настоящего исследования явилось совершенствование методических подходов к определению хлористого водорода и адаптация существующих методов к условиям проведения маломасштабного лабораторного эксперимента по оценке токсичности продуктов горения полимерных материалов.

Объектами исследований были выбраны наиболее типичные образцы ПВХ материалов: образцы кабельной продукции, другие изделия на основе ПВХ, пластикаты ПВХ отечественного и импортного производства, а также в

сравнительном плане материалы на других полимерных основах с хлорсодержащими добавками.

Количественное определение хлористого водорода является сложной задачей вследствие того, что он может поглощаться конденсированными парами воды, сорбироваться стенками экспериментальной установки, частицами дыма и смолистого остатка [13]. Поэтому для получения реальных значений определяемого компонента целесообразно использовать несколько аналитических методов и способов сжигания материала.

Горение материалов осуществляли на экспериментальной установке, соответствующей требованиям международных стандартов [11] и разработанных нами методических указаний [12] с использованием трубчатой печи, а также на печке-пиролизере, адаптированной нами для изучения продуктов термоокислительной деструкции материалов [14]. В процессе исследований использовались проверенные средства измерения.

Для определения HCl при санитарно-химических исследованиях воздуха используются известные методики [15, 16]. Сущность первой состоит в реакции ионов хлора реактивом, содержащим роданид ртути и трехвалентное железо, и измерении оптической плотности окрашенных растворов. Метод был адаптирован нами для определения HCl при горении и рекомендован для диапазона измеряемой массы HCl от 0,001 до 0,03 мг/г [12]. Показано, что допустимо разведение проб в 100 раз при массовом выходе HCl выше 0,03 мг/г. Границы относительной ошибки измерения массовой концентрации HCl при доверительной вероятности $P=0,95$ не превышают 6,0% по всему диапазону измеряемых величин. Суммарная ошибка измерения не превышает 25%.

Нефелометрический метод определения HCl в воздухе состоит в измерении интенсивности помутнения раствора

хлористого водорода при добавлении нитрата серебра в раствор,, содержащий хлорид- ионы в кислой среде. Чувствительность определения по этому методу составляет от 2 до 20 мкг в анализируемом объеме. Метод был адаптирован применительно к условиям горения в модельном эксперименте. Исследованы разбавления анализируемого объема пробы в зависимости от массового выхода концентрации HCl (табл. 1).

Таким образом, метод пригоден для испытаний материалов, которые при горении выделяют HCl в количестве меньшем, чем 4,0 мг/г. К ним, в основном, относятся полимеры, в состав которых входят хлорсодержащие добавки.

Результаты определения HCl в таких материалах представлены в табл. 2.

Как видно из данных таблицы 2, нефелометрический метод позволяет определять хлористый водород при горении материалов, содержащих незначительные количества HCl.

Методика, представленная ДСТУ ІЕС 60754-1:2002 [18] рекомендует титриметрический метод определения HCl при горении материалов электрических кабелей на установке с применением трубчатой электропечи (установка №1). Метод основан на реакциях образования хлорида серебра с дальнейшим титрованием избытка катиона серебра тиоцианатом аммония в присутствии индикато-

Таблица 1

Массовый выход хлористого водорода в зависимости от разбавления проб

Массовый выход хлористого водорода, мг/г	Разбавление поглотительного раствора
от 0,004 до 0,040	Без разбавления
от 0,02 до 0,20	У 5 раз
от 0,16 до 1,6	У 40 раз
от 0,4 до 4,0	У 100 раз

Таблица 2

Результаты определения массового выхода хлористого водорода при горении материалов с хлорсодержащими добавками (750⁰С)

Наименования исследованных материалов	Средние значения при n=5, мг/г	Доверительная граница случайной погрешности измерений при P=0,95	Сходимость определения, %
Полиэфирный стеклопластик PWS для облицовки стен и потолка	0,123	0,003	4,4
Полиэфирный стеклопластик PWS для изготовления спинок кресел	0,572	0,023	6,6
Материал обивочный для кресел Qualiti VIGOR	3,138	0,150	8,3
Пенополиуретан Elastoflex W5663 для изготовления сидений и спинок кресел	2,280	0,100	7,9
Плиты фанерные, облицованные пластиком «Unilam»	1,040	0,090	9,1

Таблица 3

Сравнительные исследования по определению HCl на установках №1 и №2
(по ДСТУ ІЕС 60754-1:2002)

Наименование исследованных материалов	Количество хлорида водорода, мг/г		Воспроизводимость, %
	Установка №1	Установка №2	
Линолеум «Mipolam Flair 490»	102,4 ± 5,3	104,7 ± 5,4	2,2
Линолеум «Grabiol Stop color 20»	99,8 ± 3,8	101,8 ± 5,5	1,9
Вагонка	58,9 ± 6,7	57,3 ± 5,2	2,7
Труба гибкая гофрированная электроизоляционная	199,4 ± 8,3	197,7 ± 7,4	0,8
Профиль оконный	267,9 ± 10,9	264,1 ± 11,2	1,4
Пластикат ПВХ для оболочек кабелей марки 0-40	87,5 ± 6,9	84,7 ± 5,6	3,8
Пластикат ПВХ пониженной горючести марки НГП 30-32	232,5 ± 17,7	229,8 ± 15,8	1,2
Провод NO7V	55,3 ± 6,4	52,7 ± 7,3	4,8
Пластикат Danvil CSA-LS	143,20 ± 11,8	141,8 ± 13,9	1,1
Пластикат Danvil CIA 7426	237,7 ± 7,9	236,9 ± 14,5	0,3
Кабель (оболочка)	73,4 ± 8,3	74,6 ± 6,9	1,6
Кабель (изоляция провода)	53,7 ± 9,7	55,1 ± 6,5	2,5

ра сульфата железа-аммония. В соответствии с этим методом исследовались следующие материалы из ПВХ: пластики, оболочки, изоляции, наполнители кабелей. Метод был адаптирован нами также для определения HCl и в других изделиях на основе ПВХ: проводах, линолеумах, оконных и облицовочных профилях, трубах, коробах, гофрированных листах.

Кроме установки №1, для определения HCl для всех выше упомянутых материалов была приспособлена установка №2, представляющая горизонтально расположенную электропечь, внутри которой находится кварцевая трубка длиной 35 см и внутренним диаметром 2,5 см. Печь снабжена блоком автоматической регулировки температуры, которую можно изменять в пределах 100 – 1000°C, погрешность составляет ±5°C. Горение проводили при следующих температурах печи: 450 и 700°C. Время горения устанавливали экспериментально - от 10 до 30 мин. Навески образцов материалов - от 0,04 до 0,08 г помещали в кварцевую кювету длиной 3,0 см и высотой 0,5 см. Данная установ-

ка обеспечивает ламинарный поток воздуха с постоянной заданной скоростью, легкую очистку внутренней кварцевой поверхности от загрязнения продуктами горения, проведение процесса горения в динамическом режиме путем подачи воздуха или азота (в случае пиролиза). Это позволяет получать различные условия термического разложения материалов.

Как показали исследования, применение установки № 2, приспособленной нами для определения HCl в условиях горения, дает воспроизводимые результаты (табл. 3).

При исследовании по предложенной методике вышеуказанной выборки материалов получены результаты сопоставимые с данными сравнительных исследований по традиционным методам.

Выводы

1. Как показали ранее проведенные авторами исследования, число компонентов газопароаэрозольной смеси при горении ПВХ измеряется десятками наименований, среди которых

присутствуют химические вещества I и II классов опасности.

2. Одним из наиболее гигиенически значимых компонентов, мигрирующих в воздушную среду при высокотемпературном воздействии на материалы из ПВХ, является хлористый водород.
3. В работе применен комплексный подход к определению хлористого водорода в продуктах горения: были адаптированы методы фотометрии, нефелометрии и титриметрии.
4. Показано, что для материалов с содержанием хлористого водорода менее 4 мг/г применимы традиционные методы, а для материалов с содержанием HCl - метод титриметрии по ДСТУ ІЕС 60754-1:2002
5. Использование авторами установки, адаптированной для определения HCl в продуктах горения дало воспроизводимые результаты ($D > 4,0$).
6. Примененный комплексный методический подход, состоящий в использовании нескольких методик, позволит осуществлять контроль за содержанием HCl в продуктах горения ПВХ и полимерных материалов с хлорсодержащими добавками.

Литература

1. Шафран Л.М. Токсикология горения: основные задачи и перспективы развития //Актуальные проблемы транспортной медицины. №4.-2006.- С.23-32
2. Кромптон Т. Анализ пластиков: Пер. с англ.-М.: «Мир», 1988.- 679 с.
3. Алексеева К.В. Пиролитическая газовая хроматография. М.: «Химия», 1985.-256 с.
4. Шафран Л.М., Тимошина Д.П., Харченко І.О., Леонова Д.І. Токсичність продуктів горіння як основний чинник небезпеки для людини під час пожеж та інших надзвичайних ситуацій // Безпека життєдіяльності, 2005. - № 6. - С. 21-26
5. Харченко І.А., Тимошина Д.П., Леонова Д.І., Селиваненко Н.Г., Лобуренко А.П. Проблема токсичности продуктов горения полимеров в обеспечении безопасности людей при пожарах // Ж. Довкілля і здоров'я, 2005. - № 2. - С. 6-12.
6. Леонова Д.І., Копа М.Р., Селиваненко Н.Г. Идентификация компонентов продуктов горения поливинилхлоридных материалов//Актуальные проблемы транспортной медицины. №4.-2006.- С.65-73.
7. Химическая энциклопедия: В 5 т., т.4/ Редкол.: Зефиоров Н.С. и др.-М.: Большая Российская энцикл., 1995.- 639 с.
8. Иличкин В.С., Фукалова А.А. Токсичность продуктов горения полимерных материалов/ Обзорная информация. - М.: ГИЦ, 1987. - 68 с.
9. Довженко І.Г. Пластикаты с низкой пожарной опасностью типа ПП (торговое наз-вание «LOWSGRAN» // Актуальные проблемы транспортной медицины. №4.-2006.- С.66-71.
10. Токсичность продуктов горения полимерных материалов. Принципы и методы определения. Санкт-Петербург: «Химия».-1993.-136 с.
11. ISO 13344:1996 (E). Determination of the lethal toxic potency of fire effluents. - Geneva: ISO, 1996. - 12 p.
12. Визначення та гігієнічна оцінка показників токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів. Методичні вказівки МВ 8.8.2.4-127-2006. Видання офіційне/ Ред.: Л.М. Шафран, Д.П. Тимошина, І.О. Харченко, Одеса, 2006 .- 128 с.
13. Басалаева Л.В., Копа М.Р., Покура Л.И., Пресняк И.С. Гигиеническое значение адсорбции токсических веществ на поверхности сажи и дыма при горении полимерных материалов//Актуальные проблемы транс-

- портной медицины. №4.-2006. - С.52-57
14. Басалаева Л.В., Копя М.Р., Леонова Д.И., Шафран Л.М. Применение метода пиролитической газовой хроматографии для эколого-гигиенических исследований полимерных материалов на основе поливинилхлорида // Гигиена населенных мест. –Киев,-2005. –Вып. 4.- С. 201-206.
 15. Методические указания на определение вредных веществ в воздухе. М., ЦРИА «Морфлот», 1981.- 252 с.
 16. Соловьева Т.В., Хрусталева В.А. Руководство по методам определения вредных веществ в атмосферном воздухе. М.: «Медицина», 1974,-300 с.
 17. ДСТУ ІЕС 60754-1:2002 «Испытания на газы, выделяющиеся при горении материалов кабелей. 1. Определение количества галогеноводородов».

Резюме

ВДОСКОНАЛЮВАННЯ МЕТОДИЧНИХ ПІДХОДІВ ДО ВИЗНАЧЕННЯ ХЛОРИДУ ВОДНЯ ПІД ЧАС ГІГІЄНИЧНОЇ ОЦІНКИ ТОКСИЧНОСТІ ПРОДУКТІВ ГОРІННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

*Басалаєва Л.В., Пресняк І.С.,
Покора Л.І.*

Одним з найбільш гігієнічно значних компонентів, які мігрують у повітряне середовище при високотемпературному впливі на матеріали з полівинилхлориду (ПВХ), є хлорид водню (HCl). Відомі методи визначення HCl не адаптовані до його визначення у продуктах горіння полімерних матеріалів. В лабораторному експерименті показано, що методи фотометрії і нефелометрії придатні до визначення

HCl для матеріалів з низьким вмістом HCl. Для ПВХ матеріалів з високим масовим виходом HCl адаптований метод титрометрії. Комплексний методичний підхід, запропонований авторами роботи, полягає у використанні декількох методик, що дозволить здійснювати контроль за вмістом HCl у продуктах горіння ПВХ та полімерних матеріалів, які містять хлоровмісні додавання.

Summary

METHODICAL APPROACHES TO HYDROGEN CHLORIDE DETERMINATION UNDER HYGIENIC ESTIMATION OF POLYMER MATERIALS BURNING PRODUCTS TOXICITY

*Basalaeva L.V., Presnyak I.S.,
Pokora L.I.*

Hydrogen chloride is one of the most significant components that migrate in air at high-temperature from PVC materials. Known methods of hydrogen chloride definition of are not adapted for definition in polymeric materials burning products. In laboratory experiment it is shown, that photometric and nephelometric methods are suitable for definition of hydrogen chloride for materials with its low contents. For PVC materials where high levels of it output are observed, the method titrimetric definition is adapted. The complex methodical approach which is used in work, consists in use of several techniques that allows to carry out the hydrogen chloride contents control in burning products of PVC and polymeric materials with low chlorine contents.

*Впервые поступила в редакцию 03.11.2007 г.
Рекомендована к печати на заседании ученого совета НИИ медицины транспорта (протокол № 6 от 19.11.2007 г.).*