

На правах рукописи

МИРОНОВА
Ирина Викторовна

**АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ
ПОКАЗАТЕЛЕЙ БЕЗОПАСНОСТИ
ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

02.00.02 - Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Москва
2004

Работа выполнена в Московском государственном институте стали и сплавов
(Технологическом университете)

Научный руководитель: Член-корреспондент РАН
Карпов Ю.А.
Доктор химических наук
Орлова В.А.

Официальные оппоненты: Доктор технических наук
Разяпов А.З.

Доктор технических наук
Гугля В.Г.

Ведущая организация: РХТУ им. Д. И. Менделеева

Защита диссертации состоится 26 мая 2004 г. 10⁰⁰ часов а заседании диссертационного совета Д 217.043.01 при Государственном научно-исследовательском и проектном институте редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ» по адресу: Москва, 119017, Б. Толмачевский пер., 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГИРЕДМЕТа.

Отзыв на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью, просим направлять в адрес диссертационного совета.

Автореферат разослан 23 апреля 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Лакокрасочные материалы (ЛКМ) являются одним из наиболее массовых видов химической продукции, используемой в различных отраслях промышленности и в быту для защиты от коррозии и декоративной отделки поверхностей из бетона, кирпича, металла, пластмасс, дерева и др. Вместе с тем, как показывает производственная практика и знакомство с рецептурами, большинство ЛКМ содержит компоненты, которые могут оказывать опасное воздействие на окружающую среду и организм человека.

Во-первых, в ЛКМ содержатся органические растворители, которые при окрашивании изделий неизбежно выделяются в атмосферу. Следует отметить, что эмиссия растворителей при применении ЛКМ в несколько раз больше, чем при их производстве.

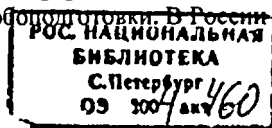
Во-вторых, в пигментах и различного рода добавках, используемых в ЛКМ, широко применяются соединения тяжелых металлов. При окрашивании они могут присутствовать в воздухе зоны окрашивания в аэрозоле жидкого ЛКМ и оказывать вредное воздействие на организм человека, при промывке и зачистке оборудования уносятся в сточные воды и почву, а также содержатся в готовом покрытии и могут быть опасны при попадании пленки ЛКМ внутрь организма.

В ряде стран с целью защиты окружающей среды принимаются меры по снижению содержания органических растворителей и других опасных компонентов в рецептуре ЛКМ. Вводятся запреты на целый ряд летучих органических соединений (ЛОС) и металлов.

В России контроль за летучей составляющей ЛКМ осуществляется Госсанэпиднадзором РФ. Органы санэпиднадзора выдают санитарно-эпидемиологическое заключение о токсичности ЛКМ на основании санитарно-химических исследований, проводимых по методическим указаниям, разработанным ими же.

Обзор действующей нормативной и методической базы по санитарно-химическому контролю ЛКМ дает основания предположить, что она не может полностью обеспечить надежный и эффективный контроль безопасности выпускаемой лакокрасочной продукции по многим причинам. Отсутствуют показатели и нормы для оценки опасности ЛКМ, соответственно нет четких правил контроля опасности. Существующая методика выделения ЛОС из ЛКМ не позволяет моделировать условия формирования покрытия, а именно на этом этапе применения ЛКМ проявляется его наибольшая опасность. Действующие методические указания по определению ЛОС в воздухе и стандарты на методы определения тяжелых металлов в ЛКМ не соответствуют требованиям ГОСТ Р 8.563-96 в части метрологического обеспечения методик выполнения измерений.

Стандарты на определение тяжелых металлов в ЛКМ (принятые стандарты ИСО) сложны, длительны и малоинформативны вследствие использования устаревших методов химической пробоподготовки. В России они так и не были внедрены в практику.



Таким образом, актуальной задачей является разработка аналитических методов контроля экологической безопасности ЛКМ с использованием современных подходов к подготовке проб ЛКМ, а также прогрессивных методов органического и неорганического анализа.

Цель работы. Разработка методов аналитического контроля безопасности ЛКМ. Достижение указанной цели предполагает решение следующих задач:

1) Разработка методики определения ЛОС, выделяющихся из формирующего лакокрасочного покрытия (ЛКП), включающая проведение следующих исследований:

- идентификация состава газовыделений из ЛКМ методом хромато-масс-спектрометрии;

- изучение влияния различных параметров (температуры окружающей среды, воздухообмена, коэффициента насыщенности, расхода материала) на состав газовыделений и концентрацию ЛОС в воздухе при формировании и эксплуатации покрытия для определения параметров моделирования газовыделения, соответствующих рабочим условиям применения ЛКМ;

- разработка методики газохроматографического определения ЛОС, выделяющихся в моделируемых условиях из формирующегося ЛКП;

- метрологическое обеспечение разработанной методики.

2) Разработка методики определения тяжелых металлов в ЛКМ, включающая проведение следующих исследований:

- разработка условий автоклавного вскрытия ЛКМ, включающая выбор метода деструкции и оптимизацию условий деструкции органической составляющей и растворения соединений тяжелых металлов;

- разработка методик определения тяжелых металлов в жидкофазных минерализатах, полученных в результате автоклавной пробоподготовки ЛКМ, методами атомно-абсорбционного анализа (с атомизацией в пламени) и атомно-эмиссионного анализа (с индуктивно связанной плазмой);

- метрологическое обеспечение разработанных методик.

3) Определение показателей опасности ЛКМ и разработка подхода к классификации ЛКМ по степени опасности.

Научная новизна.

1. Установлены закономерности выделения ЛОС из формирующегося ЛКП в условиях, моделирующих рабочие условия применения ЛКМ.

2. Предложен и разработан метод химической пробоподготовки ЛКМ с целью получения жидкофазных минерализатов для определения тяжелых металлов путем деструкции органической составляющей ЛКМ и растворения соединений определяемых компонентов смесью азотной кислоты и пероксида водорода в аналитическом автоклаве.

3. Предложен и разработан способ растворения пигмента оксида хрома (Cr_2O_3) смесью азотной и хлорной кислот в аналитическом автоклаве.

4. Предложен способ расчета концентрации тяжелых металлов в воздухе зоны окрашивания для оценки опасности ЛКМ при нанесении методом распыления (по результатам определения тяжелых металлов в ЛКМ).

5. Предложена классификация лакокрасочных материалов по степени опасности.

Практическая значимость. Состоит в разработке методики газохроматографического определения ЛОС, выделяющихся из формирующегося ЛКП; а также методик атомно-абсорбционного (с атомизацией в пламени) и атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения тяжелых металлов в ЛКМ в сочетании с методикой автоклавной пробоподготовки жидких ЛКМ к определению тяжелых металлов выше названными методами. Методики соответствуют требованиям ГОСТ Р 8.563-96 в части метрологического обеспечения и могут применяться для контроля качества воздуха рабочей зоны в окрасочных цехах, а также при сертификации лакокрасочной продукции на экологическую безопасность. Предложенные показатели экологической безопасности ЛКМ и методики анализа ЛКМ внедрены на ОАО «НПФ «Спектр ЛК».

Работа поддержана грантом Министерства образования РФ по фундаментальным исследованиям в области естественных наук № 02-5.0-186 (2003-2004) по теме «Разработка методов химического анализа фракционного состава пленкообразующих материалов» и грантами Президента РФ для поддержки научных исследований молодых российских ученых и ведущих научных школ РФ №№ 00-15-97342, НШ-1508-2003.3 по теме «Разработка теоретических основ сертификации, новых методов химического анализа и контроля вторичных металлсодержащих веществ и материалов».

На защиту выносятся.

1. Параметры моделирования газовыделения из формирующегося лакокрасочного покрытия.
2. Методика газохроматографического определения ЛОС, выделяющихся из формирующегося ЛКП.
3. Методика автоклавной пробоподготовки жидких ЛКМ для определения тяжелых металлов.
4. Методика атомно-абсорбционного (с атомизацией в пламени) определения свинца, цинка, хрома, кобальта, кадмия, мышьяка, бария в ЛКМ после автоклавной пробоподготовки.
5. Методика атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения свинца, цинка, хрома, кобальта, кадмия, мышьяка, бария, стронция в ЛКМ после автоклавной пробоподготовки.
6. Классификация ЛКМ по степени опасности.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва, 2002); 1-ой Всероссийской конференции «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург, 2002); 15-ой Международной конференции по качеству (Иерусалим, 2002); 1-ом Международном форуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2003); 8-ой Международной конференции «Лакокрасочные материалы: современное состояние и тенденции развития» (Москва, 2004).

Публикации. В российской и зарубежной печати по теме диссертационной работы опубликовано 5 статей и 7 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести

глав, выводов, списка литературы, включающего 119 наименований и четырёх приложений. Общий объем составляет 161 страницу машинописного текста, иллюстрированного 19 рисунками и 23 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В качестве объектов исследования использовали лакокрасочные материалы российского производства. Так как спектр выпускаемых материалов очень широкий, при выборе объектов для изучения газовой выделении из ЛКМ считали целесообразным:

- рассмотреть ЛКМ с различным пленкообразователем (разные классы ЛКМ);
- обратить особое внимание на органорастворимые ЛКМ. Во-первых, для этой группы ЛКМ характерен богатый спектр и высокое содержание ЛОС. Во-вторых, производство и потребление органорастворимых ЛКМ в России существенно больше водно-дисперсионных ЛКМ;
- принять в рассмотрение как ЛКМ бытового назначения (строительные материалы), так и промышленные, предназначенные для эксплуатации в различных температурных условиях.

Для контроля тяжелых металлов ЛКМ отбирали таким образом, чтобы охватить весь диапазон возможного содержания металлов в ЛКМ. Это условие оказалось невыполнимо для кадмия и мышьяка, так как они являются примесями в сырье для ЛКМ. Перечень тяжелых металлов, характерных для ЛКМ, представлен в таблице 1.

Таблица 1. Тяжелые металлы, наличие которых характерно для лакокрасочных материалов

Металл	Источник поступления в ЛКМ		* ПДК _{ср} , мг/м ³	класс опасности
	наименование источника	форма соединения		
Pb	пигмент - крон свинцовый (желтый, оранжевый)	PbCrO ₄ ·nPbSO ₄	~0,05	I
	крон свинцовый (оранжевый, красный)	PbCrO ₄ ·PbO		
	пигмент - сурик свинцовый (красно-оранжевый)	Pb ₃ O ₄		
	пигмент - свинцовые белила	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ , 2PbSO ₄ ·Pb(OH) ₂		
Cr (VI)	пигмент - крон свинцовый (желтый, оранжевый)	PbCrO ₄ ·nPbSO ₄	0,03/0,01	I
	пигмент - крон стронциевый (лимонно-желтый)	SrCrO ₄		
	пигмент - крон цинковый (желтый)	ZnCrO ₄ ·nZn(OH) ₂		
Cr(III)	пигмент - оксид хрома, изумрудно-зеленый (зеленый)	Cr ₂ O ₃	3/1	II
Zn	крон цинковый (желтый)	ZnCrO ₄ ·nZn(OH) ₂	0,03/0,01	I
	пигмент - цинковые белила	ZnO	1,5/0,5	II
		ZnS	5/-	III
Ba	пигмент - литопон (белый)	BaSO ₄	~6	IV
Sr	крон стронциевый (лимонно-желтый)	SrCrO ₄	0,03/0,01	I
Cd	примесь в пигменте	-	0,05/0,01	I
Co	пигмент (голубой, синий)	CoO·Al ₂ O ₃	0,05/0,01	II
	пигмент (сине-зеленый)	CoO·nZnO		
	сиккатив	орг. соли Co ²⁺		
As	примесь в пигменте	-	0,04/0,01	II

ПДК_{ср} - среднесуточная предельно-допустимая концентрация металла в воздухе рабочей зоны

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Блок-схема исследования газовой выделения из ЛКМ представлена на рис. 1.

Идентификация состава газовой выделений из ЛКМ

Газовые выделения из ЛКМ представляют собой смесь органических соединений различных классов, поэтому их идентификацию проводили наиболее подходящим для этой цели методом хромато-масс-спектрометрии.

Цель данного этапа исследования: идентификация составов газовой выделений из покрытий на основе ЛКМ разных классов и, тем самым, определение ЛОС, выделение которых характерно для ЛКМ. С этой целью исследовали формирующиеся ЛКП, так как на данном этапе применения ЛКМ наблюдается наибольшее газовой выделение.

Результаты анализа газовой выделений из покрытий на основе ряда ЛКМ представлены на рис. 2. Как и предполагалось, из ЛКМ выделяются ЛОС, входящие в состав растворителей и пленкообразователей. На рис. 2 перечислены 14 представителей ЛОС различных классов, выделение которых можно считать характерным для ЛКМ.

Сопоставление хроматограмм газовой выделений из покрытий на основе ЛКМ одного класса (рис. 2) дает основания утверждать, что знание состава летучей составляющей ЛКМ не позволяет надежно идентифицировать марку или класс ЛКМ.

Моделирование выделения летучих органических соединений из ЛКМ

Нормирование ЛОС в воздухе осуществляется по их предельно допустимым концентрациям (ПДК, мг/м³), устанавливаемым Минздравом РФ. Для того, чтобы оценить опасность ЛКМ, необходимо сопоставить концентрации ЛОС, выделяющихся из покрытия на его основе, с ПДК этих соединений в воздухе рабочей зоны при окрашивании и формировании покрытия и с ПДК атмосферного воздуха населенных мест при эксплуатации готового покрытия.

Исследование работ по санитарно-химическому анализу ЛКМ показывает, что наиболее подходят для этой цели испытания образцов ЛКП в условиях, моделирующих рабочие условия применения ЛКМ.

В работе проводили исследование газовой выделений из образцов ЛКП, помещенных в специальную камеру для выделения ЛОС, снабженную краном для обеспечения воздухообмена и краном для отбора газовой фазы на анализ.

Технология применения ЛКМ предполагает следующие параметры, влияющие на состав газовой выделений и концентрацию ЛОС в воздухе над ЛКП (параметры моделирования) - температура окружающей среды, воздухообмен и объем помещения, где проводятся окрасочные работы или эксплуатируется готовое покрытие.

Для получения значений концентрации ЛОС, соответствующих реальному газовой выделению из ЛКП в данных условиях, необходимо было также оценить время экспозиции ($\tau_{\text{эксп.}}$) образца покрытия в камере.

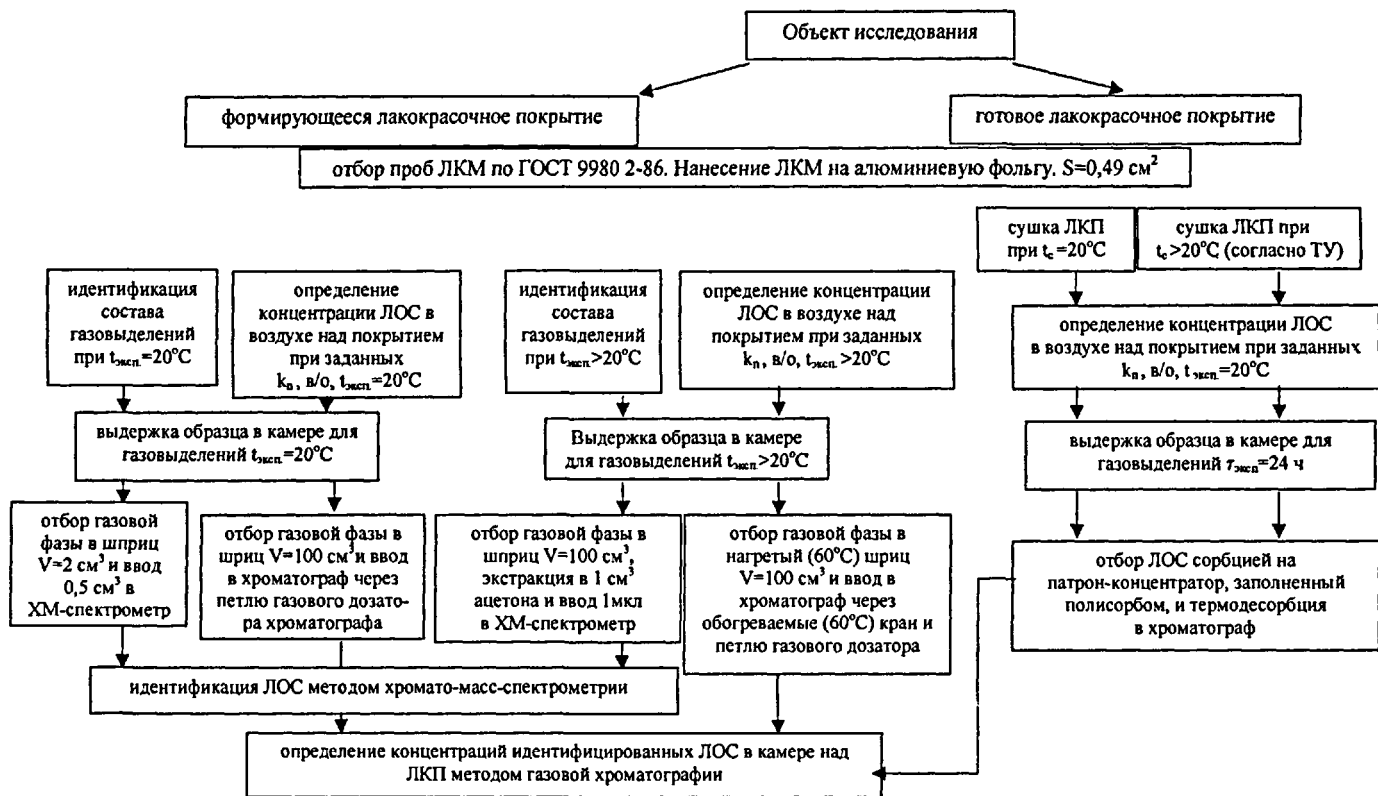


Рис. 1. Блок-схема исследования газовыделений из лакокрасочных материалов в моделируемых условиях

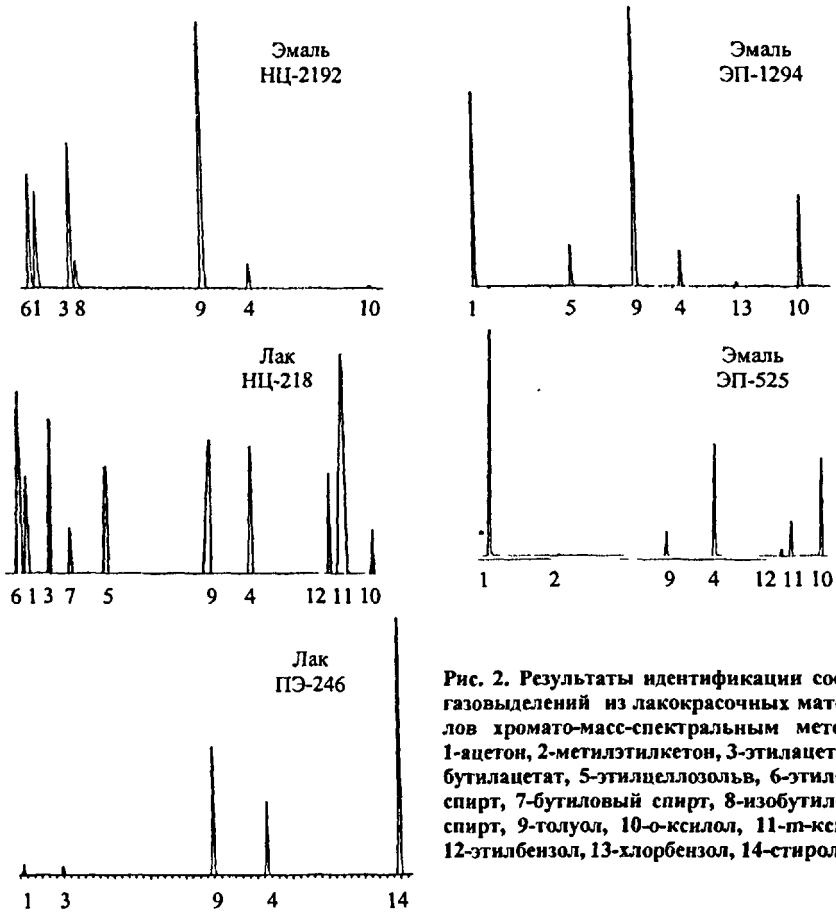


Рис. 2. Результаты идентификации состава газовой выделений из лакокрасочных материалов хромато-масс-спектральным методом: 1-ацетон, 2-метилэтилкетон, 3-этилацетат, 4-бутилацетат, 5-этилцеллозоль, 6-этиловый спирт, 7-бутиловый спирт, 8-изобутиловый спирт, 9-толуол, 10-о-ксилол, 11-п-ксилол, 12-этилбензол, 13-хлорбензол, 14-стирол

А) Моделирование температурных условий применения ЛКМ. На данном этапе считали целесообразным рассмотреть следующие вопросы: изменяется ли состав газовой выделений из формирующегося ЛКП и концентрация ЛОС над покрытием при повышении температуры; как влияет температура сушки ЛКП на количество газовой выделений из готового ЛКП.

Сопоставление хроматограмм газовой выделений из формирующихся ЛКП при разных значениях температуры в камере свидетельствует о том, что состав газовой выделений при повышении температуры не меняется. Таким образом, подтверждается перечень ЛОС, состоящий из 14 наименований, выделение которых характерно для ЛКМ.

Результаты газохроматографического анализа газовой выделений из ЛКП при $t_{жкд} > 20^{\circ}\text{C}$ свидетельствуют о том, что концентрация ЛОС в воздухе над форми-

рующимся покрытием прямо пропорциональна изменению температуры (рис. 3). Более детальное изучение влияния температуры на концентрацию ЛОС над формирующимся лакокрасочным покрытием не проводилось.

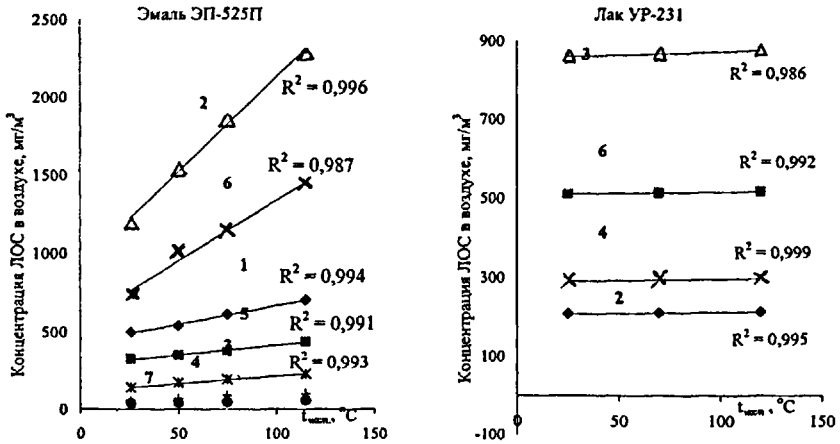


Рис. 3. Влияние температуры на концентрацию ЛОС в воздухе над формирующимся ЛКП (1-ацетон, 2-бутилацетат, 3-п-ксилол, 4-этилбензол, 5-метилэтилкетон, 6-о-ксилол, 7-толуол)

Прежде чем выяснить влияет ли температура сушки на количество газовой выделений из готового ЛКП, проверили, является ли готовое покрытие источником выделения ЛОС. Гравиметрическим методом определили массовую долю остаточных ЛОС в готовом ЛКП. Из рис. 4 видно, что в готовых покрытиях ряда материалов присутствуют остаточные ЛОС в количестве в среднем 10-15% от общей массовой доли ЛОС в ЛКМ. Как показывают результаты газохроматографического анализа газовой выделений из готовых ЛКП, с повышением температуры сушки снижается количество газовой выделений из готового покрытия. На практике данную закономерность целесообразно применять при выдаче рекомендаций по выбору температурного режима сушки ЛКП, если это возможно для данного материала.

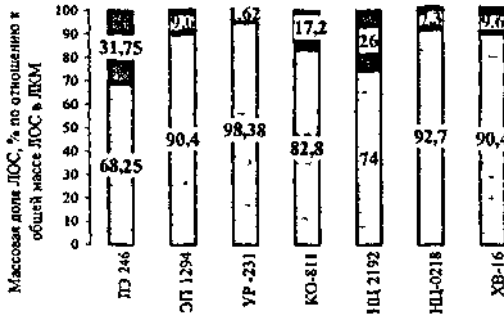


Рис. 4. Распределение между ЛОС, выделившимися из покрытия в процессе сушки при 20°C, и остаточными ЛОС (черный фон - остаточные ЛОС (ЛОС, содержащиеся в готовом покрытии); белый фон - ЛОС, выделившиеся из покрытия в процессе сушки при 20°C)

Б) Влияние коэффициента насыщенности на концентрацию летучих органических соединений в воздухе над лакокрасочным покрытием. В санитарно-химических исследованиях ЛКМ под коэффициентом насыщенности понимают степень насыщения материалом исследуемого объема или отношение площади ЛКП к объему помещения ($k_n, \text{м}^2/\text{м}^3$). По данным гигиенических обследований помещений разного типа k_n в зависимости от назначения материала может достигать $1,5 \text{ м}^2/\text{м}^3$ в жилых помещениях и $5 \text{ м}^2/\text{м}^3$ - в производственных помещениях.

В работе с целью создания необходимого k_n моделирование газовой выделений из ЛКП осуществляли в камерах для выделения ЛОС разного объема.

Как показали исследования, в диапазоне значений $k_n = 0,04-4,9 \text{ м}^2/\text{м}^3$ наблюдается приблизительно одинаковый для всех ЛКМ сложный вид зависимости. При значениях k_n от 0,04 до $1,4 \text{ м}^2/\text{м}^3$ происходит увеличение концентрации каждого соединения в камере по линейному закону (рис. 5). При больших значениях k_n наблюдается прекращение увеличения концентрации ЛОС в камере, выражающееся в виде загиба графика зависимости к оси абсцисс. Данное наблюдение объясняется тем, что при $k_n > 1,4 \text{ м}^2/\text{м}^3$ давления насыщенных паров индивидуальных веществ в газовой фазе достигают максимальных значений и динамическое равновесие наступает еще до того, как летучая составляющая полностью выделится из ЛКП.

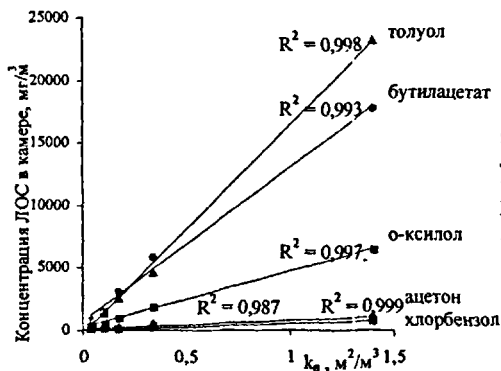


Рис. 5. Зависимость концентрации ЛОС в воздухе над ЛКП от величины коэффициента насыщенности. Покрытие на основе эмали ХВ-16; $t_{жсв}=22^\circ\text{C}$; $\tau_{жсв}=10'$ мин; воздухообмен = 0,5 объемов/час

С практической точки зрения данное явление приводит к заниженным результатам при анализе газовой выделений из ЛКМ в моделируемых условиях, поэтому при разработке методики рабочей считали область значений $k_n = 0,04-1,4 \text{ м}^2/\text{м}^3$, когда происходит выделение ЛОС, соответствующее реальному газовой выделению в данных условиях применения ЛКМ.

В) Влияние воздухообмена на концентрацию летучих органических соединений в воздухе над лакокрасочным покрытием. По данным гигиенических обследований помещений разного типа, кратность воздухообмена в жилых и общественных зданиях с естественной вентиляцией составляет, как правило, от 0,5 до 1,0 объемов/час, а в помещениях с принудительной вентиляцией - до 5,0 объемов/час.

Для моделирования газовой выделения в условиях воздухообмена через камеру с образцом ЛКП продували воздух особой чистоты. Для создания точного воздухообмена применили газодиффузионный источник микродозирования газов «Микрогаз», обеспечивающий поддержание постоянного потока газа в диапазоне расходов от 1 до 500 см³/мин с абсолютной погрешностью $\pm 0,5$ см³/мин.

Исследование зависимостей концентрации ЛОС от воздухообмена показало, что для всех ЛКМ в интервале значений воздухообмена от 0,5 до 1,0 объемов/час происходит незначительное снижение концентрации ЛОС в среднем на 5-10% и только увеличение воздухообмена до 4-5 объемов/час приводит к снижению концентрации в два раза.

Г) Динамика выделения летучих органических соединений. Время экспозиции образца лакокрасочного покрытия. В процессе моделирования актуальным стало определение времени экспозиции образца ЛКП ($\tau_{\text{эксп}}$) - времени наступления динамического равновесия. При наличии воздухообмена $\tau_{\text{эксп}}$ - это время достижения максимальной концентрации, после которого начинается уменьшение концентрации из-за выноса ЛОС из камеры и уменьшения интенсивности выделения ЛОС из покрытия.

Проведенное исследование показало, что $\tau_{\text{эксп}}$ для покрытий на основе разных ЛКМ существенно не отличается. Кроме того, установлено, что $\tau_{\text{эксп}}$ зависит от воздухообмена в камере с покрытием, площади и толщины покрытия (расхода ЛКМ). В результате проведенных исследований сформулированы параметры моделирования газовой выделения из формирующегося лакокрасочного покрытия (ЛКП) (табл. 2-3).

Таблица 2. Моделирование воздухообмена при анализе газовой выделений из формирующегося ЛКП

Воздухообмен, объемов/час	Расход воздуха для обеспечения воздухообмена, см ³ /мин	Время экспозиции, мин	Площадь покрытия, см ²	Коэффициент насыщенности, м ² /м ³	Объем камеры, дм ³
0,5	13	9			
1,0	25	8			
2,0	50	7			
4,0	100	5			

Таблица 3. Моделирование коэффициента насыщенности при анализе газовой выделений из формирующегося ЛКП

Разработка методики газохроматографического определения летучих органических соединений, выделяющихся из формирующегося лакокрасочного покрытия

А) Условия газохроматографического разделения смеси летучих органических соединений и их идентификации. При разработке методики разделение смеси ЛОС на индивидуальные соединения проводили на насадочной кварцевой колонке (3,0 м × 3,0 мм), заполненной 5% ПЭГ 20М на хроматоне N-AW. Экспериментально установлено, что добиться разделения смеси ЛОС на хроматограмме на индивидуальные пики, достаточного для идентификации отдель-

ных соединений и их одновременного количественного определения (из одной пробы воздуха), можно в режиме программирования температуры хроматографической колонки: $t_1 = 65^\circ\text{C}$ (выдержка 10 мин), повышение температуры до 80°C со скоростью 5 град/мин, $t_2 = 80^\circ\text{C}$ (выдержка 13 мин).

Регистрацию разделенных компонентов проводили с помощью пламенно-ионизационного детектора. Идентификацию индивидуальных ЛОС осуществляли по времени удерживания. Опорные значения времен удерживания ЛОС в экспериментально подобранных условиях разделения определяли путем анализа градуировочных растворов или паровоздушных смесей (ПВС) веществ сравнения.

При идентификации индивидуальных соединений в газовой выделении из ЛКМ возникает вопрос о совпадении времени удерживания пика на хроматограмме пробы с опорным значением времени удерживания. На практике считают пики совпадающими при $|\tau_R - \tau_{Rk}| < d$, где τ_R и τ_{Rk} - характеристики сопоставляемых пиков, а d - константа, выбираемая аналитиком по своему усмотрению.

В одной из работ, посвященных данному вопросу¹, для расчета критерия совпадения хроматографических пиков предлагается применять эмпирический критерий $d = 3\sigma$, учитывающий стандартное отклонение нормально распределенных характеристик удерживания (σ). Предлагаемый критерий можно применять при выполнении следующих условий: а) все пики хроматограммы имеют гаусову форму и хорошо разрешены; б) величина a приблизительно одинакова для всех пиков пробы; в) времена удерживания определяемых компонентов селективны, т.е. $\Delta_1 = |\tau_{R1} - \tau_{Rk}|$, $\Delta_2 = |\tau_{R2} - \tau_{Rk}|$, значительно больше σ (τ_{R1} и τ_{R2} - времена удерживания ближайших соседей). Допускается превышение $\Delta_1, \Delta_2 > 4\sigma$.

Проверку выполнения перечисленных условий для изучения возможности применения данного критерия, при исследовании газовой выделений из ЛКМ осуществляли на ПВС определяемых ЛОС.

Условие а можно заведомо считать выполненным, так как его учитывали при выборе условий разделения смеси ЛОС на индивидуальные соединения.

Однородность дисперсий времен удерживания ЛОС (условие б) проверяли по критерию Кохрена. Как видно из табл. 4, расчетное значение квантиля G , вычисленное по стандартным отклонениям, представленным в табл. 3 меньше табличного значения $G_{\text{табл}}$, что свидетельствует об однородности дисперсий.

В табл. 4 представлены разности времен удерживания между соседними пиками (Δ_1 и Δ_2) и от них $\Delta_1/S_1, \Delta_2/S_2$ для всех веществ. Как видно из таблицы, для всех ЛОС величины отношений $\Delta_1/S, \Delta_2/S \gg 4 \cdot S$. Следовательно, наблюдается селективность времени удерживания отдельных ЛОС (условие в).

Величина d критерия для всех ЛОС представлена в табл. 4.

Б) Градуировка хроматографа. При разработке методики использовали два способа градуировки хроматографа для проведения количественного анализа:

- метод абсолютной градуировки по растворам, приготовленным из чистых ЛОС;

¹ Вершинин В.И., Тилпий В.А., Медведевская И.Н. Критерии совпадения пиков в качественном хроматографическом анализе. Учет воспроизводимости характеристик удерживания. // ЖАХ. 2001. № 4. С. 367-373

Контроль селективности времени удерживания летучих органических соединений при определении их газохроматографическим методом

ЛОС	t_R , с	Δ_1 , с	Δ_2 , с	S, с	Δ_1/S , с	Δ_2/S , с	d, с	G (f=14, v=4)	G _{гид.} P=0,95 f=14, v=4)
Ацетон	186,6	—	57,0	1,73	—	33,0	5,2	0,12	0,23
Этилацетат	243,6	57,0	33,0	1,73	32,9	19,1	5,2		
Спирт этиловый	276,6	33,0	42,6	2,0	16,5	21,3	6,0		
Метилэтилкетон	319,2	42,6	222,6	2,18	19,5	102,1	6,5		
Толуол	541,8	222,6	24,2	1,33	167,0	18,2	4,0		
Спирт изобутиловый	566,0	24,2	112,0	2,55	9,5	43,9	7,7		
Бутилацетат	678,0	112,0	138,6	1,15	97,4	120,5	3,5		
Спирт бутиловый	816,6	138,6	24,6	2,68	51,7	9,2	8,0		
Этилбензол	841,2	24,6	15,6	1,72	14,3	9,1	5,2		
m-ксилол	856,8	15,6	155,4	2,25	6,9	69,1	6,8		
o-ксилол	1012,2	155,4	178,8	1,25	124,0	143,0	3,8		
Хлорбензол	1191,0	178,8	103,2	2,63	68,0	39,2	7,9		
Этилцеллозольв	1294,2	103,2	34,8	2,20	46,9	15,8	6,6		
Стирол	1329,0	34,8	—	2,07	16,8	—	6,2		

- метод нормировочных коэффициентов, полученных для индивидуальных ЛОС путем анализа паровой фазы известного состава.

В табл. 5 представлены уравнения линейной регрессии ЛОС, полученные первым методом. Если предположить, что количество ЛОС, содержащееся в 2 см (объем петли газового дозатора хроматографа), будет равно минимальному значению $C_{г}$, тогда диапазон значений концентрации ЛОС в растворе, для которого были определены уравнения линейной регрессии для всех ЛОС, можно перевести в соответствующий ему диапазон значений концентрации ЛОС в газовой фазе ($C_{г}^{эф}$, мг/м³) по формуле $C_{г}^{эф} = 2 \cdot C_{г} \cdot 10^3$ г/д диапазон, для которого построены градуировочные характеристики для всех веществ, примерно равен 300-2000 мг/м³ (табл. 5).

Второй метод градуировки заведомо предполагает, что градуировочная характеристика имеет линейный вид в диапазоне предполагаемого содержания ЛОС. Нормировочный коэффициент (K_1) представляет собой тангенс угла наклона этой прямой и рассчитывается по одному значению $C_{г}^{эф} / K_1 = C_{г}^{эф} / H_1$, где H_1 - величина пика на хроматограмме.

Для определения K_1 в газовый хроматограф через петлю газового дозатора вводили паровоздушную смесь ЛОС.

Как видно из табл. 5, значения K_1 , экспериментально установленные для концентрации 30-40 мг/м³ (по разным ЛОС), примерно совпадают с обратными значениям первых коэффициентов уравнений линейной регрессии, полученных методом абсолютной градуировки для диапазона концентраций 300-2000 мг/м³ (по разным ЛОС). Следовательно, в диапазоне концентраций 30-2000 мг/м³ наблюдается линейный характер зависимости аналитического сигнала от концентрации.

Поэтому в разработанной методике для количественного определения ЛОС во всём диапазоне предлагается применять метод нормировочных коэффициентов.

Таблица 5

Градуировочные характеристики летучих органических соединений

ЛОС	Наименование характеристики				
	Нормировочный коэффициент (K _i)	Концентрация ЛОС, для которой определяли K _i , мг/м ³	Уравнение линейной регрессии вида $y=ax+b$	Концентрации ЛОС, для которых определен вид уравнения, мг/м ³	1/a
Ацетон	0,26	34,5	$y = 4,01x - 0,15$	318 – 1590	0,25
Этилацетат	0,36	39,3	$y = 2,74x + 0,01$	397 – 2030	0,36
Спирт этиловый	0,47	34,9	$y = 2,14x - 0,30$	395 – 1975	0,47
Метилэтилкетон	0,28	34,5	$y = 3,35x - 0,32$	364 – 1510	0,30
Толуол	0,25	38,0	$y = 3,77x + 0,10$	370 – 1480	0,26
Спирт изобутиловый	0,46	34,9	$y = 2,13x - 0,50$	371 – 1820	0,47
Бутилацетат	0,37	34,4	$y = 2,64x - 0,23$	350 – 1465	0,38
Спирт бутиловый	0,49	35,4	$y = 2,05x + 0,39$	379 – 1895	0,49
Этилбензол	0,31	39,3	$y = 3,15x - 0,50$	515 – 2060	0,32
m-ксилол	0,19	37,6	$y = 4,76x + 0,09$	364 – 1435	0,21
o-ксилол	0,24	39,3	$y = 4,44x + 0,50$	370 – 1110	0,23
Хлорбензол	0,54	48,0	$y = 1,88x - 0,36$	550 – 3300	0,53
Этилцеллозольв	1,20	40,6	$y = 0,83x + 0,40$	450 – 2350	1,20
Стирол	1,40	39,7	$y = 0,72x + 0,09$	431 – 2157	1,39

В) Обеспечение правильности определения летучих органических соединений, выделяющихся из формирующегося лакокрасочного покрытия в моделируемых условиях. При контроле газовой выделений из формирующегося ЛКП в моделируемых условиях систематическая погрешность может присутствовать на стадии пробоподготовки (процесс моделирования выделения ЛОС из ЛКП) и на стадии анализа. Систематическая погрешность стадии моделирования газовой выделений из ЛКП может быть вызвана неполнотой выделения ЛОС из покрытия и тем самым занижением результатов анализа. Однако, как упоминалось ранее, время экспозиции ЛКП в конкретных условиях, подобрано таким образом, что достигается полное выделение ЛОС.

Контроль правильности на стадии газохроматографического анализа осуществляли с использованием образцов с известными характеристиками, а именно двух паровоздушных смесей известного состава. ПВС № 1 выступала в качестве образца сравнения. По ней градуировали хроматограф и определяли нормировочные коэффициенты для каждого ЛОС. ПВС № 2 выступала в роли обычной пробы. Смесь хроматографировали и по известным нормировочным

коэффициентам определяли концентрации ЛОС в ПВС № 2, которые затем сравнивали с расчетными.

Данные табл. 6 свидетельствуют об отсутствии значимой систематической погрешности в результатах анализа газовой выделений из ЛКМ.

Таблица 6

Результаты контроля правильности методики газохроматографического анализа газовой выделений из ЛКМ с помощью паровоздушных смесей летучих органических соединений известного состава

Наименование ЛОС	C_1 ПВС№1, г/м ³	$N_{ПВС№1}$	K_i	C_1 ПВС№2, г/м ³	\bar{X}_i , пвсм ₂ г/м ³	$S_{ПВС№2}$, г/м ³	$ C_i - X_i $	δ^* , %	$t_{\text{табл}}$	$t_{\text{расч}}$
Ацетон	0,103	0,410	0,25	0,207	0,214	0,006	0,007	0,15	3,14	2,48
Этилацетат	0,118	0,328	0,36	0,236	0,244	0,006	0,008	0,20		2,76
Спирт этиловый	0,103	0,218	0,47	0,345	0,349	0,012	0,004	0,20		1,81
Метилэтилкетон	0,105	0,373	0,28	0,120	0,214	0,004	0,004	0,15		0,60
Толуол	0,190	0,747	0,25	0,380	0,373	0,018	0,007	0,60		0,72
Спирт изобутиловый	0,174	0,379	0,46	0,419	0,412	0,008	0,007	0,18		1,71
Бутилацетат	0,192	0,516	0,37	0,384	0,382	0,017	0,002	0,20		0,24
Спирт бутиловый	0,177	0,360	0,49	0,354	0,368	0,008	0,014	0,20		3,02
Этилбензол	0,275	1,113	0,31	0,393	0,399	0,023	0,005	0,10		0,36
m-ксилол	0,263	1,381	0,19	0,376	0,393	0,012	0,017	0,20		2,62
o-ксилол	0,197	0,828	0,24	0,393	0,412	0,028	0,019	0,15		1,17
Хлорбензол	0,336	0,759	0,54	0,480	0,495	0,029	0,014	0,03		0,86
Этилцеллозольв	0,203	0,128	1,20	0,406	0,431	0,021	0,025	0,80		2,29
Стирол	0,199	0,115	1,72	0,397	0,412	0,015	0,015	0,50	2,01	

δ^* - относительная погрешность содержания основного вещества в реактиве ЛОС квалификации «х.ч. для хроматографии», используем для приготовления ПВС, %.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АВТОКЛАВНОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ

Выбор метода деструкции органической составляющей ЛКМ

Для определения тяжелых металлов в ЛКМ актуальным является удаление органической составляющей ЛКМ.

Изучение литературных данных и нормативной документации показал, что традиционным способом аналитической подготовки проб ЛКМ являются сухая и мокрая минерализация при атмосферном давлении, которые требуют многоэтапной и длительной обработки проб с визуальным контролем протекания каждого этапа и использования избытка окисляющих агентов.

Опыт использования автоклавной обработки проб углеводных, белковых, липидных и гумусовых веществ дает основания полагать, что в условиях замк-

нутаго реакционного объема автоклава при повышенных значениях температур и давлений можно достичь полноты деструкции органических объектов, используя значительно меньшие количества окислителей. Полнота деструкции достигается путем высокого насыщения жидкой фазы парами окисляющих смесей, продуктами их взаимодействия и термического разложения.

Химическую подготовку проб ЛКМ с целью получения минерализатов для определения тяжелых металлов проводили в аналитических модулях автоклавной пробоподготовки МКП-04 (НПВФ "Анкон-АТ-2").

По существующим представлениям HNO_3 оказывает на органические соединения нитрирующее и окисляющее действие. С целью выбора окисляющего агента проведены исследования по оценке деструкции органической составляющей ЛКМ под воздействием 14 М азотной кислоты, а также смесей: 14М $\text{HNO}_3 + 12\text{M HCl}$ и 14М $\text{HNO}_3 + 30\% \text{H}_2\text{O}_2$. Визуальное исследование полученных аналитических концентратов показало, что только при действии смеси 14М $\text{HNO}_3 + 30\% \text{H}_2\text{O}_2$ удастся наиболее полно минерализовать органическую составляющую (все растворы прозрачные, твердая фаза кристаллическая).

Оптимизация условий автоклавной минерализации ЛКМ в смеси 14М $\text{HNO}_3 + 30\% \text{H}_2\text{O}_2$

Под оптимальными условиями следует понимать условия, при которых достигается полная деструкция органической составляющей ЛКМ, а определяемые компоненты находятся в минерализате в растворенном виде. Основными параметрами, влияющими на выполнение данных условий, являются состав и количество реакционной смеси; температура и продолжительность автоклавного процесса.

Для исследования элементного состава продуктов автоклавной минерализации и полноты выделения в раствор определяемых металлов использовали: атомно-эмиссионный (с индуктивно связанной плазмой) метод (при исследовании жидкого концентрата); рентгеноспектральный и атомно-эмиссионный спектральный методы (при исследовании твердой фазы), а также рентгенофазовый метод - для установления формы соединения определяемого элемента в твердофазном продукте и выбора метода его дальнейшего растворения. Блок-схема исследования представлена на рис. 6.

Анализ накопленного опыта в области автоклавного вскрытия органических проб позволил сделать заключение об эффективности ступенчатого нагрева пробы в автоклаве со смесью окислителей. Поэтому нагрев проб ЛКМ проводили в соответствии с выбранной температурной программой: 160°С - 1ч, 180°С - 1ч, 200°С - 2ч.

Визуальное наблюдение минерализатов, обработанных различными объемами окисляющей смеси 14М $\text{HNO}_3 + 30\% \text{H}_2\text{O}_2$, в разных соотношениях азотной кислоты и пероксида водорода, позволяет заключить, что количественное разрушение всех органических компонентов пробы ЛКМ массой 0,5 г происходит в объеме смеси 12 см³ при объемном соотношении $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$.

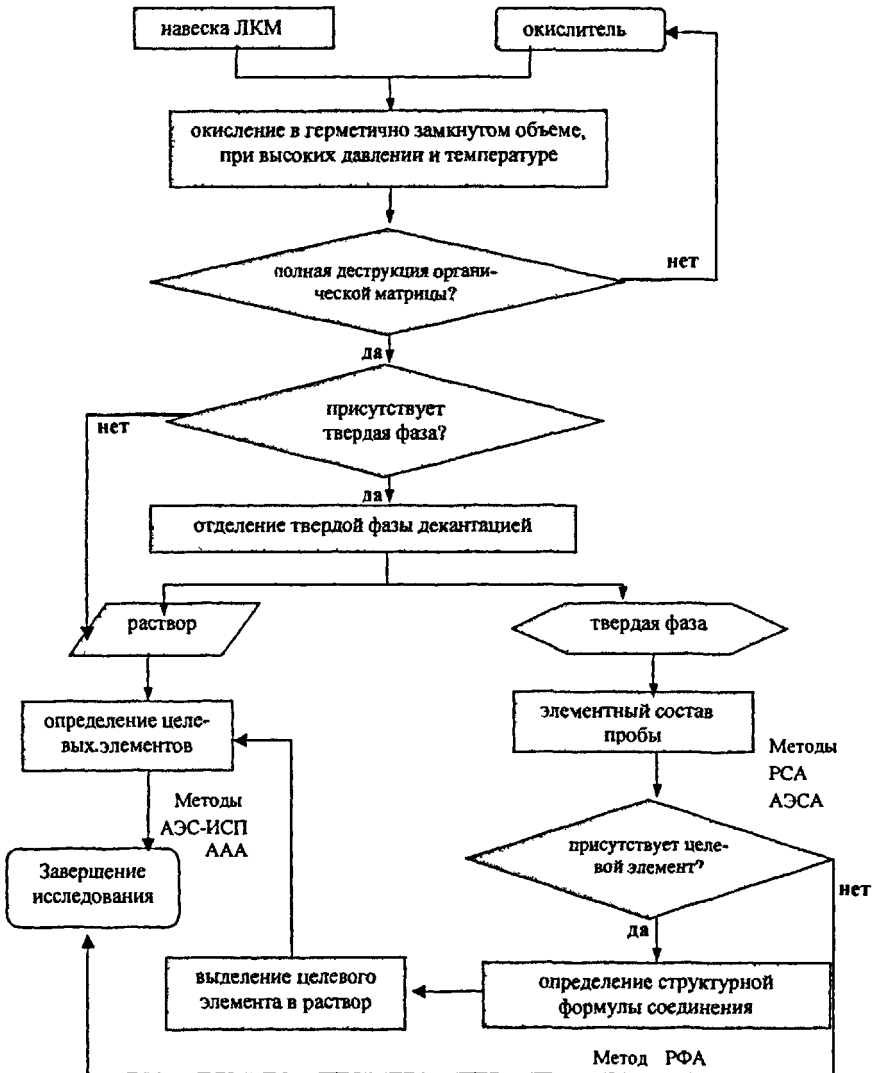


Рис 6. Блок-схема исследования лакокрасочных материалов на содержание тяжелых металлов

АЭС-ИСП анализ жидких минерализатов показал, что в результате минерализации проб ЛКМ в выбранных условиях происходит полная деструкция металлоорганических солей кобальта, хроматов стронция и свинца; растворение соединений цинка, мышьяка и кадмия. Сине-фиолетовая окраска растворов, содержащих хром, свидетельствует о том, что последний в растворе находится в степени окисления (+3).

АЭС, РСА и РФА анализ твердофазных продуктов, присутствующих в ряде минерализатов, показал, что в данных условиях практически не растворяются зеленый пигмент оксид хрома (Cr_2O_3) и компонент белого пигмента литопона сульфат бария (BaSO_4).

Выбор и оптимизация условий автоклавного растворения пигмента оксида хрома

Результаты АЭС-ИСП анализа жидкофазных продуктов автоклавной обработки ЛКМ, содержащего пигмент оксид хрома, смесью $\text{HNO}_3 + 30\% \text{H}_2\text{O}_2$ показали, что повторная обработка твердой фазы позволяет лишь частично растворить последний. Только добавление в автоклав к азотной кислоте 69% раствора хлорной кислоты существенно повышает растворимость оксида хрома (рис.7).

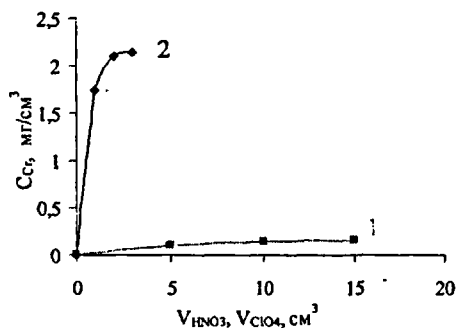


Рис. 7. Влияние содержания азотной (график 1), хлорной (график 2) кислот в автоклаве на растворение твердой фазы оксида хрома Cr_2O_3 ($m=0,2 \text{ г}$, $t=200^\circ\text{C}$, $\tau=2 \text{ ч}$).

Результаты АЭС анализа твердой фазы, полученной в результате двух часовой автоклавной обработки продукта минерализации эмали ВД-АК-192 в 5 см^3 смеси $14\text{M HNO}_3 + 69\% \text{HClO}_4$ (3:2) при 200°C , свидетельствуют о полном извлечении Cr_2O_3 из твердой фазы. Сине-фиолетовая окраска раствора минерализата и достаточно чувствительная реакция на Cr^{6+} с бензидином говорят о том, что в растворе хром находится в степени окисления (+3).

Выбор и оптимизация условий растворения компонента наполнительного пигмента сульфата бария

В работе предложено растворение твердофазного продукта автоклавной минерализации ЛКМ, содержащего наполнительный пигмент литопон в смеси $14\text{M HNO}_3 + 30\% \text{H}_2\text{O}_2$, основанное на восстановлении SO_4^{2-} до S^{2+} и удалении из

анализируемого раствора в виде газа H_2S . В качестве эффективного восстановителя использовали кристаллический йодид калия, который уже на холоде окисляется с выделением свободного йода. Экспериментально установлено, что полного растворения барита можно достигнуть при соотношении — масса навески: кристаллический $KI=1:20$. Оптимальное количество фосфорной кислоты - 15 см^3 для навески сульфата бария массой $1,0 \text{ г}$ также установлено экспериментально.

Контроль правильности определения тяжелых металлов в ЛКМ

Для аналитического контроля ЛКМ характерно отсутствие стандартных образцов состава ЛКМ. Поэтому контроль правильности результатов определения тяжелых металлов в ЛКМ по разработанным методикам атомно-абсорбционного (с атомизацией в пламени) анализа и атомно-эмиссионного анализа (с индуктивно-связанной плазмой) осуществляли методом «добавок».

Для оценки правильности всех стадий анализа добавку вводили в автоклав с навеской ЛКМ. В качестве добавки использовали известный объем государственного стандартного образца состава раствора иона определяемого металла.

По результатам анализа серии проб (три пробы с добавкой и три без добавки) рассчитывали значение t -критерия Стьюдента, который сравнивали с табличным. Как видно из табл. 7, расчетное значение t -критерия для всех элементов меньше табличного, что свидетельствует о незначимости систематической погрешности на фоне случайного разброса.

Определение концентрации тяжелых металлов в воздухе зоны окрашивания

При окрашивании методом распыления в воздухе присутствует аэрозоль жидкого ЛКМ, который в случае присутствия в ЛКМ тяжелых металлов представляет опасность для работающего.

Предлагается способ расчета концентрации тяжелых металлов, содержащихся в воздухе зоны окрашивания при нанесении ЛКМ методом распыления по результатам анализа ЛКМ.

Зона окрашивания - воздушное пространство объемом 1 м^3 , примыкающее к окрашиваемой поверхности и расположенное таким образом, что лицо и верхняя часть тела работающего находится внутри данного пространства. Предполагается, что весь аэрозоль, теряющийся при распылении, содержится в воздухе зоны окрашивания.

Концентрацию тяжелых металлов в воздухе зоны окрашивания можно вычислить по формуле: $C_i = 0,1 \cdot M_i \cdot m \cdot f_i \cdot k_n$ [мг/м^3], где f_i - массовая доля ЛКМ, теряющаяся при распылении в виде аэрозоля, % (зависит от способа распыления ЛКМ); m - расход ЛКМ, г/м^2 (указывается в технических условиях на материал); k_n - коэффициент насыщенности, $\text{м}^2/\text{м}^3$ (отношение площади окрашиваемой поверхности к объему помещения); M_i - массовая доля тяжелого металла в ЛКМ, %.

Таблица 7

Результаты контроля правильности методик атомно-абсорбционного с атомизацией в пламени (1) и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой (2) определения тяжелых металлов в ЛКМ методом добавок ($m=0,5$ г, $n_{пр}=3$, $n_{пр+доб}=3$, $P=0,95$)

Материал	Метод	$S_{ср,ск}^{пр}$ мкг/см ³	$S_{ср,доб,ск}^{пр+доб}$ мкг/см ³	Массовая концентрация элемента, мкг/см ³			$t_{табл}$	$t_{расч}$
				введено	найдено	разность		
Cr								
АК-070	1	35,3	26,4	100,0	97,7	-2,3	4,3	0,1
	2	10,13	18,88		96,2	3,8		0,18
Cd								
ЭП-5287	1	0,003	0,084	0,4	0,35	-0,05	4,3	0,33
	2	0,011	0,049		0,38	0,4		0,12
Zn								
ЭП-5287	1	11,9	40,2	200,0	182,4	-17,6	4,3	0,42
	2	7,83	25,6		195,7	-4,3		0,12
As								
АК-070	1	0,11	0,46	4,0	3,47	0,53	4,3	1,93
	2	0,05	0,64		3,64	-0,36		0,97
Pb								
ЭП-5287	1	19,1	36,6	400,0	402,6	2,6	4,3	0,11
	2	10,4	39,6		435,7	35,7		1,5
Co								
ПЭ-232	1	0,17	1,71	10,0	10,6	0,6	4,3	0,55
	2	0,25	1,49		10,8	0,8		0,2
Sr								
АК-070	2	0,01	0,03	0,5	0,52	0,02	4,3	0,9
Ba								
ПЭ-0095	2	9,6	12,6	300,0	279,6	20,4	4,3	1,98

Для оценки безопасности ЛКМ полученные концентрации необходимо сопоставить с предельно допустимыми концентрациями в воздухе рабочей зоны (ПДК_{р.з.}). ПДК_{р.з.} некоторых металлов зависят от того, в какой форме он находится в воздухе. Из встречающихся в ЛКМ металлов - это касается хрома, цинка и бария. Как известно, хром в ЛКМ встречается в виде Cr(VI) и Cr(III) (табл. 1). Для идентификации соединений хрома необходимо знать цвет ЛКМ: все оттенки желтого дает CrO₄²⁻, а все оттенки зеленого - Cr₂O₃. Кроме того, о присутствии CrO₄²⁻ в ЛКМ свидетельствует одновременное присутствие в растворе минерализата ЛКМ свинца и хрома или стронция и хрома (табл. 1). А об использовании в ЛКМ пигмента оксида хрома (Cr₂O₃) говорит присутствие в минерализате, полученном после первого этапа автоклавной пробоподготовки ЛКМ, твердой фазы зеленого цвета.

Как известно, барит (BaSO₄) входит в состав наполнительного пигмента литопона: смесь BaSO₄ и ZnS примерно в равных долях (табл. 1). Если в минерализате отсутствует барий - это позволяет утверждать, что цинк в ЛКМ присутствует в виде ZnO (цинковые белила), ZnCrO₄ nZn(OH)₂ (цинковые крона, табл. 1).

Концентрации тяжелых металлов в воздухе зоны окрашивания, рассчитанные для ряда исследованных ЛКМ, при нанесении методом пневматического распыления представлены в табл. 8.

Классификация по степени опасности проанализированных ЛКМ при нанесении их методом пневматического распыления ($f_a=35\%$ масс, $k_a=0,04 \text{ м}^2/\text{м}^3$)

Материал	Металл, соединение	Массовая доля металла в ЛКМ, %	Концентрация металла в воздухе, $\text{мг}/\text{м}^3$	$\text{ПДК}_{\text{рз}}$, $\text{мг}/\text{м}^3$	T_m	$T_{m \text{ доп}}$	Степень опасности
Грунтовка АК-070 (лимонно-желтая)	Cr в виде CrO_4^{2-}	2,48	49,9	0,01	5014	4	I
	Sr в виде SrCrO_4	4,60	92,6	нет			
	Zn в виде ZnO	0,002	0,006	0,4			
	As	0,012	0,24	0,01			
Эмаль ЭП-5287 (желтая)	Pb в виде PbCrO_4 , PbSO_4	8,29	174,1	0,05	7780	5	I
	Cr в виде CrO_4^{2-}	1,95	40,9	0,01			
	Zn в виде ZnO	3,00	63,0	0,4			
	Cd	0,002	0,042	0,01			
	As	0,022	0,46	0,01			
Лак ПЭ-232	Zn в виде ZnO	0,003	0,07	0,4	145	2	I
	Co	0,069	1,45	0,01			
Краска ВД-АК-192 (зеленая)	Cr в виде Cr_2O_3	10,06	264,1	1,0	264,3	2	I
	Zn в виде ZnO	0,004	0,10	0,4			
Краска ВД «Тikkurila»	Zn в виде ZnO	0,015	0,53	0,4	1,3	1	II
Шпатлевка ПЭ-0095	Ba в виде BaSO_4	29,4	1543,5	3,53	437	1	I

$\text{ПДК}_{\text{рз}}$ - среднесуточная предельно-допустимая концентрация металла в воздухе рабочей зоны

КЛАССИФИКАЦИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО СТЕПЕНИ ОПАСНОСТИ

На основании результатов исследования ЛКМ и заключений, сделанных в ходе исследования, предлагается классифицировать ЛКМ по степени опасности. С этой целью ввели **относительный показатель опасности ЛКМ (Т)**.

Для оценки опасности всех ЛКМ предлагается рассчитывать относительный показатель опасности по ЛОС. А для ЛКМ, которые могут наноситься методом распыления, дополнительно рассчитывается относительный показатель опасности по тяжелым металлам.

Относительный показатель опасности ЛКМ по летучим органическим соединениям - сумма отношений количества ЛОС, выделяющегося в 1 м^3 воздуха помещения при окрашивании, формировании и эксплуатации лакокрасочного покрытия, в условиях известного коэффициента насыщенности и воздухообмена, к предельно допустимой концентрации данного ЛОС в воздухе рабочей зоны или атмосферном воздухе населенных мест.

$$T_{\text{лос}} = \sum_{i=1}^n C_i / \text{ПДК}_i$$

, где n - количество ЛОС в смеси газовойделений из ЛКМ.

Относительный показатель опасности ЛКМ по тяжелым металлам -

сумма отношений концентрации тяжелого металла, содержащегося в аэрозоле жидкого ЛКМ в 1 м³ воздуха зоны окрашивания в условиях известного коэффициента насыщенности и способа нанесения, к ПДК данного металла в воздухе рабочей зоны.

$$T_n = \sum_{i=1}^n C_i / \text{ПДК}_i, \text{ где } n - \text{ количество тяжелых металлов в ЛКМ.}$$

Если для индивидуального летучего органического соединения или тяжелого металла $C_i = \text{ПДК}_i$ то имеем норматив контроля опасности ЛКМ - **допустимое значение относительного показателя опасности ЛКМ ($T_i^{\text{доп}}$), $T_i^{\text{доп}}=1$** , для одного ЛОС или тяжелого металла. Для смеси ЛОС или тяжелых металлов.

$$T^{\text{доп}} = \sum_{i=1}^n T_i^{\text{доп}} = n$$

На основании введенного норматива опасности предложено классифицировать ЛКМ по степени опасности:

- ЛКМ относительно безопасен ($T < T^{\text{доп}}$) - степень опасности III;
- низкая степень опасности ЛКМ ($T^{\text{доп}} \leq T \leq 2T^{\text{доп}}$) - степень опасности II;
- высокая степень опасности ЛКМ ($T > 2T^{\text{доп}}$) - степень опасности I.

В табл. 8-9 проведена классификация исследованных ЛКМ по степени опасности

Классификация по степени опасности >
проанализированных лакокрасочных материалов

Таблица 9

Наименование ЛКМ	Этап применения ЛКП	Условия применения			T _{ЛОС}	T _{ЛОС} ^{доп}	Степень опасности ЛКМ	
		K _{об} , м ² /м ³	воздухообмен, об/ч	T _{жесп} , °C				
Лак УР-231	формирование	0,5	0	20	170	4	I	
		0,09	0	20	34			
		0,5	0,5	20	154			
		0,09	4,0	20	23			
	эксплуатация	1,0	0,5	20 (9ч)	45,7	4	I	
		1,0	0,5	80 (3ч)	2,4	3	III	
Эмаль ХВ-16	формирование	0,09	0	20	47,0	5	I	
		0,09	4,0	20	27			
	эксплуатация	1,0	0,5	20 (1,5ч)	41,12	3	I	
		0,09	0,5	20 (1,5ч)	4,6			II
Лак НЦ-218	формирование	0,5	0,5	25	439,0	10	I	
		0,09	4,0	25	34,7			
Эмаль КО-811К	формирование	0,09	0	25	32,4	3	I	
		1,0	0,5	20 (3 ч)	12,2			3
	эксплуатация	1,0	0,5	150 (0,2ч)	3,7	3	II	
Эмаль ЭП-525П		формирование	0,09	0,5	20	9,5	4	II
	0,09		1,5	20	5,2	III		
	эксплуатация	1,0	0,5	70 (3ч)	135,0	6	I	
		1,0	0,5	120 (5ч)	34,6			5
Эмаль ЭП-1294	формирование	0,09	0,5	26	146,3	5	I	
		0,09	0,5	76	164,2			
		0,09	0,5	115	184,1			
	эксплуатация	1,0	0,5	20 (5ч)	11,9	5	I	
		1,0	0,5	60 (0,5ч)	8,9			II

T_{жесп} - При оценке опасности ЛКМ на этапе эксплуатации покрытия t_{жесп}=20°C. В таблице указаны температура и время сушки покрытия.

опасности. Серым цветом в таблицах выделены условия, в которых допускается применение ЛКМ без опасного воздействия ЛОС и тяжелых металлов на организм работающего.

Предложенный способ классификации опасности ЛКМ позволяет констатировать опасность материала только в конкретных условиях применения. Величина $T_{\text{ЛОС}}$ изменяется при изменении коэффициента насыщенности и воздухообмена, а величина $T_{\text{м}}$ зависит от коэффициента насыщенности и способа распыления ЛКМ. Подобный метод оценки не дает основания для запрещения применения ЛКМ, а позволяет ограничить его область применения или предпринять все возможные меры безопасности (вентиляция, личные средства защиты и др.) при его применении в конкретных условиях во избежание отрицательного воздействия на организм человека.

ВЫВОДЫ

1. Основными опасными для здоровья человека компонентами лакокрасочных материалов являются летучие органические соединения, входящие в состав растворителей и пленкообразователей, и тяжелые металлы (Pb, Zn, Cr, Cd, Co, As, Ba, Sr), содержащиеся в неорганических пигментах и различного рода добавках.

2. На основании результатов идентификации химического состава газовой выделений из лакокрасочных материалов хромато-масс-спектральным методом установлены 14 опасных летучих органических соединений, характерных для большинства ЛКМ.

3. Изучено влияние различных технологических характеристик (температуры окружающей среды, воздухообмена, коэффициента насыщенности, расхода ЛКМ) на состав газовой выделений и концентрацию летучих органических соединений в воздухе при формировании и эксплуатации покрытия. Выбраны параметры моделирования процесса газовой выделений. Рабочий диапазон параметров для воздухообмена 0,5-4,0 объемов/час; для коэффициента насыщенности 0,04-1,4 м³/м³. Рабочее значение температуры **20±2°С**.

4. Разработана методика аналитического контроля газовой выделений из лакокрасочных материалов (в диапазоне концентраций ЛОС), основанная на выделении летучих органических соединений из формирующегося лакокрасочного покрытия, помещенного в замкнутый объем, и последующем анализе газовой фазы методом газовой хроматографии с разделением на насадочной колонке и регистрацией компонентов пламенно-ионизационным детектором. Диапазон определяемых содержаний ЛОС составляет 5-1500 мг/м³. Относительное стандартное отклонение результатов анализа для разных ЛОС (Sr) 2,2-7,0%.

5. Предложен и разработан способ подготовки проб к анализу лакокрасочных материалов на содержание тяжелых металлов путем деструкции органической составляющей и растворения соединений определяемых компонентов в аналитическом автоклаве в смеси **14М HNO₃+30% H₂O₂ (3:1)** для их дальней-

шего атомно-абсорбционного (с атомизацией в пламени) и атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения в жидкой фазе.

6. Предложены варианты растворения твердофазных продуктов автоклавной минерализации лакокрасочных материалов в смеси $14M HNO_3 + 30\% H_2O_2$. Твердую фазу, содержащую оксид хрома, предлагается растворять в $14M HNO_3 + 69\% HClO_4$ (3:2) в аналитическом автоклаве. Твердую фазу, содержащую сульфат бария, - при нагревании в открытой системе с кристаллическим йодидом калия в присутствии концентрированной фосфорной кислоты.

7. Разработаны методики атомно-абсорбционного (с атомизацией в пламени) и атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения тяжелых металлов в жидкофазных минерализатах лакокрасочных материалов. Диапазон определяемых концентраций тяжелых металлов составляет 0,0002 - 10,0 % масс (для бария 0,01 - 30 % масс).

8. Проведена классификация лакокрасочных материалов по степени опасности для потребителя на этапе окрашивания и формирования покрытия. Материал относительно безопасен, если относительный показатель опасности (Т) меньше п; материал средней степени опасности, если Т меньше 2-п; материал высоко опасен, если Т больше 2-п (п - количество ЛОС в газовой фазе из формирующегося лакокрасочного покрытия или количество металлов в лакокрасочном материале).

Список публикаций по теме диссертации

1. Карпов Ю.А., Миронова И.В., Орлова В.А. Новый вариант фракционного анализа лакокрасочных материалов.//Тез. докл. Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии». Москва. 2002. Т. 2. С. 268-269.

2. Баскин З.Л., Лавринов А.А., Миронова И.В. Метрологические проблемы промышленного аналитического контроля.//Тез. докл. Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии». Москва. 2002. Т. 1.С. 19-20.

3. Миронова И.В., Карпов Ю.А., Ламбрев В.Г., Дорофеев В.С. Состояние нормативно-технической документации по контролю экологической безопасности лакокрасочных материалов.//Лакокрасочные материалы и их применение. 2002. № 6. С. 33-38.

4. Карпов Ю.А., Миронова И.В., Орлова В.А. Аналитический автоклав для фракционного анализа лакокрасочных материалов.//Тез. докл. I Всероссийской конференции «Аналитические приборы». Санкт-Петербург. 2002. С. 173-174.

5. Миронова И.В., Петрук Е.А., Миллер Е.В., Карпов Ю.А. Определение летучих компонентов в лакокрасочных материалах.//Тез. докл. XII Всероссийской конференции по хроматографии. Самара. 2002. С. 50.

6. Karпов U.A., Mironova I.V. Orlova V.A. Head-spays analysis of paints. //Proceedings of the 14-th International Conf. of the Israel Society for Quality. Jerusalem. 2002. p. 540-541.

7. Карпов Ю.А., Миронова И.В., Орлова В.А. Аналитический контроль экологической безопасности лакокрасочных покрытий.// Тез. докл. Международного форума «Аналитика и аналитики». Воронеж. 2003. Т. 2. С. 556.

8. Дорофеев В.С., Миронова И.В., Карпов Ю.Л. Экологические проблемы производства и применения лакокрасочных материалов//Лакокрасочные материалы и их применение. 2003. № 7-8. С. 64-67.

9. Карпов Ю.А., Миронова И.В., Петрук Е.А., Ланин С.Н., Степанов А.И. Новый подход к оценке экологической безопасности лакокрасочной продукции//Лакокрасочные материалы и их применение. 2003. № 11. С. 3-10.

10. Карпов Ю.А., Миронова И.В., Ланин С.Н., Степанов А.И. Экологическая безопасность при использовании лакокрасочной продукции.//Промышленная окраска. 2003. № 6. С. 2-7.

11. Mironova I.V., Karpov U.A. New approach to assessment of coatings safety with analytical methods.//Theses of reports of the 8-th International Conference «Paints and Coatings 2004: State and Tendencies of Development». Moscow. 2004. P. 56.

12. Карпов Ю.А., Миронова И.В., Ланин С.Н., Степанов А.И., Петрук Е.А. Аналитический контроль экологической безопасности лакокрасочных материалов.//Химическая технология. 2004. № 6.

РАБОТА ПО ИЗДАНИЮ ВЫПОЛНЕНА В РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКОМ СЕКТОРЕ ВНИИА
Компьютерная верстка: Новикова Т.Н.

Лицензия на издательскую деятельность ЛР 040919 от 07.10 98
Лицензия на полиграфическую деятельность ПЛД № 53-468 от 13 08 99
Подписано в печать. 16 04 2004 Формат 60x84/16 Заказ №9
Усл. печ. л. 1,5 Тираж 100

127550, Москва, ул. Прянишникова, 31 А

№ 11497