



УДК 543.544:691.1

Применение хроматографических методов в контроле качества и безопасности строительных материалов (обзор)

Грошев Е.Н.

Воронежского института государственной противопожарной службы МЧС России, Воронеж

Рудаков О. Б., Подолина Е.А., Фан Винь Тхинь

Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

Поступила в редакцию 16.03.2010 г.

Аннотация

Рассмотрено применение методов газовой и жидкостной хроматографии в аналитической практике контроля экотоксикантов, выделяющихся из полимерсодержащих строительных материалов, приведен перечень отечественных аттестованных методик определения

Ключевые слова: экотоксиканты, полимеры, строительные материалы, газожидкостная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография

Application of methods of a gas and liquid chromatography in analytical practice of the control of ecological toxicants, allocated of polymer-containing building materials is considered, the list of the domestic certified techniques of determination is resulted.

Keywords: ecological toxicants, polymers, building materials, gas liquid chromatography, high performance liquid chromatography

Введение

Строительная индустрия является одним из наиболее крупных потребителей синтетических полимеров (до 20% мирового производства) и органических веществ. Максимальный объем по производству в мировой экономике составляют материалы на основе полимеризационных полимеров (>70 % всех материалов), это полистиролы, поливинилхлориды, полиуретаны, полиолефины, и модификаты на их основе. Использование таких материалов в строительной отрасли стремительно возрастает. Области применения полимеров и низкомолекулярных органических соединений в строительстве чрезвычайно разнообразны, появляются все новые варианты и направления их использования. Независимо от области применения и назначения, материалы должны быть экологичными (т.е. не загрязнять объекты окружающей среды) и уже после этого к ним применимы такие требования, как возможность использования в современных наукоемких технологиях строительства, простота обработки и экономическая эффективность.

Вместе с тем, потенциально опасные для здоровья человека химические вещества выделяют практически все строительные материалы, в том числе ДСП, ДВП, утеплители, линолеумы, ковровые покрытия, обои, пленки, лаки, краски, мастики, плитки, паркет, мебель, ткани, трубы, краны, фитинги, смесители, шланги и прочее. В процессе изготовления и эксплуатации строительных материалов и конструкций, в состав которых входят пластики, композиты и низкомолекулярные органические компоненты под воздействием внешних факторов и в чрезвычайных ситуациях выделяются токсичные продукты деструкции в виде разнообразных органических веществ, поражающих человека и загрязняющих окружающую среду [1-3]. Например, в строительной индустрии при производстве древесно-волоконистых, древесно-стружечных плит, герметиков, клеев и пенопластов в качестве органического связующего широко используют такие высокомолекулярные соединения, как карбамидные и фенолформальдегидные смолы, полиуретаны. Процессы изготовления и эксплуатации таких материалов сопровождаются достаточно выраженным и зачастую продолжительным газовыделением. Так как процесс миграции зависит не только от природы полимерного материала, но и от таких факторов, как насыщенность, кратность воздухообмена, температура и влажность воздуха, то исследования следует проводить в режиме, параметры которого соответствуют реальным условиям применения этого полимерного материала или изделия.

Целью данного обзора является анализ востребованности и наличия аттестованных хроматографических методик контроля безопасности строительных материалов и изделий, в которых используются органические добавки и полимерсодержащие материалы.

В табл. 1 приведены наиболее гигиенически значимые химические вещества, загрязняющие воздушную среду общественных зданий.

Поэтому разработка хроматографических методов контроля газовыделений, водных смывов, аэрозолей, выделяющихся из полимерных и композиционных строительных материалов в процессе производства, эксплуатации, а также в чрезвычайных ситуациях является актуальной проблемой, которой активно занимаются исследователи вузов строительного профиля. Например, научная школа Зибарева П.В. (ТГАСУ) разрабатывает методики газохроматографического контроля газовыделений и объектов окружающей среды с использованием сорбционных методов концентрирования [4-6], а группа Рудакова О.Б. (ВГАСУ) – экстракционно-хроматографические методики определения экотоксикантов в строительных материалах, в которых предпочтение отдается методикам с применением ВЭЖХ [7-14].

Сложившаяся система контроля и оценки газовыделений и смывов из полимерных и композиционных строительных материалов хроматографическими методами требует модернизации и усовершенствования за счет реализации более эффективного проботбора и пробоподготовки и применения современных модификаций хроматографических методов анализа. Вместе с тем аналитические лаборатории строительного профиля до сих пор отдают предпочтение классическим методам анализа. Приведем в качестве примера работу [14], в которой дана сравнительная характеристика титриметрической (иодометрической), спектрофотометрической и хроматографической (ВЭЖХ) методик анализа содержания фенола и алкилфенолов в строительных полимерах, в которой показано преимущество хроматографии, сочетающей процесс разделения и детектирования

разделенных компонентов. В [14] определено количество свободных фенолов в образцах типичных рулонных и плиточных отделочных материалов.

Таблица 1. Распространенные экотоксиканты, загрязняющие воздушную среду помещений [1-3,22]

Вещества	Класс опасности	Вероятность обнаружения, %	Кратность превышения ПДК	Источники загрязнения
Формальдегид	2	100	1-6	Мебель, отделочные материалы
Фенол	2	70	1-4	Отделочные и строительные материалы, дезинфицирующие средства
Стирол	4	100	1-12	Отделочные и строительные материалы, технические средства
Винилхлорид	2	20	1-2	материалы из ПВХ, провода, кабели, шнуры
Этилбензол	3	100	1-3	Атмосферный воздух, строительные и отделочные материалы
Гексаналь	3	100	1-5	Мебель, лаки, краски, строительные материалы
Ацетальдегид	3	78	1-7	Мебель, лаки, краски, строительные материалы
Ацетофенон	3	60	1-4	Мебель, смолы, техника
Микотоксины	2	50	1-5	Отделочные и строительные материалы

В нормативной литературе для контроля строительных материалов предусмотрены разнообразные хроматографические методы: газовая адсорбционная, адсорбционно-жидкостная хроматография, жидкостная колоночная и тонкослойная, бумажная и ионообменная хроматография.

Для анализа загрязненного воздуха в настоящее время наиболее предпочтительным методом является газовая капиллярная хроматография.

Несмотря на то, что первые работы по газохроматографическому анализу воздушных загрязнений появились немногим более 35 лет назад, сейчас не менее 85% всех анализов органических загрязнений воздуха, а также определение многих неорганических газов проводят этим методом.

Пробоотбор – извлечение и улавливание микропримесей из объекта контроля – является важнейшим этапом процесса анализа, когда могут возникнуть неустранимые в дальнейшем погрешности, искажающие качественный и количественный результат. Наиболее востребованы исследования по отбору проб летучих органических веществ, выделяющихся из полимерных строительных материалов при комнатной температуре (25 °С) и веществ, выделяющихся при повышенных температурах в интервале 25-60 °С в натуральных условиях, актуальны исследования и газовыделений в условиях пожара.

В работах В.Г. Березкина, Ю.С. Другова, П.В. Зибарева и других исследователей показано, что наибольшей селективности концентрирования микропримесей при пробоотборе и чувствительности анализа можно достичь использованием ловушек-концентраторов с полимерными пористыми сорбентами, имеющими различные функциональные группы [4-6,15-20]. При этом доминирующую роль в контроле играет выбор сорбента для концентрирования микропримесей, и сорбент в свою очередь должен отвечать следующим критериям отбора: 1) быть химически инертным к выделяющимся компонентам; 2) хорошо адсорбировать анализируемые вещества; 3) быть гидрофобным; 4) просто и быстро осуществлять процесс десорбции (и регенерации); 5) сохранять свои адсорбционные свойства в течение длительного пользования (т.е. большого числа циклов адсорбции-десорбции); 6) быть механически прочным, доступным и относительно дешевым [6].

Для ввода сконцентрированных проб в газовый хроматограф предпочтение отдают схеме с предварительным вымораживанием примесей методом криофокусировки, предложенным А. Златкисом [14]. Процедура ввода пробы в этом случае состоит из двух этапов: сначала адсорбированные примеси десорбируют при 200-300 °С в токе гелия в охлажденную жидким азотом ловушку, затем на 2-ом этапе температуру петли-ловушки резко повышают до 250 - 280 °С, сконцентрированные органические вещества испаряются и с током газа-носителя поступают в колонку газового хроматографа или в хромато-масс-спектрометрическую систему. Последние стали активно внедряться в аналитическую практику в связи с их усовершенствованием и удешевлением, что позволило наладить широкий серийный выпуск хромато-масс-спектрометров несколькими фирмами-производителями хроматографического оборудования.

Анализу сконцентрированных смесей веществ, выделяющихся при эксплуатации из полимерных строительных материалов на основе полиолефинов, карбамидных, фенолформальдегидных смол и полиуретанов в рабочей зоне и в условиях бытовых помещений посвящены работы Зибарева П.В. и др. [5,6]. В производственных условиях при получении полиолефинов идентифицированы летучие примеси, представляющие собой алканы нормального и разветвленного строения с 5–11 атомами С, а также алкилпроизводные бензола. Основными примесями являются гексан, циклогексан, бутанол, толуол, этилвинилбензол и нонан. Так, на хроматограммах летучих примесей, выделяющихся в воздух из полипропилена, десорбированных с сорбента М350 при 250 °С идентифицированы гексан, 2-метилгексан, циклогексан, гептан, 2-метилгептан, метилциклогексан, изомеры октана, бутанол, толуол, нонан, диметилнонан, декан и его изомеры,

ундекан и его изомеры. Для анализа применяли капиллярную колонку 0,25 мм × 25 м, Юкон-LB-550х, программирование температуры осуществляли в диапазоне от 40 до 180 °С со скоростью 5 град/мин. На хроматограммах летучих примесей, выделяющихся в воздух из полиэтилена высокого давления, десорбированных с сорбента Н-100, обнаружены пентан, ацетон, изопентан, диметилгексан, циклогексан, гексан, гептан, октан и изомеры октана, нонан и изононан, бутанол, толуол, диметилнонан, декан и изодекан, ундекан и изомеры ундекана. Разделение проводили на капиллярной колонке 0,25 мм × 25 м с динонилфталатом, режим программирования тот же, что и для анализа примесей в полипропилене.

Фенопласты относятся к классу наиболее распространенных в промышленности пресс-материалов, что обусловлено их высокими физико-механическими и электроизоляционными свойствами. Это первые промышленные синтетические реактопласты, выпускаемые в виде порошкообразных и волокнистых масс уже по ГОСТ 5689–79 «Массы прессовочные фенольные», список которых охватывает порядка 45 марок. В строительной промышленности из фенольных смол и материалов на их основе изготавливают блоки, панели, стержни, биостойкие плиты, фанеру, они входят в состав некоторых клеев и эмалей и в качестве связующего в теплоизоляционные покрытия. Эти материалы представляют собой сложные многокомпонентные материалы, включающие, кроме связующего, наполнители, пластификаторы, красители, смазки, ускорители отверждения и некоторые другие добавки. Основу всех этих материалов представляет связующее, в качестве которого используют фенолформальдегидные смолы – олигомерные продукты поликонденсации фенолов (фенола, крезолов, ксиленолов, резорцина) с фенолформальдегидом в кислой или щелочной среде. В основном при производстве строительных материалов используют два типа смол: новолачные (термопластичные) и резольные (терморективные); первые получают по реакции с избытком фенола, а вторые – с избытком формальдегида.

Среди методов определения фенолов в воздушной среде наибольшее распространение получил газохроматографический метод [4-6,15-21]. Разделение таких соединений требует применения термоустойчивых силиконовых фаз, среди которых наиболее употребляемыми являются OV-17, OV-101, ХЕ-60, ПФМС. Поскольку прямой ввод паров фенола не обеспечивает требуемой чувствительности, то пробы воздуха пропускают через растворители или твердые адсорбенты. Последний путь анализа предпочтительнее, так как связан с меньшими потерями и большей чувствительностью, а также обеспечивается довольно широким ассортиментом сорбентов-концентраторов [4-6].

Для концентрирования экотоксикантов разработан целый ряд сорбционных и экстракционных методов. Так, в обзоре [21] на примере фенольных соединений рассмотрены современные достижения в области концентрирования экотоксикантов.

В хроматограммах газовыделений из фенопласта Э1-340-02, сконцентрированных на модифицированном сорбенте М 300 выявлены формальдегид, метилформиат, ацетальдегид, ацетон, бензол, изопропанол, метанол, толуол и фенол. При изучении газовыделений из других фенопластов и полимерных строительных материалов на основе фенолформальдегидных смол, также установлено, что переработка и эксплуатация таких материалов сопровождается существенным загрязнением воздушной среды. В составе газовыделений, наряду с фенолом (и его гомологами), обнаружены ацетальдегид, метилформиат, метанол, формальдегид, ацетон и ароматические углеводороды [6].

Иногда из фенопластов некоторых марок выделяются значительные количества бензола и его алкильных производных, а также анилина. Имеются

значительные количества хромато-масс-спектрометрически неидентифицированных ароматических соединений, которые, предположительно, являются производными крезолов или замещенными анилинами [6].

Пенополиуретаны (ППУ) обладают рядом ценных технико-эксплуатационных свойств – большой сырьевой базой, широкими технологическими возможностями получения, и поэтому они занимают особое место среди других пенопластов. Их используют в судостроении, космической технике, машиностроении, строительстве, бытовой технике и многих других областях промышленности в виде тепло-, электро- и звукоизолирующих, амортизационных и декоративных материалов. Российской промышленностью освоен серийный выпуск большого числа различных ППУ, в том числе эластичные поропласты, а также напыления и заливочные ППУ. Пенополиуретаны получают в результате реакции между изоцианатами, полиэфирами и водой в присутствии катализаторов, эмульгаторов и других добавок, определяющих их эксплуатационные свойства. В рецептуру ППУ входят также красители, наполнители, вещества, способствующие снижению горючести материалов (из которых чаще всего применяют трихлорэтилфосфат). Вспенивающим агентом служит диоксид углерода, выделяющийся при взаимодействии изоцианатов с водой, или фторированные углеводороды (фреоны), которые позволяют улучшить свойства пенопластов и снизить расход дорогостоящих и ядовитых изоцианатов. Процесс производства состоит из стадий синтеза изоцианатполиэфиров, их сшивки и образования сетчатой трехмерной структуры. В зависимости от рецептуры и технологии получения ППУ бывают жесткими, полужесткими и эластичными.

Пенополиуретаны являются самыми интересными и сложными с химической точки зрения полимерами. Это в значительной мере обусловлено тем, что изоцианатная группа участвует как в реакциях образования полимера, так и в реакциях газообразования. Специфические свойства ППУ и их стабильность обусловлены, главным образом, наличием карбамидных и уретановых групп, а существенное влияние на термостойкость этих групп оказывает природа радикала в изоцианате. Поэтому полиуретаны на основе гексаметилендиизоцианата более термостойки, чем на основе толуилендиизоцианата, и в случае последних образуются большие количества газообразных продуктов реакции полимеризации. Термическая стабильность полиэфирных звеньев полиуретана значительно выше стабильности уретановых групп. Распад уретановых групп происходит при температуре 200 °С и выше. Однако при лабораторных исследованиях ППУ на старение при 70 и 90 °С в условиях 100% влажности наблюдается значительное разрушение полимеров, особенно на основе сложных эфиров, вследствие гидролиза уретановых групп [5].

В продуктах деструкции находят как исходные реагенты, так и другие соединения, содержащие аминогруппы. Аминолиз или алкоголиз уретанов за счет расщепления сложноэфирной группы $-C(O)-O-$ происходит уже при 130–140 °С, а в результате интенсивного окисления при 200–300 °С наблюдается в основном разрыв уретановых связей с образованием ядовитого HCN. В газообразных продуктах термического (термоокислительного) разложения ППУ чаще всего обнаруживают: аммиак, предельные и непредельные углеводороды, ацетон, бензол, толуол, анилин, акрилонитрил, ацетонитрил, диоксид углерода, оксид этилена, амин (продукт реакции изоцианата с находящейся в воздухе водой) и третичные амины (оставшиеся катализаторы реакции)[5–6]. Если в рецептуру полиуретанов вводятся негорючие добавки, то список загрязнителей увеличивается и в основном определяется химическим строением и свойствами добавки. Из перечисленных выше загрязнителей воздуха при производстве и эксплуатации изделий из ППУ наиболее

токсичными являются циановодород, изоцианаты, ароматические и третичные алифатические амины и трихлорэтилфосфат.

Содержание этих экотоксикантов необходимо строжайше контролировать в воздухе производственных помещений и прилегающих жилых зон. До сих пор для определения ароматических изоцианатов наиболее распространены неселективные и недостаточно чувствительные фотометрические методы, основанные на гидролитическом расщеплении их до аминов, которые, в свою очередь, определяются по реакции диазотирования и азосочетания, где в качестве азосоставляющих используют α -нафтол, N-1-нафтилэтилендиамин, 2-аминобензол и сульфамидотиазол.

Наиболее перспективными представляются газохроматографические методы контроля, однако при определении анилина, да и других ароматических и алифатических аминов, необходимо пользоваться инертными материалами, т.к. амины весьма реакционноспособны и химически взаимодействуют со многими фазами и носителями, что приводит к искажению результатов обнаружения. Среди методик пробоподготовки предпочтительным является концентрирование микропримесей экотоксикантов на инертных адсорбентах [6].

Исследование образцов различных марок пенополиуретанов на газовыделение токсичных органических веществ показало, что основные экотоксиканты представлены алифатическими и ароматическими аминами, с небольшими количествами спиртов, альдегидов и ароматических углеводородов. Так, на хроматограммах летучих примесей, выделяющихся из пенополиуретана марки ППУ-3С при 70 °С, полученных методом ГЖХ обнаружены: ацетон, этанол, акрилонитрил, пропанол, ацетонитрил, метилэтиламин, бензол, толуол, диметиламин, триэтиламин, дибутиламин, бензальдегид, этилбензол, дибутиламин, анилин, винилбензол; диметилбензол, винилэтилбензол, дивинилбензол, этилбензол, нонен, триметилбензол, фенол, диметилдекан, изоинден, стирол, *бис*-фенилпропан, дибутилфталат, додекан; 4-фенил-3-бутен-2-он и не идентифицированные компоненты [5,6].

При анализе смесей токсичных веществ, выделяющихся из полимерсодержащих строительных материалов в чрезвычайных ситуациях (пожары, взрывы) установлены кроме оксида и диоксида углерода, оксиды азота и серы, соляная и синильная кислоты, диоксины и другие экотоксиканты, которые обладают выраженным синергетическим эффектом токсического действия, то есть их токсичность взаимно и многократно усиливается при совместном присутствии. Для контроля экотоксикантов в дымах и дымовых газах при горении и тлении полимерных строительных материалов так же наиболее приемлемым способом анализа является газохроматографическое определение с твердофазной экстракцией анализов.

При производстве пластиков часто необходимо определять метанол в воздушной среде вместе с другими спиртами и углеводородами различного строения, и в этом случае, в качестве разделяющей системы, после концентрирования используют капиллярные колонки, а детектором служит пламенно-ионизационный детектор или масс-спектрометр. Определение в воздухе производственных и жилых зон такого растворителя, как бензол (и его гомологи) газохроматографическим методом не представляет аналитических трудностей и производится с высокой чувствительностью и экспрессностью. Для определения ароматических и полиароматических соединений, фенолов наряду с методами ГЖХ активно применяют и методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [9-14,21,22].

Строительные материалы, содержащие в своем составе органические отходы (отходы лесной и деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной, текстильной и других отраслей промышленности), могут являться хорошей питательной средой для развития и размножения микроорганизмов (бактерий, грибов), вызывая тем самым биоповреждения строительных материалов и увеличивая аллергенную опасность жилой среды для здоровья населения, в последнее время отмечена опасность поражения людей микотоксинами, которые могут активно продуцироваться микробами на поверхности строительных материалов, что убедительно показано Нильсеном К.Ф. с соавторами в работе [23], где было исследовано влияние относительной влажности и температуры на рост и метаболизм восьми микроскопических грибов на 21 различном виде строительных материалов. Для контроля микотоксинов в строительных материалах разработаны хроматографические, хромато-масс-спектрометрические методики анализа, в том числе с использованием ВЭЖХ [22-26]. В отечественных нормативных документах пока имеются только методики ТСХ и ВЭЖХ, которые необходимо адаптировать на стадии пробоподготовки к анализу строительных материалов. Например, для этих целей представляет интерес аттестованная ВЭЖХ методика, разработанная ЗАО «Аквилон»: «Методика выполнения измерений массовой доли афлатоксинов В1, В2, G1 и G2 в пищевых продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии». Свидетельство №29-08 от 04.03.2008.

В табл. 2 приведен перечень строительных материалов с добавками отходов и возможных химических выделений из них в окружающую среду. Легколетучие вещества целесообразно определять методами ГЖХ, ароматические соединения и фенолы – методами ГЖХ и ВЭЖХ, неорганические ионы – методами ионной хроматографии и электрофорезом. В табл. 3 приведена подборка действующих нормативных документов, регламентирующие методики определения содержания вредных химических веществ в воздухе помещений, в которых имеются полимерсодержащие строительные и отделочные материалы, включая офисы, помещения дошкольных и учебных заведений.

Таблица 2. Строительные материалы с добавками отходов и перечень добавок и химических веществ, выделение которых следует контролировать при проведении эколого-гигиенической экспертизы стройматериалов

Наименование материалов	Область применения	Перечень добавок	Возможное химическое выделение в окружающую среду
1	2	3	4
Природно-каменные материалы (камень, щебень, гравий)	Наружная отделка зданий, облицовочные плиты, наполнитель для стеновых материалов	Органические связующие (эпоксидная смола, битум), отходы мусоросжигательных заводов и др.	Эпихлоргидрин, дибутилфталат, аммиак, фтор, свинец, никель, хром, кадмий, железо, ртуть, цинк, кобальт, медь и др. металлы, микотоксины

1	2	3	4
Лесные материалы и изделия	Стены, пол, потолок, внутренняя отделка, встроенное оборудование	Органические смолы как связующее к ДСП и ДВП (меланинформальдегидная, фенолформальдегидная, карбомидформальдегидная)	Формальдегид, фенол, аммиак, ацетон, этилацетат, микотоксины
Керамические материалы и изделия из глинодержащего сырья (кирпич, керамическая плитка, легкий керамзитобетон)	Стены, внутренняя и наружная отделка зданий и помещений, санитарно-строительные изделия	Гальваношламы, железистые осадки очистных сооружений, пластифицирующие добавки и др.	Сера, фтор, металлы (железо, свинец, хром, никель, кадмий, магний, молибден, цинк, медь, кобальт и др.)
Полимерные строительные материалы (более 100 видов)	Покрытие пола, стен, отделочные материалы, конструкционные, клеи, мастики	Пигменты, антиоксиданты, пластификаторы	Все классы летучих органических соединений
Неорганические вяжущие изделия (гипс, известь, цемент, портландцемент)	Внутренняя отделка помещений, а также в качестве связующих для других материалов (бетон, строительный раствор)	Полимерные смолы, шлаки доменных печей, электрофосфорные шлаки, отходы глиноземного производства, химической промышленности, минеральные удобрения, фосфогипс	Летучие органические вещества, фтор, фосфор, металлы
Бетон и строительные растворы	Стены, перекрытия, каркас, внутренняя отделка помещений	Гальваношламы, отходы мусоросжигательных заводов, пылевые отходы различных производств, фосфогипс, осадки очистных сооружений, пластифицирующие добавки	Хром, свинец, никель, кадмий, железо, кобальт, магний, медь, алюминий, марганец, ртуть, стронций, цинк, фтор, мышьяк, фосфор, сера

1	2	3	4
Теплоизоляционные материалы (минеральная вата, ячеистый бетон, пеностекло, перлит, вермикулит, ДСП, пенопласты)	Теплоизоляция ограждающих конструкций, оборудование трубопроводов, акустическая защита	Полимерные смолы, органические связующие, отходы целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности	Фенол, формальдегид, стирол, ацетон, бутилацетат, этилацетат и другие летучие органические вещества, микотоксины
Органические связующие и гидроизоляционные материалы (битум, деготь, асфальтобетон, рубероид, толь, полимербетон, гермитизол, пороизол, герлен)	Сборное домостроение, герметизация, гидроизоляция	Отходы химической, целлюлозно-бумажной, текстильной промышленности	Фенол, крезол, формальдегид, стирол, толуол, ксилолы и другие летучие органические вещества
Лаки, краски	Отделочные работы	Гальваношламы, железистые осадки очистных сооружений	Этилацетат, бутилацетат, ксилол, толуол, стирол, фенол, крезол и др. летучие органические вещества

Таблица 3. Распространенные композиции полимерных материалов, используемых в отделочных строительных материалах, и аттестованные хроматографические методы контроля экотоксикантов

Основа полимерных материалов	Приоритетные вредные вещества, выделяемые в воздушную среду	Методы определения
Полистирол и сополимеры стирола	Стирол	МУК 4.1.662-97. Методические указания по определению массовой концентрации стирола в атмосферном воздухе методом газовой хроматографии МУ 2.1.2.1829-04. Санитарно-

гигиеническая оценка полимерных и полимерсодержащих строительных материалов и конструкций, предназначенных для применения в строительстве жилых, общественных и промышленных зданий

		МУК 4.1.994-00. Санитарно-химическая оценка полимерных материалов, предназначенных для применения в видеодисплейных терминалах, персональных электронно-вычислительных машинах и элементах систем на их основе
	Бензол	МУК 4.1.618-96. Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в атмосферном воздухе
Поливинилхлоридные пластики	Бензол, толуол, этилбензол, бензальдегид	МУК 4.1.618-96. Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в атмосферном воздухе
	Хлорированные углеводороды, ароматические соединения, фталаты	ГОСТ 26150-84. Материалы и изделия строительные полимерные отделочные на основе поливинилхлорида. Метод санитарно-химической оценки МУК 4.1.1957-05. Газохроматографическое определение винилхлорида и ацетальдегида в воздухе МУК 4.1.1205-03. Газохроматографическое определение бензола, трихлорэтилена, толуола, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола, <i>m</i> -, <i>n</i> -ксилолов, <i>o</i> -ксилола, стирола, изопротилбензола, <i>o</i> -хлортолуола и нафталина в воде МУК 4.1.1046-01. Газохроматографическое определение <i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>n</i> -ксилолов в воздухе МУК 4.1.1061-01. Хромато-масс-спектрометрическое определение летучих органических веществ в почве и отходах производства и потребления
Эпоксидные смолы	Эпихлоргидрин	МУ 2715-83. Методические указания по определению вредных веществ в воздухе. Выпуск XVIII. Методические указания по газохроматографическому определению эпихлоргидрина в воздухе
Фенолформальдегидные смолы	Формальдегид	РД 52.04.186-89, 5.3.3.7. Формальдегид (метод с ацетилацетоном) МУК 4.1.1045-01. ВЭЖХ определение формальдегида и предельных альдегидов (C2-C10) в воздухе

		МУК 4.1.1053-01. Ионохроматографическое определение формальдегида в воздухе
	Акрилонитрил	РД 52.04.186-89,5.3.2. Определение акрилонитрила (ГХ-метод)
	Ацетальдегид	МУК 4.1.599-96. Методические указания по определению ацетальдегида в атмосферном воздухе
	метанол	МУК 4.1.1046а-01. Газохроматографическое определение метанола в воздухе МУК 4.1.255-96. Газохроматографическое измерение концентраций метилового спирта с применением для отбора пассивных дозиметров в воздухе рабочей зоны
	Фенол	МУК 4.1.733-99. Хромато-масс-спектрометрическое определение фенола в воздухе МУК 4.1.1478-03. Определение фенола в атмосферном воздухе и воздушной среде жилых и общественных зданий методом высокоэффективной жидкостной хроматографии МУК 4.1.733-99. Хромато-масс-спектрометрическое определение фенола в воздухе
Пенополиуретаны	Нитрилы, амины, ароматические соединения	МУК 4.1.1044а-01. Газохроматографическое определение акрилонитрила, ацетонитрила, диметиламина, диметилформамида, диэтиламина, пропиламина, триэтиламина и этиламина в воздухе

Заключение

Таким образом, как показал анализ научной литературы и нормативной документации, к важнейшим экотоксикантам, подлежащим обязательному определению при исследовании выделений из полимерсодержащих строительных материалов, относятся в случае фенолформальдегидных смол - формальдегид, фенол, метанол и бензол; в случае карбамидных смол - формальдегид, метанол и органические амины; в случае полиуретанов - бутадиен, толуилендиизоцианат, толуилендиамин, диметилбензиламин, триэтиламин, диметилэтанолламин, триэтанолламин, органические растворители. При анализе полиолефинов актуальным является контроль стирола, производных бензола, алифатических углеводородов и их хлорпроизводных.

Рассмотренные органические экотоксиканты можно эффективно контролировать на уровне ПДК с использованием современных методик концентрирования (жидкостная и твердофазная экстракция) и комплекса

хроматографических методик, прежде всего капиллярной ГЖХ с пламенно-ионизационным или хромато-масс-спектрометрическим детектированием и ВЭЖХ с оптическими методами детектирования.

Для этой цели разработаны и аттестованы сорбционно-хроматографические и экстракционно-хроматографические методики, в том числе с применением хромато-масс-спектрометрии. Вместе с тем, строительные материалы в условиях эксплуатации поражаются грибами и плесенью, выделяющими микотоксины. Необходимо разработать и аттестовать методики контроля микотоксинов в строительных материалах, взяв за основу методики определения микотоксинов в сельскохозяйственной или пищевой продукции.

Список литературы

1. Шефтель В.О. Вредные вещества в пластмассах: Справочник. – М.: Химия, 1991. 544 с.
2. Кромптон Т. Анализ пластиков. – М. Мир, 1988, 679 с.
3. Berge B. The ecology of building materials. – Elsevier Ltd. – 2009. 453 p.
4. Зибарев П.В., Эфа А.К., Крупеников Р.Б. Хроматографическое определение полимерных добавок в дорожных битумах // Вестник ТГАСУ. - 2001. № 2. С. 184-191.
5. Крупеников Р.Б. Контроль качества полимерных строительных материалов методом газовой хроматографии с использованием радиационно-модифицированных сорбентов. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук, Томск, 2002 г., 25 с.
6. Зубкова Т.П., Недавний О.И., Зибарев П.В., Система контроля качества полимерных материалов в современных строительных технологиях. Вестник ТГАСУ. №1, 2007. с. 191-203.
7. Рудаков О.Б., Подолина Е.А., Хорохордина Е.А., Харитоновна Л.А.. Влияние состава бинарных растворителей на экстракцию фенолов из водных сред //Журнал физической химии, 2007, Т. 81, №12. с. 2278-2283
8. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Подолина Е.А., Фан Винь Тхинь Усовершенствованные методики экстракции из строительных материалов и анализа фенолов с применением фотоколориметрии и ВЭЖХ Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения. Вып. 1, 2008, с.93-99
9. Фан Винь Тхинь, Подолина Е.А., Рудаков О.Б. Определение фенольных аддитивов и мономеров в строительных материалах // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения. Вып. 2, 2009, с.67-73.
10. Рудаков О.Б, Фан Винь Тхинь, Подолина Е.А. Нормально-фазовая ВЭЖХ фенольных стабилизаторов полимерных материалов // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения. Вып. 2, 2009, с. 74-80.
11. Рудаков О.Б, Фан Винь Тхинь, Григорьев А.М., Черепяхин А.М Экстракционно-хроматографическое определение антиоксидантов фенольного типа в бутилкаучуке//Сорбционные и хроматографические процессы, №4, 2009, с. 582-589
12. Рудаков О.Б, Хорохордина Е.А., Подолина Е.А., Бочарникова И. В. Экстракционно-спектрофотометрический и экстракционно-хроматографический анализ фенолов в отделочных строительных материалах // Бутлеровские сообщения. 2009. Т.17. №7. с.41-45

13. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Харитонов Л.А. Применение ацетонитрила для извлечения двухатомных фенолов из водно-солевых растворов и анализа методом ВЭЖХ //Журн. аналитич. химии, 2008, №5, с.514-518.
14. Фан Винь Тхинь, Хорохордина Е.А., Подолина Е.А., Рудаков О.Б. Контроль свободных фенолов в строительных полимерах //Контроль свободных фенолов в строительных полимерах//Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2008. № 1. С. 47-54.
15. Златкис А., Преториус В. Препаративная газовая хроматография.1974. М.:– Мир,408 с.
16. Другов Ю.С., Березкин В.Г. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. - М.: Химия, 1981, 256 с.
17. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Практическое руководство. С-Пб. «Теза», 1999. 622 с.
18. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографический анализ газов. Практическое руководство. Изд.2-е. – С-Пб.: Анатолия, 2001, 426 с.
19. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. Уч. пособие для вузов. Изд. 2-е. –С-Пб., 2002, 464с.
20. Баскин З. Л. Промышленный газохроматографический эколого-аналитический контроль//Российский химич. журн., 2002, т. 56, № 4 с. 93-99.
21. Подолина Е.А., Рудаков О.Б. Современные способы концентрирования фенолов из объектов окружающей среды // Бутлеровские сообщения, 2009. Т. 15. № 2. С. 24-36.
22. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филипов А.А., Селеменев В.Ф., Приданцев А.А.. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. – Воронеж: Водолей. 2004. -528 с.
23. Nielsen K.F., Holm G., Uttrup L.P., Nielsen, P.A. Mould growth on building materials under low water activities. Influence of humidity and temperature on fungal growth and secondary metabolism//International Biodeterioration and Biodegradation. V. 54, № 4, 2004, p. 325-336.
24. Nielsen K.F., Gravesen S., Nielsen P.A., Andersen B., Thrane U., Frisvad J.C. Production of mycotoxins on artificially and naturally infested building materials //Mycopathologia. v.145, №1, 1999, p. 43-56.
25. Nielsen K.F., Thrane U., Larsen T.O., Nielsen P.A., Gravesen S. Production of mycotoxins on artificially inoculated building materials//International Biodeterioration and Biodegradation, V. 42, №1, 1998, p. 9-16.
26. Hippelein M. Rügamer M. Ergosterol as an indicator of mould growth on building materials//International Journal of Hygiene and Environmental Health. V. 207, № 4, 2004, p. 379-385.

Грошев Евгений Николаевич – начальник учебно-пожарной части Воронежского института государственной противопожарной службы МЧС России, Воронеж

Рудаков Олег Борисович - д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732) 717617

Groshev Eugeny N. - the chief of educational fire brigade of the Voronezh institute of the state fire-prevention service of the Ministry of Emergency Measures of Russia, Voronezh, e-mail: vigps@mail.ru

Rudakov Oleg B. - d.kh.n., professor, head of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

Фан Винь Тхинь – аспирант кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

Подолina Елена Алексеевна - к.х.н., докторант кафедры химии Воронежского архитектурно-строительного университета, Воронеж

Phan Vinh Thinh - post-graduate student of the chair of chemistry Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, e-mail: phanvinhthinh@gmail.com

Podolina Elena A. - k.kh.n., doctorant of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh