

О. Г. Левченко, д-р техн. наук (НТУУ «КПІ»),
С. М. Степанюк, канд. техн. наук (ІЕ ім. Є. О. Патона НАН України)

РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ ЗВАРЮВАЛЬНИХ АЕРОЗОЛІВ З МЕТОЮ ЗМЕНШЕННЯ ПРОФЕСІЙНОЇ ЗАХВОРЮВАНOSTI

Обґрунтовано необхідність досліджень розчинності зварювальних аерозолів (ЗА) в біологічних середовищах як показника їх токсичності, яким можна користуватись при розробленні нових марок зварювальних матеріалів із поліпшеними гігієнічними характеристиками. Наведено опис запропонованої методики дослідження розчинності відібраних під час зварювання проб ЗА і результати відпрацювання методики. Вибрано оптимальні умови проведення дослідів з визначення розчинності ЗА в біологічних середовищах: вид розчинника, температура та час розчинення. Показано, що розчинність ЗА в дистильованій воді не суттєво відрізняється від розчинності у імітаторах крові та деяких інших біологічних середовищах.

Ключові слова: зварювальні аерозолі, розчинність, методика, біологічні середовища.

Обоснована необходимость исследований растворимости сварочных аэрозолей (СА) в биологических средах как показателя их токсичности, которым можно пользоваться при разработке новых марок сварочных материалов с улучшенными гигиеническими характеристиками. Приведено описание предлагаемой методики исследования растворимости отобранных при сварке проб СА и результаты отработки методики. Выбраны оптимальные условия проведения опытов по определению растворимости СА в биологических средах: вид растворителя, температура и время растворения. Показано, что растворимость СА в дистиллированной воде не слишком существенно отличается от растворимости в имитаторах крови и других биологических средах.

Ключевые слова: сварочные аэрозоли, растворимость, методика, биологические среды.

It was provided the justification about required researches of welding fumes (WF) solubility in biological environments as an indicator of their toxicity which can be used within the process of the new welding materials development with improved hygienic characteristics. The description of the proposed methods and results of the solubility researches of the WF tests within welding process was given. The optimal conditions for WF solubility tests in biological environments had been chosen: a type of solvent,

temperature and time of solution. It was proved that WF solubility in distilled water does not significantly differ from solubility in blood simulators and other biological environments.

Keywords: *welding fumes, solubility, methods, biological mediums.*

Відомо, що електродугові процеси супроводжуються виділенням в повітря робочої зони зварювальних аерозолів (далі – ЗА), рівень виділень яких визначається способом і режимом зварювання, видом та маркою зварювального матеріалу (електродів, флюсів, порошкових дротів тощо) [1], а розчинність хімічних сполук, які входять до складу ЗА, суттєво характеризує їх токсичну дію на організм людини. Так, розчинні сполуки калію визначають біологічний вплив ЗА на організм людини. Цитотоксичний ефект ЗА визначається переважно дією розчинних сполук фтору та марганцю [2]. Звідси випливає необхідність проведення досліджень розчинності ЗА в біологічних середовищах. Це дозволить отримати в подальшому розуміння біологічного і токсичного впливу хімічних сполук, що входять до складу ЗА, а також отримати інформацію щодо взаємозв'язку токсичності комплексних хімічних сполук ЗА з їх фізико-хімічними властивостями. Такі дослідження будуть корисними для розробників зварювальних матеріалів, що дозволить враховувати отримані дані в процесі розробки нових марок із поліпшеними гігієнічними характеристиками. Застосування цих матеріалів дозволить зменшити їх токсичну дію на організм зварників, поліпшити умови праці і знизити рівень професійних захворювань.

Метою роботи є дослідження залежностей розчинності ЗА в різних біологічних середовищах як показника їх токсичності від хімічного складу покриття зварювальних електродів. При цьому одним із важливих завдань є розроблення та відпрацювання відповідної методики.

Зазвичай розчинність ЗА визначається в дистильованій воді та простих моделях біологічних середовищ: шлункового соку, крові тощо. І хоча вважається, що на шлунково-кишковий тракт припадає лише 10 % ЗА, що потрапляють до організму людини, саме це кислотне середовище спричиняє найбільшу розчинну дію. Тому в своїх основних дослідженнях ми використовували дистильовану воду та 0,3 % розчин HCl як аналог шлункового соку.

Методика дослідження розчинності зварювальних аерозолів у воді та імітаторах шлункового соку

З метою порівняльних досліджень біологічної активності зварювальних аерозолів на організм людини було відпрацьовано методику визначення їх розчинності у воді та імітаторах шлункового соку. Як імітатор шлункового соку використовували 0,3 % розчин соляної кислоти (0,3 % HCl) у воді.

Прилади та засоби вимірювань

Для проведення дослідження щодо розчинення ЗА було використано такі прилади: ваги аналітичні ВЛР-200 (2 клас точності), електрична піч СНОЛ 7,2/1100, термостат, ексікатор (ГОСТ 25336-82Е), силікагель (ГОСТ 3956-76), тиглі фарфорові № 3 (ГОСТ 9147-86), фільтри обеззолені з синьою стрічкою діаметром 55 мм (ТУ 2642-001-42624157-98), лійки скляні (ГОСТ 25336-82Е), склянки хімічні на 100 мл (ГОСТ 25336-82Е), колби конічні на 100 мл (ГОСТ 25336-82Е).

Проведення дослідів

Відбирання проб ЗА для їх розчинення здійснювалось відповідно до стандарту [3] методом повного уловлювання аерозолю, що утворюється під час зварювання, за допомогою спеціального стенду з фільтром ФПП, встановленого на шляху руху ЗА із укриття зони зварювання.

Відібрану пробу ЗА вагою 0,05 г насипаємо в стакан ємністю 100 мл, наливаємо 50 мл дистильованої води, нагрітої до 37⁰С (в іншому випадку – розчин 0,3 % НСІ у воді), ставимо в термостат з водою температурою 37⁰С і витримуємо протягом чотирьох годин, постійно підтримуючи температуру 37⁰С ±1⁰С.

Після цього розчин відфільтровуємо на обеззоленому фільтрі, попередньо висушеному в фарфоровому тиглі в електропечі при температурі 105⁰С протягом двох годин, охолодженому в ексікаторі до кімнатної температури і зваженому. Після закінчення процесу фільтрування фільтри висушували при температурі 105⁰С і знову зважували.

Осад повністю переносимо на фільтр, промиваючи 3...4 рази водою. Після того, як осад зібрано на фільтрі, залишаємо його на ніч для природнього підсушування.

Наступного дня фільтр з осадом поміщаємо в фарфоровий тигель, в якому висушувався чистий фільтр, ставимо в електропіч з температурою 105⁰С і витримуємо його протягом двох годин.

Після висушування тигель з осадом на фільтрі виймаємо з електропечі, охолоджуємо в ексікаторі, заповненому силікагелем, до кімнатної температури і зважуємо.

Обробка результатів

Масову частку нерозчинного остатку (X, %) вираховуємо за формулою

$$X = \frac{m_1 - m_2}{a} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де m_1 – маса фільтра з осадком, г;

m_2 – маса чистого фільтра після висушування, г;

a – маса навіски ЗА, г.

Зазвичай хімічний склад ЗА визначають за допомогою рентгенофлюоресцентного аналізу на приладах типу рентгенівського

спектрометра СРМ-25, як це було зроблено на попередніх етапах роботи. Аналіз відбувається з поверхні площею до 12 см². Однак для аналізу необхідна відповідна кількість речовини (хоча б 0,25 г), що надзвичайно важко досягається в дослідах із розчинності ЗА (оскільки дослідний зразок складає лише 0,03...0,05 г). Тому визначення хімічного складу нерозчинного залишку проводилось за допомогою аналітичного комплексу на базі скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) JEOL JSM35CF, обладнаного рентгенівським спектрометром з дисперсією по енергії рентгенівських квантів (модель INCA Energy-350, елементний аналіз від В до U).

Частину фільтра з нерозчинним залишком поміщали в камеру електронного мікроскопа (рис. 1), де за допомогою енергодисперсійного спектрометра визначали кількісний елементний склад нерозчинного залишку. Проводили аналіз кількох ділянок (не менше трьох) розміром ~25 мм². Враховуючи, що розмір складових ЗА на рівні мікрон, така методика, хоча і локального аналізу, дозволяє отримати дані про хімічний елементний склад ЗА. Оскільки основу обеззоленого фільтра складає вуглець, то цей елемент виключали з аналізу, що однак не викривляє склад ЗА, тому, що в ньому вуглець не міститься в відчутних дозах. Проведені порівняльні аналізи результатів, отриманих на СРМ-25 і INCA Energy-350, підтвердили коректність застосування обраної методики для аналізу ЗА та його нерозчинного осаду.

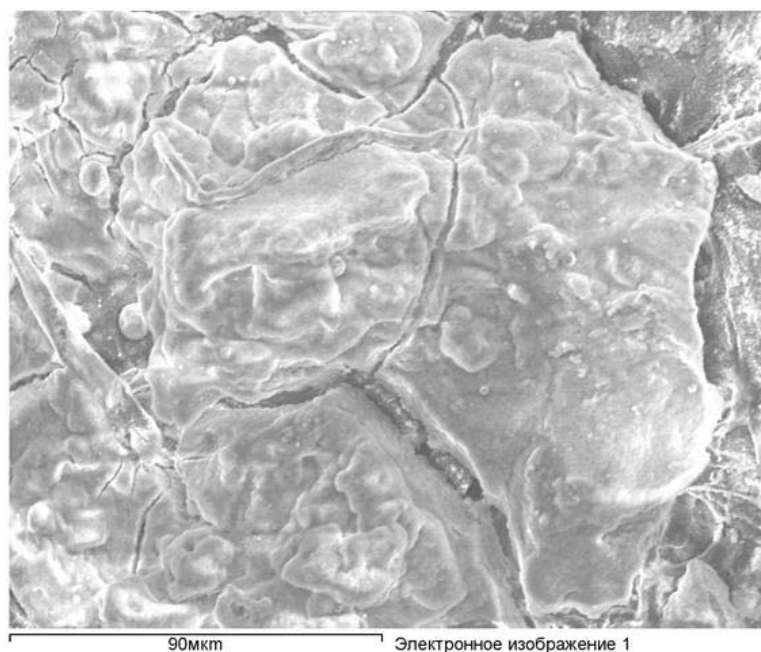


Рис. 1. Зображення осаду ЗА, що утворюється при зварюванні електродами АНО102 на СЕМ при збільшенні в 600 разів

Відпрацювання методики

Відомо, що процес розчинення найбільш активно протікає впродовж першої доби, більше того, у випадку імітатора шлункового соку

показники розчинності різко зростають в перші же години. Тому в своїх дослідях ми обмежували час до 24 годин.

На першому етапі досліджень було проведено відпрацювання методики. В якості дослідного зразка використовували ЗА, отриманий під час зварювання дослідними електродами АНО102 з покриттям основного виду. Аналіз елементного складу показав наявність в ЗА таких компонентів: заліза (до 16 %), марганцю (до 4 %), фтору (до 30 %), калію (до 16 %), натрію (до 5 %) та інших елементів.

Методику відпрацьовували на кількох водних розчинах (дистильована вода, 3 % та 0,3 % розчини *HCl*) при різній температурі (100°C, 60°C, 37°C, 20°C) за різний проміжок часу (від 10 хвилин до 24 годин). Проводили по шість паралельних експериментів.

Схема аналізу нерозчинного осаду ЗА на фільтрі за допомогою енергодисперсійного спектрометра INCA Energy-350 представлена на рис. 2, а відповідний елементний склад – в табл. 1.



Рис. 2. Схема аналізу нерозчинного осаду ЗА (дослідні електроди) на фільтрі за допомогою енергодисперсійного спектрометра INCA Energy-350

Експериментальні дані отриманого нерозчинного осаду ЗА в різних водних розчинах при різній температурі за різний проміжок часу представлені в табл. 2.

Згідно з отриманими даними (табл. 1), при розчиненні в дистильованій воді зміна температури з 37°C до 100°C незначним чином впливає на величину нерозчинного осаду. Не призводить до суттєвих змін і збільшення часу з 10 хвилин до 4 годин.

Таблиця 1

Елементний склад нерозчинного осаду ЗА (дослідні електроди) на фільтрі, визначений за допомогою енергодисперсійного спектрометра INCA Energy-350

| Спектр | O | F | Al | Si | K | Ca | Ti | Mn | Fe | Cu | Усього |
|----------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------|
| 1 | 28,11 | 29,00 | 1,39 | 2,40 | 0,84 | 11,83 | 0,52 | 5,20 | 19,11 | 1,61 | 100,00 |
| 2 | 28,35 | 27,08 | 1,48 | 3,04 | 0,83 | 11,61 | 0,49 | 6,04 | 19,97 | 1,11 | 100,00 |
| 3 | 28,63 | 29,99 | 1,29 | 2,82 | 0,82 | 10,59 | 0,66 | 5,45 | 18,70 | 1,04 | 100,00 |
| Середнє | 28,36 | 28,69 | 1,39 | 2,75 | 0,83 | 11,34 | 0,56 | 5,56 | 19,26 | 1,25 | 100,00 |
| Станд. відхил. | 0,26 | 1,48 | 0,09 | 0,32 | 0,01 | 0,66 | 0,09 | 0,43 | 0,65 | 0,31 | |
| Макс. | 28,63 | 29,99 | 1,48 | 3,04 | 0,84 | 11,83 | 0,66 | 6,04 | 19,97 | 1,61 | |
| Мін. | 28,11 | 27,08 | 1,29 | 2,40 | 0,82 | 10,59 | 0,49 | 5,20 | 18,70 | 1,04 | |

Значний вплив на розчинність ЗА спричиняє кисле середовище. Так 3 % водний розчин HCl за 4 години майже повністю розчиняє ЗА. А при використанні аналогу шлункового соку (0,3 % розчин HCl) після чотирьох годин при 37°C нерозчинний осад складає лише 5 %.

Таблиця 2

Експериментальні дані нерозчинного осаду ЗА

| Температура, °C | Час, год. | Нерозчинний осад ЗА, % |
|----------------------|-----------|------------------------|
| У дистильованій воді | | |
| 100 | 1/6 | 56 |
| 60 | 2 | 62 |
| 37 | 4 | 53 |
| У 3 % розчині HCl | | |
| 37 | 4 | 1,5 |
| У 0,3 % розчині HCl | | |
| 37 | 4 | 5 |

Досліди по відпрацюванню методики також виявили обмеження по визначенню розчинності ЗА. Оскільки не завжди фільтрати (відфільтрований розчин) прозорі, а іноді бувають навіть з осадом, то розраховувати розчинність у таких випадках не коректно. Тому результати проведених експериментів представлено в значеннях нерозчинного осаду.

Окреме дослідження безпосередньо обеззоленого фільтру на СЕМ проілюструвало щільність фільтру з синьою стрічкою (рис. 3): прохідні

отвори здатні пропустити субмікронні об'єкти, якими можуть бути «недорозчинені» агломерати наноскладових ЗА.

Результати досліджень показали, що в першу чергу розчиняються сполуки калію та натрію, навіть у дистильованій воді при температурі 37 °С, а в кислому середовищі вони розчиняються повністю. Сполуки фтору та кальцію проявляють певну стійкість у дистильованій воді та починають розчинятись лише при підвищених температурах (60, 100 °С). Однак в кислому середовищі, навіть у 0,3 % розчині HCl , вони розчиняються повністю. Найбільш стійкі сполуки марганцю та заліза – навіть у 3 % розчині HCl вони лишаються в нерозчинному осаді в достатній кількості та, судячи з наявності великої частки кисню, присутні у вигляді оксидів.

Цікаво, що розчинність сполук марганцю вища, ніж сполук заліза. Отримані в нашій роботі дані абсолютних значень цих елементів після розчинення в різних умовах порівнювати не можна, оскільки при розрахунку вагових процентів програма автоматично нормує всю суму на 100 %. Отже їх частка буде зростати за рахунок зменшення частки інших елементів, нівелюючи тим самим розчинення самих сполук заліза та марганцю. Однак аналіз отриманих результатів показав, що у вихідному стані в ЗА відношення заліза до марганцю складає:

$$Fe/Mn \text{ (вихід. стан)} = 3,8;$$

а після 4-х годин розчинення в 3 % розчині HCl при 37 °С це відношення вже матиме вигляд

$$Fe/Mn \text{ (3\% HCl)} = 0,8.$$

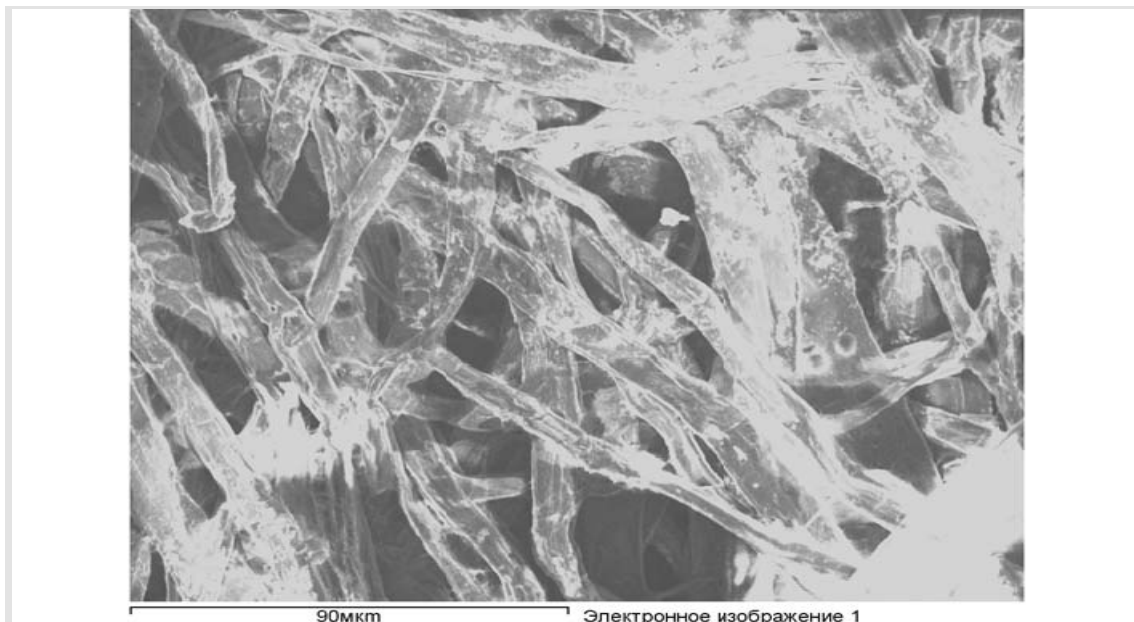


Рис. 3. Зображення обеззоленого фільтру з синьою стрічкою на СЕМ при збільшенні в 600 разів

Отже, за отриманими даними розчинність сполук марганцю в ЗА, що утворюються під час зварювання електродами АНО102, нижча, ніж заліза.

У підсумку проведених методичних напрацювань для подальших досліджень впливу складу електродних покриттів різного виду на розчинність ЗА в якості основних було обрано умови, що імітують роботу зварника впродовж половини робочої зміни: 0,3 % розчин *HCl* (як імітатор шлункового соку) при 37°C упродовж 4-х годин. А для порівняння – аналогічні умови в дистильованій воді, розчинність в якій не занадто суттєво відрізняється від розчинності в імітаторах крові та деяких інших біологічних середовищах.

Висновки

Розроблено методику визначення розчинності хімічних сполук, що входять до складу зварювальних аерозолів, у воді та імітаторах шлункового соку, яку може бути використано для досліджень біологічної дії зварювальних аерозолів на організм людини (зварників).

Встановлено, що у дистильованій воді при температурі 37 °С в першу чергу частково розчиняються сполуки калію та натрію, а в кислому середовищі вони розчиняються повністю. Сполуки фтору та кальцію у дистильованій воді розчиняються лише при підвищених температурах (60, 100 °С), в кислому середовищі (навіть у 0,3 % розчині соляної кислоти) вони розчиняються повністю. Найбільш стійкі до розчинення сполуки марганцю та заліза, які навіть у 3 % розчині соляної кислоти лишаються в нерозчинному осаді. Розчинність сполук марганцю вища, ніж сполук заліза. Збільшення ступеня розчинності хімічних речовин певною мірою свідчить про підвищення їх токсичної дії на організм людини, що може викликати професійні захворювання зварників.

Отримані результати необхідні для фахівців гігієни та охорони праці, а також розробникам нових марок зварювальних матеріалів із поліпшеними гігієнічними характеристиками.

Список літератури

1. Levchenko O. G. Processes of welding fume formation (review) // The Paton Welding Journal. – 1996. – Vol. 8. – № 4. – P. 210–215.

2. Походня И. К. Зависимость токсичности сварочной пыли от содержания в ней фтора и марганца / И. К. Походня, С. А. Супрун, Е. Н. Оноприенко // Гигиена труда : Респ. межвед. сб. – 1983. – Вып. 19. – С. 20–24.

3. ДСТУ ISO 15011-1:2008. Охорона здоров'я та безпека у зварюванні та споріднених процесах. Лабораторний метод відбирання аерозолів і газів, утворюваних під час дугового зварювання. Частина 1. Визначення рівня виділень і відбір проб для аналізу мікрочастинок аерозолів. – [Чинний від 2008.08.15]. – К.: Держспоживстандарт України, 2011. – 8 с.

Дата подання статті до збірника – 05.02.2016 р.