

**МИНИСТЕРСТВО НА ЗДРАВЕОПАЗВАНЕТО
НАЦИОНАЛЕН ЦЕНТЪР ПО ОБЩЕСТВЕНО ЗДРАВЕ И АНАЛИЗИ**

ЕМИЛИЯ КОСТАДИНОВА МАВРОДИЕВА

**ХИГИЕННА ФИЗИКОХИМИЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА
ИЗКУСТВЕНИ МИНЕРАЛНИ ВЛАКНА**

АВТОРЕФЕРАТ

**на Дисертация за присъждане на образователна и научна степен
“ДОКТОР“**

НАУЧНА СПЕЦИАЛНОСТ: “ХИГИЕНА“ – шифър 03.01.32

НАУЧЕН РЪКОВОДИТЕЛ:

Доц. Радка Годорова Луканова, дх

София, 2018 г.

Дисертационният труд съдържа 111 страници и е онагледен с 25 таблици, 20 фигури и библиография от 162 литературни източници.

СПИСЪК НА ИЗПОЛЗВАНИТЕ СЪКРАЩЕНИЯ

| | |
|---|--|
| ААС | Атомноабсорбционна спектрометрия |
| ГГДИ | Горна граница на доверителния интервал |
| ГС | Гранична стойност |
| ДГДИ | Долна граница на доверителния интервал |
| ИАОС | Изпълнителна агенция по околна среда |
| ЕП | Еквивалентен пункт |
| ИМВ | Изкуствени минерални влакна |
| отн. % | Относителен процент |
| ПААС | Пламъкова атомноабсорбционна спектрометрия |
| СКСД | Свободен кристален силициев диоксид |
| Ср. см. бр. конц. на респ. влакна | Средносменна бройна концентрация на респирабилни влакна |
| Ср. см. мас. конц. на инх. фр. на праха | Средносменна масова концентрация на инхалабилната фракция на праха |
| ВИА | Институт по трудова медицина на немските профсъюзи |
| CRM | Сертифициран референтен материал |
| d | Диаметър на влакно, μm |
| f/cm^3 | Брой влакна в един кубичен сантиметър |
| $F_{\text{теорет.}(P95\%,f)}$ | F-критей на Фишер за сравняване на 2 средноквадратични отклонения – теоретична стойност |
| $F_{\text{експ.}}$ | F-критей на Фишер за сравняване на 2 средноквадратични отклонения – експериментална стойност |
| HSE/NPL | Тестов препарат за определяне разделителната способност на светлинния микроскоп |
| IARC | Международна агенция за изследвания върху рака |
| ICP-AES | Атомноемисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма |
| IR- | Спектрометрия в инфрачервената област на спектъра |
| l | Дължина на влакно, μm |
| l:d | Отношение на дължина към диаметър на влакно |
| LOD | Граница на откриване |
| LOQ | Граница на определяне |
| LWGMD | Средногеометричен диаметър, претеглен по дължина |
| mass % | Процент по маса |
| $n_A (n_i)$ | Брой паралелни анализи (измервания) |
| P95% | Статистическа вероятност 95% |
| pH | Показател за киселинност/алкалност на воден разтвор |
| PE | Perkin Elmer – производител на аналитична апаратура |
| REACH | Регламент № 1907/2006 г. |
| PCM (ФАКО) | Фазовоконтрастна светлинна микроскопия |
| PLM | Поляризация микроскопия |
| $r_{\text{теорет.}(P95\%,f)}$ | Корелационен коефициент – теоритична стойност |
| $r_{\text{експ.}}$ | Корелационен коефициент – експериментална стойност |
| RI | Рефрактивен индекс |
| RM | Референтен материал |
| S | Средноквадратично отклонение |
| SEM | Сканираща електронна микроскопия |

| | |
|---------------------------------|--|
| $t_{\text{теорет. (P95\%, f)}}$ | t-критерий на Стюдънт за сравняване на средни стойности – теоритична стойност |
| $t_{\text{експ.}}$ | t-критерий на Стюдънт за сравняване на средни стойности – експериментална стойност |
| VIS- | Спектрометрия във видимата област на спектъра |
| λ | Дължина на вълната, nm |
| cm^{-1} | Обратен сантиметър |
| dm^3/min | 1 кубичен дециметър за 1 минута |
| $\text{mg/l (dm}^3)$ | 1 милиграм разтворено вещество в един литър (кубичен дециметър) разтворител |
| mg/m^3 | 1 милиграм в 1 кубичен метър |
| ppm | Единица за следови съдържания на химични елементи – части на милион |
| $x_{\text{ср.}} (\bar{x})$ | Средна стойност на резултата за анализа |
| $\overline{УВ}$ | Средна стойност на измерената абсорбция в празната проба |
| σ | Стандартно геометрично отклонение |

ВЪВЕДЕНИЕ

Изкуствени минерални влакна (ИМВ) е термин за общо описание на голям брой силикатни влакнести материали: стъклени и огнеупорни влакна; стъклена, скална, шлакова вати и др.

Материалите от ИМВ са придобили изключително значение в света, в т.ч. и България като заместители на азбеста в топло-, хидро-, електро-, шумоизолации, уплътнители, фрикционни изделия, армировки и др. Здравното им значение се обуславя от прахообразувания характер на производството на изделията и дейностите с тях и свързаните с това потенциални здравни рискове от прахова експозиция за работещите с тези материали.

Тази група прахове е обект на активни проучвания в света през последните 40 години. Интересът за проучването им се провокира от доказаната професионална белодробна заболяемост при експозиция на азбестови влакна (мезотелиом на плеврата, азбестоза, белодробен рак) от една страна и сходството по технически и други физикохимични свойства между азбеста и някои видове ИМВ от друга. През последните две десетилетия на миналия век в света са събрани много данни от експериментални изследвания, които хвърлят светлина върху връзката между физикохимичните свойства на влакнестите прахове и техните биологични ефекти и заострят вниманието върху потенциалния риск от специфично, включително канцерогенно въздействие на някои видове ИМВ. Някои видове влакна са включени в списъка на вероятните канцерогени в класификацията на IARC.

Въз основа на данните от физикохимичните и експериментални изследвания на биологичните ефекти на ИМВ в рамките на Европейския съюз е утвърден с Директива 97/69/ЕС комплекс от физикохимични критерии (средногеометричен диаметър претеглен по дължина (LWGMD) и съдържание на алкални и алкалоземни оксиди) и определени тестове в експерименти „in vivo“ за класифициране в групата на вероятните канцерогени (категория 1B и 2) и етикетирание на опасните разновидности ИМВ, като се подчертава необходимостта от оценка на всеки конкретен вид минерална вата по тези критерии. Физикохимичните критерии по Директива 97/69/ЕС са въведени в РБългария с Регламенти 1907/2006 г. и 1272/2008 г., които определят условията за класифициране на ИМВ в изолационните материали. Успоредно с това за хигиенна оценка на професионалната експозиция на образувачите се от тях прахове се въвежда нормативен показател за специфични ефекти – бройна концентрация на респирабилни влакна.

В професионален контакт с прахове от тези материали в страната са голям брой, в повечето случаи малки групи работници, ангажирани както при производството, така и при монтажа и демонтажа на изделията (изолаторчици, пещоремонтчици в ТЕЦ и металургията, работници в строителството, авто-, електромонтьори и др).

Българските и голям брой вносни изолационни материали от ИМВ в употреба в страната към настоящия момент не са характеризирани в аспект на специфични биологични ефекти, а хигиенната оценка на професионалната експозиция в рутинната практика се извършва само по общия показател - концентрация по маса на инхалабилната фракция на праха.

В съответствие с необходимостта от оценка на потенциалния риск от професионална експозиция на ИМВ на нивото на съвременните знания за биологичното им действие, настоящата разработка е фокусирана върху изследването на влакната в използваните материали и в праха при работа с тях по съвременните показатели за специфични ефекти на минерални влакнести прахове.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Цел на дисертационния труд е хигиенна физикохимична характеристика на изолационните материали от ИМВ и на влакнестия прах във въздуха на работната среда при работа с такива материали по съвременните показатели за специфично действие на изкуствени минерални влакна.

ЗАДАЧИ

1. Разработване и валидиране на аналитични процедури за определяне на биологичнозначимите компоненти на химичния състав на ИМВ както следва:

1.1. Съдържание на алкални, алкалоземни оксиди и алуминиев оксид с прилагане на ААС и комплексонетрия;

1.2. Съдържание на общ силицев диоксид по VIS-спектрометричен метод.

2. Определяне на характеристичните в аспект на специфично биологично действие физикохимични параметри на ИМВ в материали и прах във въздуха:

2.1. Определяне на средногеометричния диаметър, претеглен по дължина на влакната в произвеждани и употребявани в страната материали от ИМВ.

2.2. Определяне на дисперсните разпределения на влакнести прахове във въздуха при работа с материали от ИМВ.

2.3. Определяне на съдържанието на алкални, алкалоземни оксиди, алуминиев оксид, общ и свободен кристален силицев диоксиди в произвеждани и употребявани в страната материали от ИМВ.

3. Измерване и хигиенна оценка на праховата професионална експозиция при работа с изолационни материали от ИМВ:

3.1. Измерване на средносменната бройна концентрация на респирабилни влакна при производство и употреба на изолационни материали, съдържащи изкуствени минерални влакна по персонален метод.

3.2. Измерване на средносменната масова концентрация на инхалабилната фракция на праха при производство и употреба на изолационни материали, съдържащи изкуствени минерални влакна по персонален метод.

4. Подготовка на указание за безопасна работа с материали от ИМВ.

ПОСТАНОВКИ, МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Проби от материали.

По отношение на характеристикните за специфично въздействие на ИМВ физикохимични параметри са изследвани български (стъклена и мергелна вата и изделия от тях) и изолационни материали, внос от Русия (картон и платно от базалтови влакна), Турция (стъклени и каменни вати), Германия (керамични влакна) и Китай (керамични влакна). Всички материали са характеризирани по отношение съдържание на алкални, алкалоземни, алуминиеви оксиди и общ SiO_2 и показателя за канцерогенен потенциал LWGMD. Част от материалите са анализирани за съдържание на свободен кристален силициев диоксид.

За определяне на LWGMD материалите са подготвени за микроскопски анализ чрез натрошаване в чукова мелница за 15 s, проверка на рефрактивния индекс (RI) за съответствие с обхвата на РСМ - анализ ($\text{RI} > 1,51$), диспергиране във вода с използване на мокрител (натриев хексаметафосхат) и филтруване на аликвотни части от суспензията през мембранен филтър с размер на порите 0,45 μm .

При разработването и оценката на аналитичните процедури за определяне на алкални, алкалоземни и алуминиеви оксиди са използвани материали от керамични, стъклени, мергелни и базалтови влакна.

При разработването на аналитичната процедура за ААС определяне на алкални и алкалоземни оксиди са изпитани при сравнение 3 методики за минерализиране на пробите с 5-кратни анализи на стъклена вата: методика № 1 (по ВІА) с обработка на пробата с HF и H_2SO_4 , следващо третиране с разредена HCl , стапяне на получения неразтворим остатък с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и извличане на стопилката с разредена HCl ; методика № 2 - обработка на пробата със смес от концентрирани HNO_3 и HClO_4 и престой 1 денонощие и методика № 3 - минерализиране на пробата със смес от концентрирани HNO_3 и HClO_4 и царска вода.

Оценката на разработените ААС, комплекснометрични и VIS-спектрофотометрична процедури за определяне на биологично значимите компоненти на химичния състав на влакната (уточняване на LOD, LOQ, повторяемост, неопределеност) е направена по резултати от многократни анализи на стандарти, изкуствени смеси, различни материали от ИМВ и празни проби, съдържащи използваните реактиви без определяемите компоненти, както и при сравнение на процедурите за определяне на алкални и алкалоземни оксиди помежду им или по отношение на паралелни данни от ICP-AES анализ.

Професионални групи работници

Обхванати са 21 професионални групи работници на 10 обекта, от които 10 професионални групи работещи при производство на изолационни материали с експозиция на стъклени, мергелни и керамични влакна на 4 обекта и 11 професионални групи по монтаж на изолационни вати българско производство (стъклени и мергелни вати) и от внос (базалтови материали) на 6 обекта.

Проби от въздуха

При определяне на професионалната експозиция на ИМВ са взети 27 проби инхалабилна фракция прах на филтър от перхлорвинилови влакна, тип ФПП-15 и 32 проби на мембранен филтър с размер на порите 0,8 μm . Бройният и тегловен параметри са определени като средносменни стойности, с успоредно пробовземане по работни операции, с хронометраж на операциите при обхващане на 1 до 2 работни смени и обемна скорост на аспириране на въздуха 2 dm^3/min . Определени са относителните стандартни отклонения и доверителните интервали при $P=95\%$ на резултатите от измерванията на броя на влакната в 100 видни полета. Установените при измерванията паралелни данни за масовата и бройна концентрация са изследвани като отношения на измерени стойности към съответните ГС за взаимна зависимост с корелационен анализ.

При вземането на пробите и анализа е извършен контрол на фоновите замърсявания на филтрите с полеви и лабораторни празни проби.

За характеризиране на дисперсното разпределение на влакната във въздуха са взети 21 проби на мембранни филтри с размер на порите 0,8 μm . Пробовземането е проведено при открита и ориентирана надолу повърхност на филтъра (open face) и обемна скорост на аспириране на въздуха 2 dm^3/min . За всяко работно място за взети по 3 проби с различна продължителност (5, 20 и 60 min) за постигане на оптимална плътност на покритие на филтъра с частици. От мембранните филтри са подготвени препарати за микроскопско наблюдение по ацетон-триацетиновата препаративна техника.

Сертифицирани референтни материали (CRM), референтни материали (RM) и изкуствени смеси.

Използвани са CRM за AAC при разработването и прилагането на аналитичната процедура за AAC определяне на алкални и алкалоземни метали в ИМВ; CRM за ICP-AES при анализите на химичния състав на ИМВ; RM за кварц и кристобалит при определяне съдържанието на общ и свободен кристален силициев диоксид и изкуствени смеси от Al_2O_3 и SiO_2 и CaO , MgO и SiO_2 в различни отношения при разработването на аналитичните процедури за комплексометрично определяне на алуминиев оксид и алкалоземни оксиди (CaO , MgO).

От RM са подготвени прахове за VIS-спектрофотометричен анализ чрез стриване в ахатов хапан и пресяване през сито с размери на отворите 63 μm , а за IR-спектрофотометричен анализ – чрез стриване и пресяване до размери 63 μm и отделяне на фракцията под 5 μm със седиментация по Стокс в пипета на Андреазен.

Изкуствените смеси са подготвени чрез стриване на съответните компоненти до размери на частиците под 60 μm , при микроскопски контрол, теглене с точност 0,001 g и хомогенизиране в ахатов хапан в продължение на 15-20 min.

Използвани методи

Валидирана IR – спектрометрична методика за количествено определяне на СКСД в % по маса; Фазовоконтрастен микроскопски метод (PCM) за определяне на бройната концентрация на респирабилни влакна във въздуха и дисперсното разпределение на размерите на частиците в прах от въздуха при производство и употреба на ИМВ;

Микроскопска PLM методика за определяне на RI на ИМВ по Бекова линия. Микроскопски метод (Регламент № 761/23.07.2009) за определяне на LWMGD. Валидирана методика за определяне на средносменната масова концентрация на инхалабилната фракция на прах от ИМВ; За статистическа обработка на резултатите е използван вариационен анализ за изчисление на параметрите на определяне по разработените аналитични процедури и корелационен анализ на резултатите от оценка на експозицията по двата нормативни параметъра.

Апаратура

Микроскопските анализи са извършени на поляризационен микроскоп с приставка за фазов контраст, тип Imager A1, "Zeiss". Измерванията на влакната са направени с окулярен микрометър на Walton-Becket, тип G-22, калибриран с обект микрометър 1/0,01, „Carl Zeiss”. За периодична проверка на минималния видим диаметър на влакната е използван тестов препарат HSE/NPL Mark II. За проверка на имерсионни течности е използван дигитален рефрактометър, тип „Abbe“, AR2008, „A. Kruss-Optronic“, с обхват 1,3 – 1,7 нр. Определянето на алкални и алкалоземни оксиди в ИМВ е извършено с атомноабсорбиционен спектрофотометър с пламъков атомизатор, PE 3110, а при определяне на химичния състав на ИМВ е използван сканиращ ICP-спектрометър, JY 24, Jobin Yvon. Съдържанието на общ силициев диоксид в ИМВ е определено с UV/VIS – спектрофотометър, Lambda 5, PE, а съдържанието на свободен кристален силициев диоксид – с IR - спектрофотометър, Model 883, PE с аналитична област $4000 \div 200 \text{ cm}^{-1}$. При комплексонометричните определения на Al_2O_3 и алкалоземни оксиди, за измерване рН на разтворите е използван микропроцесорен рН-метър, тип рН 211, комплектован с електрод BA 25, за рН от 1 до 14. Гравиметричното определяне е извършено с електронна двуинтервална везна, тип CP 225D. Пробите от въздуха (на мембранен филтър и филтър ФПП-15) са взети с персонални пробовземни помпи с електронностабилизиран дебит, тип Gillian, SKC и Casella, калибрирани с еталонен дебитомер, тип Gilibrator, Gillian. Химичната обработка на пробите е извършена със стандартно лабораторно оборудване.

РЕЗУЛТАТИ

Процедура за определяне на алкални и алкалоземни оксиди с ААС.

Резултатите от проведените сравнителни изпитания на методиките за мокро минерализиране (табл. 1) не доказват значими разлики между средноквадратичните отклонения по F-критерия на Фишер и между средните стойности на измерените концентрации за натрий и алкалоземни метали по t-критерия на Стюдънт за трите изпитани методики и за калий – по методики № 1 и № 3 ($F_{\text{експ.}} < F_{\text{теорет(P95\%,f)}}$ и $t_{\text{експ.}} < t_{\text{теорет(P95\%,f)}}$) – табл. 2. На тази база и предвид значително по-голямата трудоемкост и времеемкост на обработката по ВІА за целите на изследването беше подбрана методика № 3.

Процедурата е следната: пробата се стрива с етилов алкохол, третира се на горещо с концентрирани HNO_3 и HClO_4 , след което се обработва с царска вода при същите условия. Минерализатът се прехвърля количествено с $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ в мерителна колба. По същата процедура се разработва и празна проба.

Калибриране: от изходните стандартни разтвори се приготвят работни стандартни разтвори чрез разреждане с вода (Na, K, Ca) или с разтвор на La (Mg). За Mg предварително се приготвя междинен стандартен разтвор с концентрация $0,1 \text{ mg/cm}^3$.

Инструментални условия: дължина на вълната $\lambda=330,2 \text{ nm}$ за Na; $\lambda=769,9 \text{ nm}$ за K; $\lambda=422,7 \text{ nm}$ за Ca и $\lambda=285,2 \text{ nm}$, процеп $0,7 \text{ nm}$ за всички елементи и включен деутериев коректор за Mg. От получените данни за всеки елемент се построява стандартна крива с координати: абсорбция (A) – концентрация (mg/dm^3). Работните стандартни разтвори се пулверизират в окислителен пламък въздух/ C_2O_2 . За K измерването се извършва спрямо фон йонизационен буфер (разтвор на Na), а при Ca и Mg – спрямо фон разтвор на ланатан.

Параметрите на определянето са установени с многократни анализи на празни и реални проби от ИМВ.

Стандартните криви за определяне съдържанията на алкални (Na, K) и алкалоземни (Ca, Mg) метали са представени на фиг. 1 до фиг. 4.

Резултатите от изследванията на празни проби за определяне на Na_2O , K_2O , CaO, MgO (табл. 3) установяват LOD в интервала $0,0006 \text{ mass } \%$ до $0,023 \text{ mass } \%$, а LOQ – в интервала $0,001 \text{ mass } \%$ до $0,044 \text{ mass } \%$, най-високи за определянето на Na_2O и най-ниски - за MgO.

Средноквадратичните отклонения на средните стойности на аналитичните резултати за реалните проби (табл. 4) обхващат всички възможни източници на случайни грешки в аналитичния ход и се установяват в интервала от $0,01 \text{ mass } \%$ до $1,1 \text{ mass } \%$. Коефициентът на вариация на резултатите се установява в интервала 3-4 отн. % при определяне на Na_2O и в областта от 3 до 7 отн. %, при определяне на ниски, под $2 \text{ mass } \%$ съдържания K_2O , а при определяне на CaO - от 3 до 8 отн. % и MgO – от 1 до 4 отн. %, независимо от съдържанието на алкалоземните метали в пробите.

Таблица 1. Резултати от сравнително изпитване на различни методики за подготовка на пробите за ААС-анализ.

| № по ред | Изпитвана методика | Na | | K | | Ca | | Mg | |
|----------|--------------------|---|---------------------------------------|---|---------------------------------------|---|---------------------------------------|---|---------------------------------------|
| | | ср. ст-ст $x_{ср.}, \mu\text{g}/\text{cm}^3$ | средноквадрат. откл. S на $x_{ср}$ | ср. ст-ст $x_{ср.}, \mu\text{g}/\text{cm}^3$ | средноквадрат. откл. S на $x_{ср}$ | ср. ст-ст $x_{ср.}, \mu\text{g}/\text{cm}^3$ | средноквадрат. откл. S на $x_{ср}$ | ср. ст-ст $x_{ср.}, \mu\text{g}/\text{cm}^3$ | средноквадрат. откл. S на $x_{ср}$ |
| 1 | Методика № 1* | 766,7 | 8,0 | 105,3 | 0,4 | 1599,7 | 23,2 | 391,8 | 3,6 |
| 2 | Методика № 2** | 760,3 | 8,4 | 103,0 | 0,3 | 1576,7 | 29,8 | 387,5 | 6,3 |
| 3 | Методика № 3*** | 759,7 | 16,0 | 104,5 | 1,2 | 1575,0 | 18,9 | 387,5 | 6,3 |

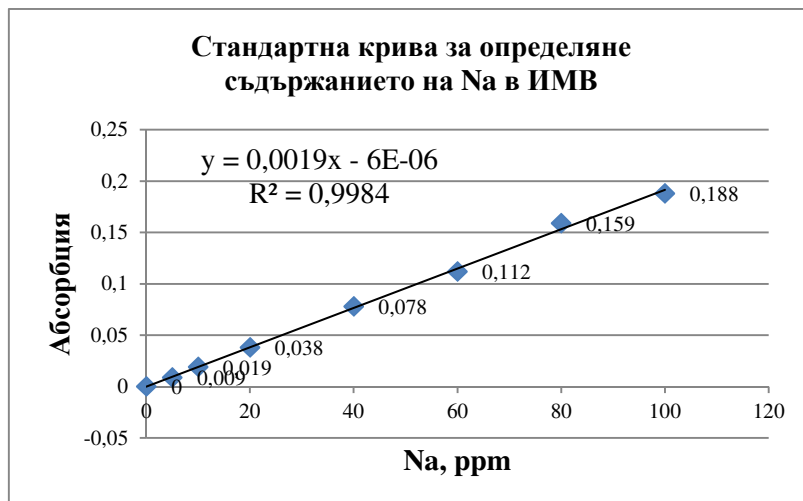
*Обработка с HF и H₂SO₄ и следващо третиране с разредена HCl, стапяне на минералния остатък с Na₂B₂O₇·10H₂O и извличане на стопилката с разредена HCl.

**Минерализиране със смес от HNO₃ и HClO₄ и 1 денонощие престой.

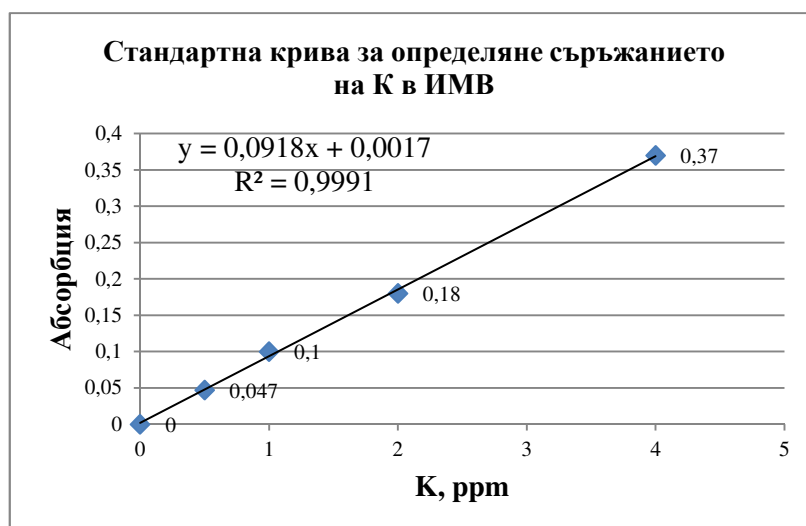
***Третиране със смес от HNO₃ и HClO₄ и следваща обработка с царска вода.

Таблица 2. Сравнение на резултатите от изпитване на методиките за мокро минерализиране на пробата по критериите на Фишер и Стюдънт.

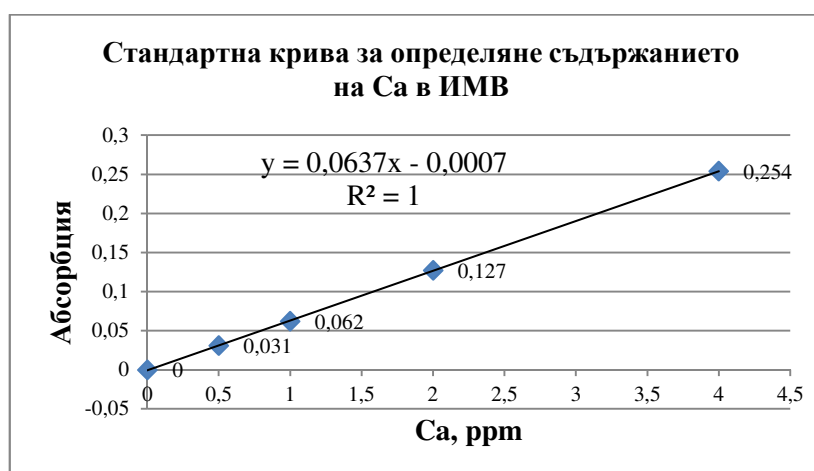
| Na ₂ O | | K ₂ O | | CaO | | MgO | | F _{теорет.} (P95%, f) | t _{теорет.} (P95%, f) |
|--|---|---|---|---|---|--|---|--------------------------------|--------------------------------|
| F _{експ.} | t _{експ.} | F _{експ.} | t _{експ.} | F _{експ.} | t _{експ.} | F _{експ.} | t _{експ.} | | |
| F _{1,2} =1,1 I и II мет. | t _{1,2} =1,36 I и II мет. | F _{1,2} -няма съответствие I и II мет. | t _{1,2} -няма съответствие I и II мет. | F _{1,2} =1,65 I и II мет. | t _{1,2} =1,5 I и II мет. | F _{1,2} =3,06 I и II мет. | t _{1,2} =1,46 I и II мет. | 5,05 | 2,23 |
| F _{1,3} =4,0 I и III мет. | t _{1,3} =0,96 I и III мет. | F _{1,3} =1,78 I и III мет. | t _{1,3} =1,54 I и III мет. | F _{1,3} =1,51 I и III мет. | t _{1,3} =2,03 I и III мет. | F _{1,3} =3,06 I и III мет. | t _{1,3} =1,46 I и III мет. | | |
| F _{2,3} =3,6 II и III мет. | t _{2,3} =0,08 II и III мет. | F _{2,3} -няма съответствие II и III мет. | t _{2,3} -няма съответствие II и III мет. | F _{2,3} =2,49 II и III мет. | t _{2,3} =0,12 II и III мет. | F _{2,3} =1 II и III мет. | t _{2,3} =1,46 II и III мет. | | |



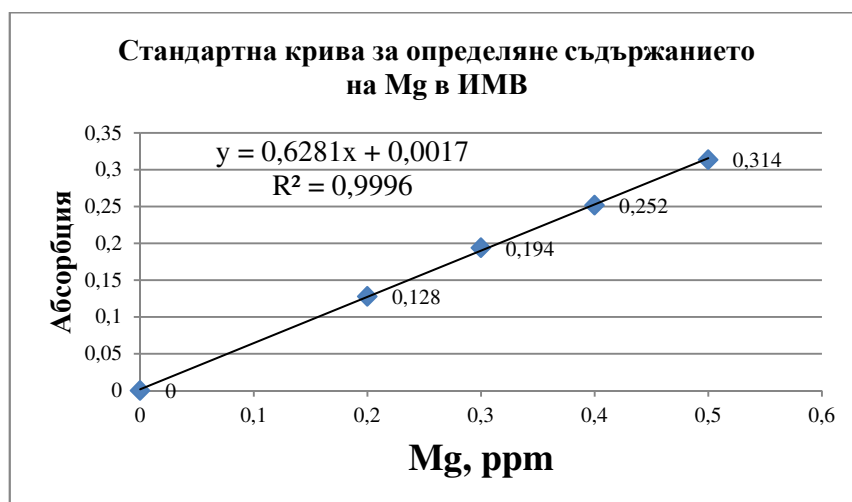
Фиг. 1. Стандртна крива за определяне на натрий в ИМВ.



Фиг. 2. Стандртна крива за определяне на калий в ИМВ.



Фиг. 3. Стандртна крива за определяне на калций в ИМВ.



Фиг. 4. Стандартна крива за определяне на магнезий в ИМВ.

Таблица 3. Резултати от анализи на празни проби по ААС процедурата за определяне на Na₂O, K₂O, CaO, MgO.

| Аналит | Уравнение на стандартната скала | Брой паралелни анализи | Измерена абсорбция, \bar{y}_B , ppm | Средно-квадратично отклонение, S_y | LOD* (аналит, mass %) | LOQ** (аналит, mass %) |
|-------------------|---------------------------------|------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| Na ₂ O | $y=0,0019x-6E^{-6}$ | 10 | 0,0000792 | 0,0004 | 0,023 | 0,044 |
| K ₂ O | $y=0,0918x+0,0017$ | 10 | 0,0039032 | 0,0005 | 0,004 | 0,005 |
| CaO | $y=0,0637x-0,0007$ | 10 | 0,0001 | 0,0003 | 0,005 | 0,009 |
| MgO | $y=0,6281x+0,017$ | 10 | 0,0001 | 0,0003 | 0,0006 | 0,001 |

*LOD: $x_{min} = \frac{\bar{y}_B + 3\sigma_B}{b}$

**LOQ: $x_{min} = \frac{\bar{y}_B + 6\sigma_B}{b}$

Таблица 4. Резултати от атомноабсорбционно определяне на Na₂O, K₂O, CaO и MgO в три вида каменни вати.

| Изследван изолационен материал | Аналит | Брой проби | Брой анализи | Измерено съдържание на аналита, mass % | Средно-квадрат. откл., $S_{cp.}$, mass % | Коеф. на вариация (%) |
|---------------------------------|-------------------|------------|--------------|--|---|-----------------------|
| Каменна вата II - вид: проба 5 | Na ₂ O | 3 | 1 | 4,00 | 0,13 | 3,25 |
| | K ₂ O | 3 | 1 | 0,20 | 0,01 | 5,00 |
| | CaO | 3 | 1 | 12,34 | 1,1 | 7,67 |
| | MgO | 3 | 1 | 15,93 | 0,14 | 0,94 |
| Каменна вата III - вид: проба 6 | Na ₂ O | 3 | 1 | 1,77 | 0,05 | 2,82 |
| | K ₂ O | 3 | 1 | 0,69 | 0,02 | 2,90 |
| | CaO | 3 | 1 | 9,23 | 0,29 | 3,14 |
| | MgO | 3 | 1 | 16,73 | 0,24 | 2,05 |
| Каменна вата IV - вид: проба 7 | Na ₂ O | 3 | 1 | 0,73 | 0,03 | 4,11 |
| | K ₂ O | 3 | 1 | 1,92 | 0,14 | 7,29 |
| | CaO | 3 | 1 | 11,90 | 0,68 | 4,56 |
| | MgO | 3 | 1 | 19,07 | 0,83 | 4,35 |

Процедура за комплексонометрично определяне на Al_2O_3 , CaO и MgO .

За определяне на Al_2O_3 , CaO и MgO са извършени изпитания на комплексонометричния метод.

Процедурата включва стриване на пробата с етилов алкохол, стапяне с 6-кратно количество Na_2CO_3 при $1100^\circ C$, разлагане на стопилката с воден разтвор на HCl в съотношение 1:1 и гореща дестилирана вода, неколккратно третиране на суспензията с концентрирана HCl на горещо и филтруване през количествен филтър „бяла лента“ в мерителна колба. След изгаряне на филтъра ($600^\circ C$) минералният остатък се обработва с концентрирани HF и H_2SO_4 на горещо. При наличие на минерален остатък той се стапя с $K_2S_2O_7$ при $1100^\circ C$. Стопилката се извлича с гореща дестилирана вода и няколко капки концентрирана H_2SO_4 , а извлекът се добавя към основния филтрат в същата мерителна колба. Разработват се най-малко две успоредни проби.

Предварително се определя титърът на комплексон III по отношение на Al_2O_3 , CaO , MgO и титъра на $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ спрямо комплексон III (табл. 5).

Таблица 5. Процедури за определяне титъра на комплексон III по отношение на Al_2O_3 , CaO , MgO и титъра на $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ спрямо комплексон III.

| Титър Процедура | 0,05 mol/dm ³ комплексон III спрямо Al_2O_3 | 0,05 mol/dm ³ комплексон III спрямо CaO | 0,05 mol/dm ³ комплексон III спрямо MgO | 0,05 mol/dm ³ $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ спрямо комплексон III |
|--------------------|--|--|--|---|
| Основен разтвор | Стандартен разтвор на Al_2O_3 | 0,05 mol/dm ³ $CaCO_3$ | 0,05 mol/dm ³ MgO | 0,05 mol/dm ³ комплексон III |
| Обработка | 10 % NH_4OH | - | - | - |
| | Воден разтвор на HCl 1:1 | | | |
| Добавка | 0,05 mol/dm ³ комплексон III | 20 % KOH до pH 12 | Буферен разтвор с pH 10 | Буферен разтвор с pH 4,7 |
| | Ацетатен буферен р-р | | | |
| Титрант | 0,05 mol/dm ³ $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ | 0,05 mol/dm ³ комплексон III | 0,05 mol/dm ³ комплексон III | 0,05 mol/dm ³ $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ |
| Индикатор | Ксиленолоранж | Калконкарбо- нова киселина | Ериохромчерно Т | Ксиленолоранж |
| ЕП | Червено оцветяване | Лилав до мастиленосин | Виненочервен до металносин | Лимоненожълт до оранжевочервен |

Измерването на Al^{3+} , Ca^{2+} и сумата от Ca^{2+} и Mg^{2+} е съгласно табл. 6.

Таблица 6. Процедури за измерване на концентрациите на Al^{3+} , Ca^{2+} и сумата от Ca^{2+} и Mg^{2+} в ИМВ.

| Йони | Al^{3+} | Ca^{2+} | $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ |
|-----------|---|---|---|
| Процедура | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Обработка | 0,05 mol/dm ³ комплексон III, кипене при 100°C и охлаждане до стайна t°; Вод. разтвор на NH ₄ OH 1:1 до рН 5 | - | - |
| | Буферен разтвор рН 5, загряване до кипене и рязко охлаждане | | |
| | Титруване на излишъка от комплексон III с 0,05 mol/dm ³ (CH ₃ COO) ₂ Zn.2H ₂ O | | |
| Добавка | NaF до връщане на цвета, загряване до кипене и охлаждане до стайна t° | 0,05 mol/dm ³ комплексон III, изразходван при титруване на Al^{3+} | 0,05 mol/dm ³ комплексон III, изразходван при титруване на Al^{3+} |
| | | Загряване до кипене и охлаждане до стайна t° | Буферен разтвор с рН 10 |
| | | 20 % КОН до рН 11 | Загряване до кипене и охлаждане до стайна t° |
| Титрант | 0,05 mol/dm ³ (CH ₃ COO) ₂ Zn.2H ₂ O | 0,05 mol/dm ³ комплексон III | 0,05 mol/dm ³ комплексон III |
| Индикатор | Ксиленолоранж | Калконкарбонова киселина | Ериохромчерно Т |
| ЕП | Лимоненожълт до оранжевочервен | Лилав до мастилено-син | Виненочервен до метал-носин |

Mg^{2+} , съответно MgO се изчислява по разликата от резултатите от двете титрувания. За сравнение се използва претитрувана проба. Извършват се 3 паралелни измервания.

Резултатите от изследванията на празни проби за определяне на Al_2O_3 , CaO, MgO (табл. 7) показват отсъствие на странични замърсявания в използваните реактиви (не се регистрира съдържание на определяните оксиди в 90 % от анализираниите проби), LOD се установяват в интервала 0,73 - 1, 26 mass %, а LOQ – в интервала 1,35 - 2,3 mass %, най-високи за определянето на CaO и най-ниски - за Al_2O_3 .

Таблица 7. Резултати от анализи на празни проби по процедурата за комплексонометрично определяне на Al₂O₃, CaO, MgO.

| Аналит | Брой проби | Брой анализи | Обем на изразходван титрант, \bar{y}_B , cm ³ | Средно-квадрат. откл., $S_{\bar{y}}$ | y'_{min} * | y''_{min} ** | LOD, аналит, mass % | LOQ, аналит, mass % |
|--------------------------------|------------|--------------|--|--------------------------------------|--------------|----------------|---------------------|---------------------|
| Al ₂ O ₃ | 10 | 30 | 0,01 | 0,032 | 0,065 | 0,12 | 0,73 | 1,35 |
| CaO | 10 | 30 | 0,01 | 0,032 | 0,065 | 0,12 | 1,26 | 2,3 |
| MgO | 10 | 30 | 0,01 | 0,032 | 0,065 | 0,12 | 0,9 | 1,66 |

$$*y'_{min} = \bar{y}_B + \frac{3\sigma_B}{\sqrt{n_A}}$$

$$**y''_{min} = \bar{y}_B + \frac{6\sigma_B}{\sqrt{n_A}}$$

Резултатите от анализите на изкуствени смеси (табл. 8) дават данни за съответствие на аналитично определените с вложените в изкуствените смеси количества на трите оксида (доверителните интервали на измерените концентрации включват стойностите на внесените в смесите количества). Средноквадратичните отклонения на средните стойности на аналитичните резултати обхващат всички възможни източници на случайни грешки в аналитичния ход и се установяват в интервала от 0,79 до 1,83 mass % за 7 от общо 9 анализирани изкуствени смеси. В същия интервал се разпределят и стойностите на $S_{cp.}$, изведени по резултатите от анализ на 7 вида ИМВ (табл. 16). За две от изкуствените смеси, едната с 37,5 %-но съдържание на CaO, другата – с 37,5 %-но съдържание на MgO, се откроява значимо по-голяма дисперсия на резултатите ($S_{cp.} > 3$), най-вероятно причинена от недостатъчна хомогенизация в етапа на подготовката на смесите.

Таблица 8. Резултати от комплексонометрично определяне на Al₂O₃, CaO, MgO в изкуствени смеси.

| Аналит | Компоненти на изк. смеси (анлит, mass %) | Брой проби | Брой анализи | Измерено съдържание на аналита, mass % | Средно-квадрат. откл., $S_{cp.}$, mass % | *ГГДИ _(P95%) , mass % | *ДГДИ _(P95%) , mass % |
|--------------------------------|--|------------|--------------|--|---|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ , SiO ₂ 9,3% Al ₂ O ₃ | 6 | 18 | 9,13 | 0,80 | 9,54 | 8,72 |
| | Al ₂ O ₃ , SiO ₂ 52,1 % Al ₂ O ₃ | 6 | 18 | 51,69 | 0,89 | 52,14 | 51,23 |
| | Al ₂ O ₃ , SiO ₂ 89,1% Al ₂ O ₃ | 6 | 18 | 89,39 | 0,79 | 89,79 | 88,98 |
| CaO | CaO, MgO, SiO ₂ 7,7 % CaO | 6 | 18 | 7,66 | 0,98 | 8,16 | 7,15 |
| | CaO, MgO, SiO ₂ 37,5 % CaO | 6 | 18 | 36,15 | 3,11 | 37,74 | 34,55 |
| | CaO, MgO, SiO ₂ 69,2 % CaO | 6 | 18 | 68,2 | 1,83 | 69,14 | 67,05 |

Таблица 8. Продължение.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----|---|---|----|-------|------|-------|-------|
| MgO | CaO, MgO, SiO ₂ 69,2 % MgO | 6 | 18 | 69,23 | 0,86 | 69,67 | 68,78 |
| | CaO, MgO, SiO ₂ 37,5 % MgO | 6 | 18 | 39,21 | 3,23 | 40,87 | 37,54 |
| | CaO, MgO, SiO ₂ 7,7 % MgO | 6 | 18 | 7,73 | 1,03 | 8,26 | 7,20 |

$$\bar{x} \pm \frac{t(P,f)_{\text{ср.}}}{\sqrt{n_i}}$$

Коефициентът на вариация при комплексометричен анализ на ИМВ се установява при определяне на Al в областта от 2,7 – 4,0 %, при високи съдържания над 20 %, а при определяне на Ca от 7,5 % до 16,9 % и за Mg от 3,7 % до 49,6 %, регистрирано за съдържание под 3% (табл. 9).

Таблица 9. Резултати от комплексометрично определяне на Al₂O₃, CaO, MgO в ИМВ.

| Изследван изолационен материал | Аналит | Брой проби | Брой анализи | Измерено съдържание на аналита, mass % | Средно-квадрат. откл., S _{ср.} , mass % | Коеф. на вариация (%) |
|--------------------------------|--------------------------------|------------|--------------|--|--|-----------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Стъклена вата I вид: проба 1 | Al ₂ O ₃ | 6 | 18 | 5,79 | 1,08 | 18,7 |
| | CaO | 6 | 18 | 8,94 | 1,39 | 15,5 |
| | MgO | 6 | 18 | 2,62 | 1,30 | 49,6 |
| Стъклена вата II вид: проба 2 | Al ₂ O ₃ | 6 | 18 | 6,05 | 1,24 | 20,5 |
| | CaO | 6 | 18 | 8,16 | 0,91 | 11,1 |
| | MgO | 6 | 18 | 4,83 | 1,18 | 24,3 |
| Стъклена вата III вид: проба 3 | Al ₂ O ₃ | 6 | 18 | 6,45 | 1,08 | 16,7 |
| | CaO | 6 | 18 | 7,58 | 1,28 | 16,9 |
| | MgO | 6 | 18 | 4,06 | 1,08 | 26,6 |
| Каменна вата I вид: проба 4 | Al ₂ O ₃ | 6 | 18 | 14,87 | 1,76 | 11,8 |
| | CaO | 6 | 18 | 9,83 | 1,03 | 10,5 |
| | MgO | 6 | 18 | 17,53 | 0,73 | 4,2 |
| Каменна вата II вид: проба 5 | Al ₂ O ₃ | 6 | 18 | 13,56 | 1,39 | 10,25 |
| | CaO | 6 | 18 | 10,69 | 0,80 | 7,5 |
| | MgO | 6 | 18 | 16,43 | 1,21 | 7,4 |
| Каменна вата III вид: проба 6 | Al ₂ O ₃ | 6 | 18 | 40,28 | 1,63 | 4,0 |
| | CaO | 6 | 18 | 10,30 | 0,80 | 7,8 |
| | MgO | 6 | 18 | 17,53 | 0,65 | 3,7 |
| Каменна вата IV вид: проба 7 | Al ₂ O ₃ | 6 | 18 | 32,64 | 0,87 | 2,7 |
| | CaO | 6 | 18 | 10,49 | 1,20 | 11,4 |
| | MgO | 6 | 18 | 17,67 | 0,80 | 4,5 |

За **оценка** на точността на комплексометричното определяне е проведено на лабораторната база на Изпълнителна агенция по околна среда (ИАОС), сравнително определяне на съдържанието на Al₂O₃ в два вида ИМВ по стандартния по ВІА ІСР-

AES-метод (табл. 10) и паралелно са определени по ААС-метода съдържанията на алкалоземни оксиди в три вида ИМВ (табл. 11).

Таблица 10. Съдържание на Al_2O_3 , в mass %, определено по ICP-AES и комплексонометричен метод в анализирани материали.

| Вид ИМВ | ICP-AES | Комплексонометричен метод |
|-----------------------|---------|---------------------------|
| Стъклена вата - Merck | 22,1 | 19,5 < 20,8 < 22,1 |
| Керамични влакна | 70,2 | 67,2 < 68,9 < 70,6 |

Таблица 11. Съдържание на алкалоземни оксиди, mass %, определено по ААС и комплексонометричен метод в три вида ИМВ.

| Вид ИМВ | ААС | | | | Комплексонометричен метод | | | |
|--------------------------------|-------------|---|-------------|---|---------------------------|---|-------------|---|
| | CaO, mass % | Средно-квадрат. откл., $S_{cp.}$, mass % | MgO, mass % | Средно-квадрат. откл., $S_{cp.}$, mass % | CaO, mass % | Средно-квадрат. откл., $S_{cp.}$, mass % | MgO, mass % | Средно-квадрат. откл., $S_{cp.}$, mass % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Каменна вата II вид - проба 5 | 12,34 | 1,1 | 15,93 | 0,14 | 10,69 | 0,80 | 16,43 | 1,21 |
| Каменна вата III вид - проба 6 | 9,23 | 0,29 | 16,73 | 0,24 | 10,30 | 0,80 | 17,53 | 0,65 |
| Каменна вата IV вид - проба 7 | 11,90 | 0,68 | 19,07 | 0,83 | 10,49 | 1,2 | 17,67 | 0,80 |

При сравнението на данните от ICP-AES и комплексонометричния анализ (табл. 10) не се установява съществена разлика между резултатите за съдържанието на Al. Регистрираните относителни разлики са по-малки от 6 отн. %.

Таблица 12. Сравнение на резултатите от ААС и комплексонометрично определения на алкалоземни оксиди по критериите на Фишер и Стюдънт.

| Вид ИМВ | F-критерий на Фишер | | | t-критерий на Стюдънт | | |
|--------------------------------|---------------------|-------------|--------------------------|-----------------------|-------------|--------------------------|
| | $F_{експ.}$ | | $F_{теорет. (P95\%, f)}$ | $t_{теорет.}$ | | $t_{теорет. (P95\%, f)}$ |
| | CaO | MgO | | CaO | MgO | |
| Каменна вата II вид - проба 5 | 1,89 | няма съотв. | 19,30 | 1,57 | няма съотв. | 2,36 |
| Каменна вата III вид - проба 6 | 7,61 | 7,34 | | 2,04 | 1,88 | |
| Каменна вата IV вид - проба 7 | 1,38 | 1,08 | | 1,58 | 1,70 | |

При сравнение на резултатите от паралелните ААС и комплексонометрично определения на CaO и MgO (табл. 12) по критериите на Фишер и Стюдънт не се установиха значими разлики между средноквадратичните отклонения и средните стойности на измерените концентрации за CaO в трите анализирани проби и за MgO – в

две от тях (проби 6 и 7) ($F_{\text{експ.}} < F_{\text{теорет.}}(P95\%,f)$ и $t_{\text{експ.}} < t_{\text{теорет.}}(P95\%,f)$). Значимо различие се констатира между средноквадратичните отклонения на резултатите от определянето на MgO в една проба - № 5.

Процедура за определяне на общ силициев диоксид.

Процедура: пробата се стрива с етилов алкохол, смесва се със 150-кратно количество топилна смес (K_2CO_3 и Na_2CO_3 в съотношение 1:1) и се стапя при $950^\circ C$ за 20 min. Водният извлек на стопилката се събира в мерителна колба от 25, 50 или 100 cm^3 в зависимост от съдържанието на SiO_2 , разтвора се подкислява до pH 2,1 с $0,5\text{ mol/dm}^3 H_2SO_4$ и се долива до марката. По същата процедура се разработва и празна проба. Разработват се най-малко две успоредни проби.

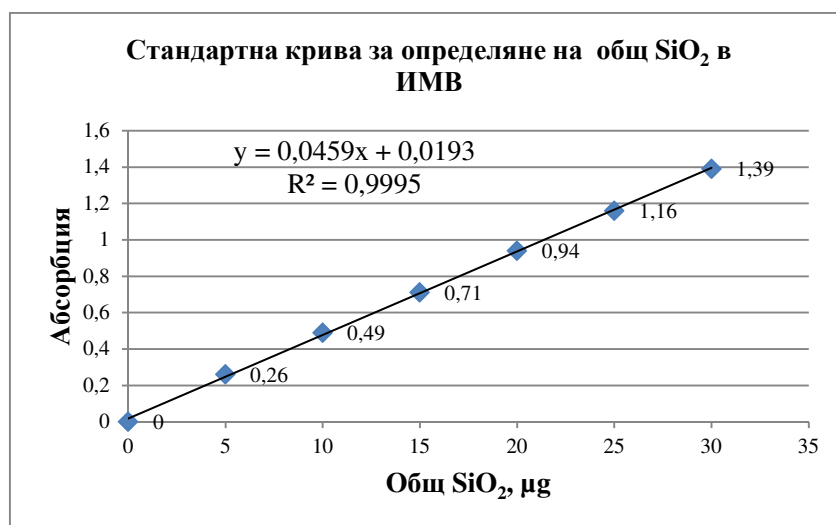
Калибриране: приготвя се изходен стандартен разтвор от кварцов прах, с концентрация $0,1\text{ mg/cm}^3$ и работен стандартен разтвор, с концентрация $0,01\text{ mg/cm}^3$, подкислен до pH 2,1 с $0,5\text{ mol/dm}^3 H_2SO_4$. Стандартната скала еталони се получава чрез разреждане на аликвотни части от работния стандартен разтвор с дестилирана вода и се прибавят реактивите за образуване на синия силикомолибденов комплекс (7,5 % амониев молибдат, 5 % винена киселина и 1 % аскорбинова киселина). Абсорбцията се отчита при 820 nm. Построява се стандартна крива с координати: съдържание (mg) на силициев диоксид – абсорбция.

Измерване: Приготвят се два разтвора: с обем 2 cm^3 (долива се с дестилирана вода до 4 cm^3) и с обем 4 cm^3 , прибавят се реактивите за синия силикомолибденов комплекс и се извършва спектрофотометрично отчитане по процедурата за измерване на разтворите за стандартна скала.

Параметри на определянето на SiO_2 .

Параметрите на определянето са установени с многократни анализи на празни и реални проби от ИМВ.

Стандартната крива за определяне съдържанието на общ силициев диоксид е представена на фиг. 5.



Фиг. 5. Сандартна крива за определяне на общ SiO_2 в ИМВ поVIS-спектрофотометричен метод.

Резултатите от изследванията на празни и реални проби (табл. 13 и табл. 14) показват постигане на десетократно по-ниски стойности за границите на откриване и определяне на SiO₂ (LOD= 2,16 %, а LOQ = 3,3 %) в сравнение с реалните съдържания на анализа в материалите от ИМВ (от 25 до над 70 mass %). Средноквадратичните отклонения на средните стойности на аналитичните резултати за реалните проби от ИМВ обхващат всички възможни източници на случайни грешки в аналитичния ход и се установяват в интервала от от 0,85 % до максимум 1,14 %, а коефициентът на вариация – от 1,3 % до 4,2 %, обратнопропорционално на съдържанието на силициев диоксид в пробата.

Дисперсни характеристики на влакната в материалите - средногеометричен диаметър, претеглен по дължина (LWMGD) и в праха от въздуха на работната среда.

Направена е предварителна проверка на показателите на пречупване на светлината на изследваните ИМВ, по метода на Бекевата линия, при която се установиха по-високи от 1,51 стойности за този показател, в областта на приложимост на използваната аналитична методика, за всички обхванати в дисертационната разработка видове ИМВ.

Таблица 13. Резултати от анализи на празни проби по VIS-спектрометричната процедура за определяне на общ SiO₂. (уравнение на стандартната скала: $y=0,0459x+0,0193$).

| № на проба | Брой паралелни анализи | Измерена абсорбция (\bar{y}) | средноквадратично отклонение S_y | LOD* (mass %) | LOQ** (mass %) |
|------------|------------------------|----------------------------------|------------------------------------|---------------|----------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | 10 | 0,06325 | 0,018 | 2,16 | 3,34 |
| 2 | 10 | 0,0637 | | | |
| 3 | 10 | 0,04795 | | | |
| 4 | 10 | 0,05835 | | | |
| 5 | 10 | 0,01415 | | | |
| 6 | 10 | 0,0454 | | | |
| 7 | 10 | 0,02185 | | | |
| 8 | 10 | 0,04765 | | | |
| | | $\bar{y}_B=0,0452875$ | | | |

$$*LOD: x_{min} = \frac{\bar{y}_B + 3\sigma_B}{0.0459}$$

$$**LOQ: x_{min} = \frac{\bar{y}_B + 6\sigma_B}{0.0459}$$

Таблица 14. Резултати от многократни анализи на ИМВ по VIS-спектрофотометричен метод за определяне на SiO₂.

| Изследван изолационен материал | Аналит | Брой проби | Брой анализи | Измерено съдържание на анализа, mass % | Средно-квадрат. откл., S _{ср.} , mass % | Коеф. на вариация, % |
|--------------------------------|------------------|------------|--------------|--|--|----------------------|
| Стъклена вата I вид: проба 1 | SiO ₂ | 6 | 36 | 56,05 | 1,0 | 1,80 |
| Стъклена вата II вид: проба 2 | SiO ₂ | 6 | 36 | 62,70 | 1,14 | 1,80 |
| Стъклена вата III вид: проба 3 | SiO ₂ | 6 | 36 | 79,10 | 1,11 | 1,30 |
| Каменна вата I вид: проба 4 | SiO ₂ | 6 | 36 | 47,35 | 1,05 | 2,20 |
| Каменна вата II вид: проба 5 | SiO ₂ | 6 | 36 | 48,10 | 0,85 | 1,80 |
| Каменна вата III вид: проба 6 | SiO ₂ | 6 | 36 | 25,10 | 1,05 | 4,20 |
| Каменна вата IV вид: проба 7 | SiO ₂ | 6 | 36 | 30,90 | 0,95 | 3,10 |

Данните за LWGMD на влакната в изследваните материали, българско производство и от внос, са представени на табл. 15, а резултатите от дисперсометричните анализи на праха във въздуха при производство и монтаж на българските материали - на табл. 16.

Таблица 15. Данни за LWGMD на влакната в изследваните изолационни материали.

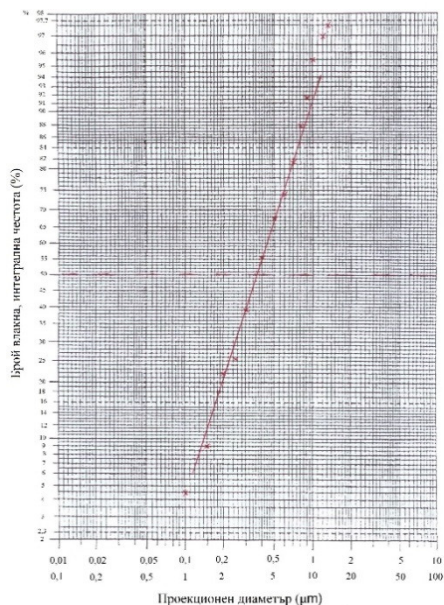
| Вид на образеца | LWGMD, μm | Стандартно геометрично отклонение, σ _d |
|--|-----------|---|
| 1 | 2 | 3 |
| Български изолационни материали | | |
| Насипна мергелна вата | 2,3 | 2,5 |
| Плоча от мергелна вата | 1,8 | 2,58 |
| Насипна стъклена вата | 1,3 | 2,04 |
| Утаен прах от стъклена вата | 1,4 | 2,64 |
| Вносни изолационни материали | | |
| Стъклена вата I вид – проба 1 | 3,5 | 3,17 |
| Стъклена вата II вид – проба 2 | 3,3 | 2,65 |
| Стъклена вата III – проба 3 | 3,7 | 5,79 |
| Каменна вата I вид – проба 4 | 5,2 | 1,73 |
| Каменна вата II вид – проба 5 | 4,0 | 1,85 |
| Каменна вата III вид – проба 6 | 3,2 | 1,88 |
| Керамична вата I вид – проба 8 | 1,9 | 2,42 |
| Керамична вата II вид – проба 9 | 1,2 | 2,25 |

Таблица 16. Параметри на дисперсното разпределение на влакната, българско производство, в праха от въздуха на работната среда по диаметри (d), дължини (l) и отношение дължина/диаметър (l/d): медианен размер (m) и стандартно геометрично отклонение (σ).

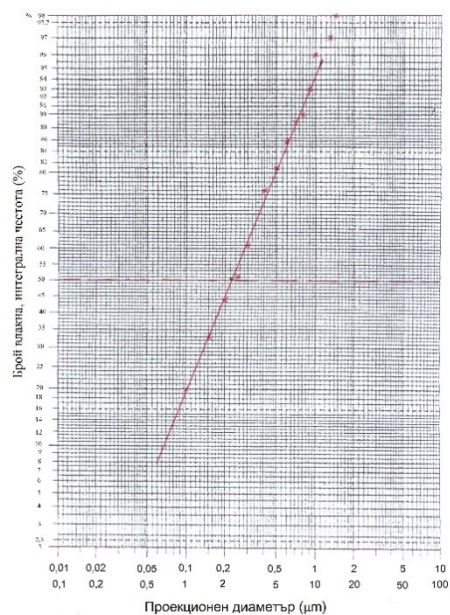
| Работна операция | d | | l | | l/d | |
|--|----------------|------------|----------------|------------|------------------|----------------|
| | d _m | σ_d | l _m | σ_l | l/d _m | $\sigma_{l/d}$ |
| Праха от стъклена вата | | | | | | |
| Обект 1 | | | | | | |
| Навиване на вата | 0,75 | 2,0 | 11 | 1,8 | 12 | 2,3 |
| Изработка на дюшек | 1,75 | 2,66 | 32 | 4,38 | 14 | 3,29 |
| Обект 5 | | | | | | |
| Монтиране на изолация от стъклено въже | 0,85 | 2,59 | 12 | 1,54 | 9,5 | 1,53 |
| Праха от мергелна вата | | | | | | |
| Обект 2 | | | | | | |
| Балиране | 1,5 | 1,93 | 55 | 3,1 | 30 | 2,6 |
| Изработка на въже | 1,9 | 2,32 | 50 | 3,6 | 23 | 2,7 |
| Обект 6 | | | | | | |
| Облицовка на турбина | 1,7 | 1,8 | 26 | 2,5 | 17 | 2,8 |
| Обект 7 | | | | | | |
| Изолиране на котли | 2,0 | 1,8 | 39 | 3,12 | 21 | 3,8 |

На фиг. 6 до фиг. 9 са представени интегралните криви на дисперсното разпределение на диаметрите на влакната (LWGM) в 4 от изследваните материали. На фиг. 10 до фиг. 13 е показано дисперсното разпределение на размерите на влакната в праховете от въздуха на работната среда при различни прахоотделящи операции при производство и употреба на българските материали от стъклена и мергелна вати.

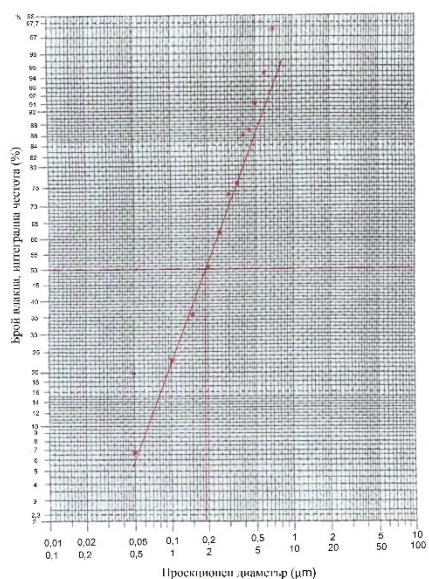
От получените данни за дисперсните разпределения на ИМВ (фиг. 10 до фиг. 13) във въздуха на работната среда се вижда, че преобладава фракцията на респирабилни влакна, с относителен дял над 70 % по брой на влакната. По-високо е съдържанието ѝ при употреба на ватите (от над 80 до 95 %) и при началните манипулации с тях в процеса на производството им – балиране на мергелна вата и навиване на стъклена вата на руло (от над 87 до 99 %). Влакната са предимно дълги. Средната им дължина е в интервала на 26 до 55 μm за прах от мергелна вата и над 11 до 32 μm – за прах от стъклена вата. Диаметрите на влакната варират в тесни граници. Отношението l/d е по-високо при праховете от мергелна вата (от 17 до 30) и по-ниско – при операциите в конфекционните отделения на производствата (изработване на дюшеци – 14; въжета – 23). При операциите по монтажа на изделията отношението l/d е сравнително по-ниско: монтиране на изолация от стъклено въже – 9,5; облицовка на турбина – 17 и т.н.



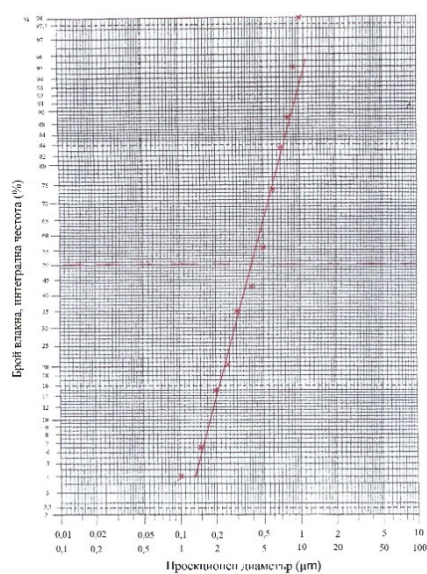
Фиг. 6. Интегрална крива на дисперсното разпределение на диаметрите на влакната в **стъклена вата III вид**: $LWGMD=3,7 \mu m$; $\sigma_d=5,79$.



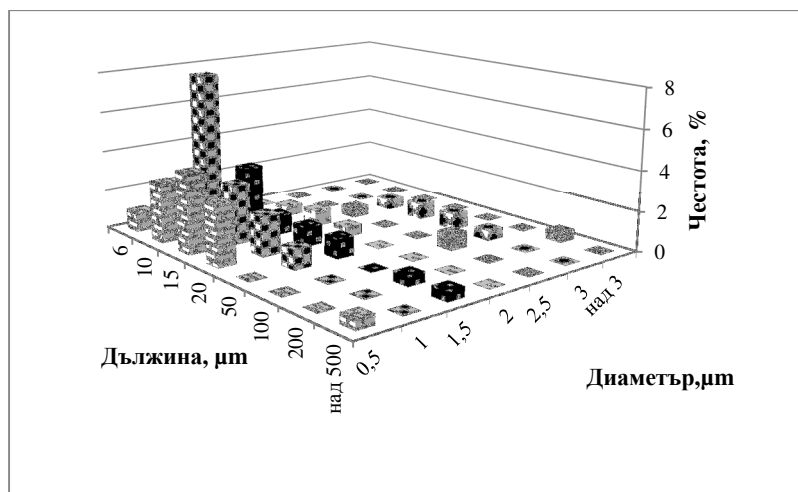
Фиг. 7. Интегрална крива на дисперсното разпределение на влакната в **наситна на мергелна вата**: $LWGMD=2,3 \mu m$; $\sigma_d=2,5$.



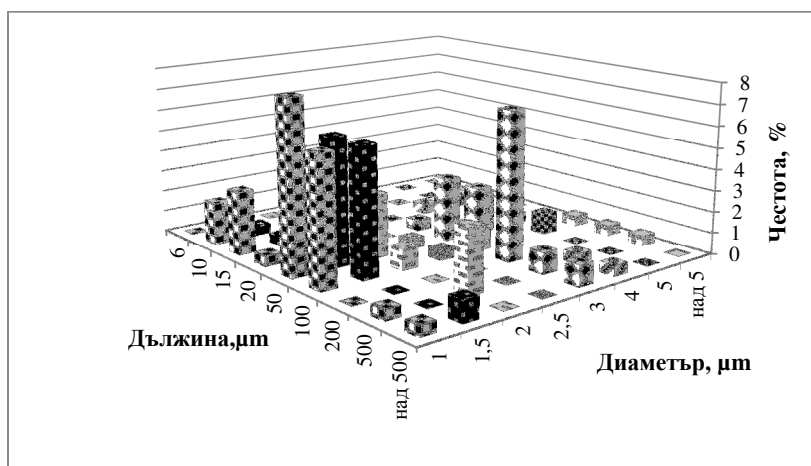
Фиг. 8. Интегрална крива на дисперсното разпределение на диаметрите на влакната в **керамична вата I вид**: $LWGMD=1,9 \mu m$; $\sigma_d=2,42$.



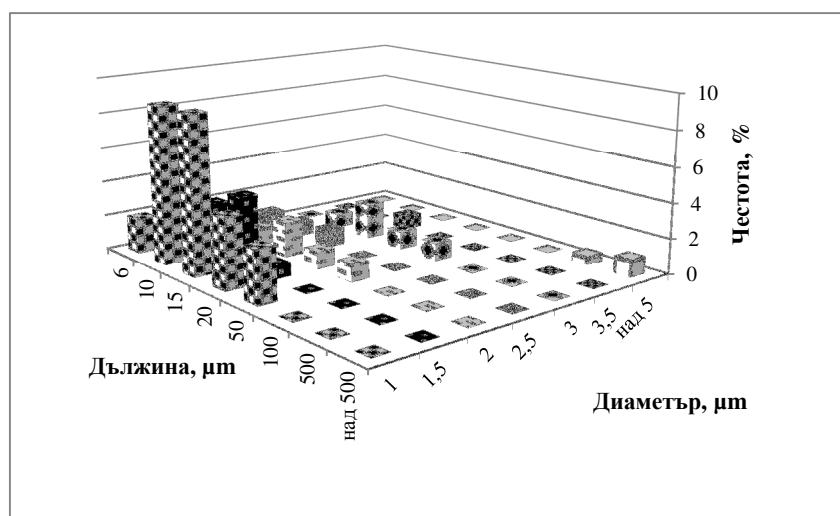
Фиг. 9. Интегрална крива на дисперсното разпределение на диаметрите на влакната в **каменна вата II вид**: $LWGMD=4,0 \mu m$; $\sigma_d=1,85$.



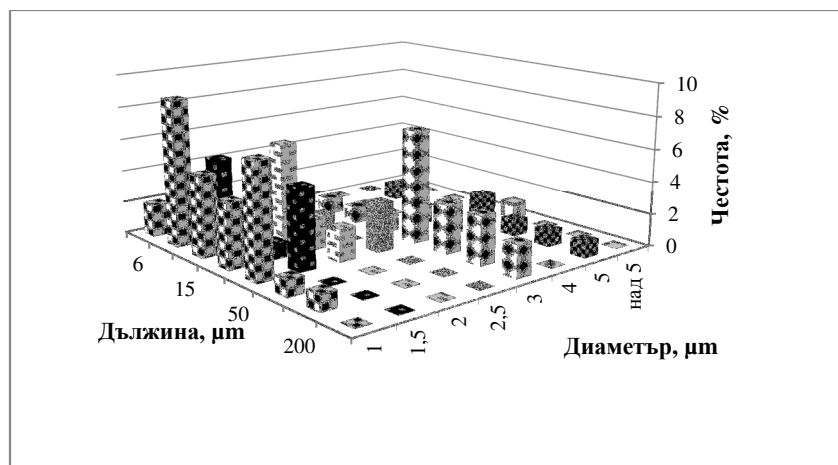
Фиг. 10. Дисперсно разпределение на прах от стъквени влакна във въздуха на работната среда в Обект 1 при навиване на руло.



Фиг. 11. Дисперсно разпределение на прах от мергелни влакна във въздуха на работната среда в Обект 2 при балиране.

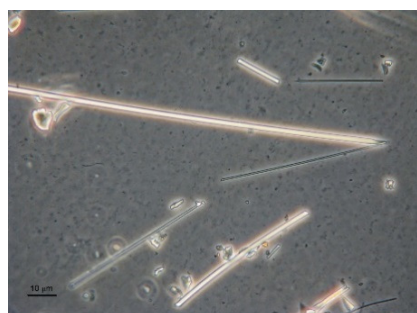


Фиг. 12. Дисперсно разпределение на прах от стъквени влакна във въздуха на работната среда в Обект 5 при монтиране на изолация.



Фиг. 13. Дисперсно разпределение на прах от мергелни влакна във въздуха на работната среда в Обект 6 при облицоване с изолационни плоскости.

На фиг. 14 и фиг. 15 са представени микроскопски снимки на керамични влакна от суровина.



Фиг. 14. Керамични влакна във вносна суровина II вид.



Фиг. 15. Керамични влакна във вносна суровина I вид.

Химичен състав на влакната

Резултатите от определянето на характеристикните за специфично биологично действие на влакната компоненти на химичния състав на изследваните изолационни материали от ИМВ са представени на табл. 17.

При химичния анализ на двата вида изолационни материали от мергелна вата, производство на Обект 2 - насипна вата и изолационна плоча (табл. 17) не са установени значими различия в техния състав. Разликите между съдържанията на алкални, алкалоземни оксиди и алуминиев оксид в двата материала са по-малки от доверителните интервали на резултатите от определянето.

Силициевият диоксид е основна съставка на всички изследвани материали от ИМВ със съдържание в интервала от около 25 до 79 %. Алкалните и алкалоземни оксиди и Al_2O_3 , които представляват интерес за оценка на канцерогенния потенциал на ИМВ, са представени във всички изследвани материали. Общото съдържание на алкални и алкалоземни оксиди в материалите е в областта над 20 %, с изключение на стъклени вати I и III вид, а съдържанието на Al_2O_3 е регистрирано в интервала от 4% при

българската стъклената вата до около 40 % - при каменна вата III вид. Тези параметри очертават вероятност за по-висока разтворимост и съответно по-нисък риск от специфично въздействие на влакната в изследваните изолационни материали, в сравнение с керамичните влакна, при които алуминиевият оксид е основен компонент на химичния състав, а общото съдържание алкалните и алкалоземни оксиди е по-ниско от 18 %.

В изследваните материали не е установено присъствие на основния фактор за фиброгенно действие на праха – кварц и високотемпературните модификации на свободен кристален силициев диоксид - кристобалит и тридимит (табл. 17).

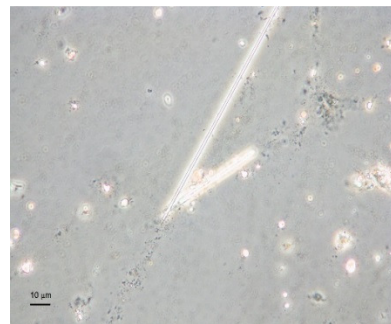
Експозиция на влакнест прах при производство и монтаж на изолационни изделия от ИМВ.

Данните, получени от измерване на експозицията на респирабилни влакна и инхалабилната фракция на влакнест прах от ИМВ за обхванатите професионални групи в производствата и употребата на изолационните материали са представени в табл. 18.

На фиг. 16 и фиг. 17 са показани микроскопски снимки на керамични влакна в проби от въздуха на Обект № 4.



Фиг. 16. Керамични влакна I вид в проба от въздуха – смесване.



Фиг. 17. Керамични влакна I вид в проба от въздуха – изсипване на готова смес.

Таблица 17. Резултати от определянето на химичния състав на изследваните изолационни материали.

| Вид на материала | Съдържание, mass % | | | | | | | | | | | | СКСД |
|--|--------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------------------------|------|-----------------------------------|------|-----------------------------------|--------------|
| | SiO ₂ | Доверит. интервал P ₉₅ | Al ₂ O ₃ | Доверит. интервал P ₉₅ | Na ₂ O | Доверит. интервал P ₉₅ | K ₂ O | Доверит. интервал P ₉₅ | CaO | Доверит. интервал P ₉₅ | MgO | Доверит. интервал P ₉₅ | |
| Български изолационни материали | | | | | | | | | | | | | |
| Насипна мергелна вата | 48,0 | ±2,91 | 12,70 | ±0,05 | 0,70 | ±0,03 | 2,20 | ±0,23 | 28,8 | ±1,59 | 2,90 | ±0,05 | под 0,09 mg* |
| Плоча от мергелна вата | 47,0 | ±2,85 | 13,80 | ±0,06 | 0,60 | ±0,03 | 1,60 | ±0,17 | 29,5 | ±0,85 | 3,0 | ±0,05 | под 0,09 mg |
| Стъклена вата | 58,7 | ±3,56 | 3,80 | ±0,02 | 10,0 | ±0,16 | 1,20 | ±0,13 | 9,5 | ±0,25 | 6,10 | ±0,11 | под 0,09 mg |
| Вносни изолационни материали | | | | | | | | | | | | | |
| Базалтово платно | 50,0 | ±3,03 | 19,5 | ±0,08 | 0,90 | ±0,04 | 3,4 | ±0,36 | 9,5 | ±0,38 | 6,0 | ±0,11 | под 0,09 mg |
| Керамични влакна | 7,80 | ±0,46 | 73,10 | 0,31 | 1,20 | ±0,05 | 1,6 | ±0,17 | 3,5 | ±0,04 | 11,1 | ±0,20 | под 0,09 mg |
| Стъкл. вата I вид | 56,1 | ±0,34 | 5,8 | ±1,13 | 2,70 | ±0,76 | 0,01 | ±0,03 | 8,9 | ±1,46 | 2,62 | ±1,40 | - |
| Стъкл. вата II вид | 62,7 | ±0,39 | 6,1 | ±1,30 | 8,24 | ±0,80 | 0,01 | ±0,05 | 8,2 | ±0,95 | 4,8 | ±1,24 | - |
| Стъкл. вата III вид | 79,1 | ±0,38 | 6,5 | ±1,13 | 4,0 | ±0,68 | 0,01 | ±0,04 | 7,6 | ±1,34 | 4,1 | ±1,13 | - |
| Каменна вата I вид | 47,4 | ±0,36 | 14,9 | ±1,85 | 8,3 | ±0,98 | 2,5 | ±0,05 | 9,8 | ±1,08 | 17,5 | ±0,77 | - |
| Каменна вата II вид | 48,1 | ±0,29 | 13,6 | ±1,46 | 4,0 | ±0,32 | 0,2 | ±0,02 | 12,3 | ±0,84 | 15,9 | ±1,27 | - |
| Каменна вата III вид | 25,1 | ±0,36 | 40,3 | ±1,71 | 1,8 | ±0,12 | 0,7 | ±0,02 | 9,2 | ±0,84 | 16,7 | ±0,89 | - |
| Каменна вата IV вид | 30,9 | ±0,32 | 32,6 | ±0,91 | 0,7 | ±0,08 | 1,9 | ±0,15 | 11,9 | ±1,26 | 19,1 | ±0,84 | - |

Експозиционните нива на обследваните професионални групи работници са различни. За някои професионални групи при производството на изолационни изделия от ИМВ и монтаж на изолационни материали се констатира висока експозиция на респирабилни влакна (над 4 до 6 f/cm³) или на инхалабилната фракция на праха (17 -19 mg/m³).

Експозиция на респирабилни влакна.

Превишение на ГС за експозиция на респирабилни влакна се установи за 5 от изследваните професионални групи работещи: помощник топильор при производство на стъклена вата в Обект 1 (над 4 ГС), машинист на центрофуга при производство на изделия от мергелна вата в Обект 2 (над 1,3 ГС), изолаторчик при полагане на плочи от мергелна вата в Обект 6 (1,2 ГС - 1996-1997 г.), футеровчик в леярството в Обект 8 (около 6 ГС) и плетачка на керамични изделия в Обект 3 (1,3 ГС).

Възможно превишение на ГС за експозиция на респирабилни влакна се очертава за три професионални групи работещи при производствата на стъклена и мергелна вати: оператор на прошивна машина при производство на дюшеци от стъклена вата в Обект 1 (0,97 ГС); оператор на пълначна машина при производство на въже от мергелна вата в Обект 2 (0,99 ГС) и балировач при манипулации с наспна мергелна вата в Обект 2 (0,90 ГС).

Най-ниските измерени стойности за бройна концентрация на респирабилни влакна при производство на изолационните материали са под и около 0,5 ГС и се отнасят за: оператор на пълначна машина при производство на въже от стъклена вата в Обект 1 (0,59 ГС), оператор на пулт, обслужващ линия за производство на мергелна вата в Обект 2 (0,45 ГС) и плетачка на изделия от стъклени влакна в Обект 3 (0,4 ГС).

При производство на текстилни изделия от керамични влакна в Обект 3, експозицията на плетачката се установява по действащата ГС (Наредба № 13/2003 г.) на три пъти по-високо ниво (1,2 ГС) от нивото на експозиция на същата професионална група при производство на изделия от стъклени влакна (0,4 ГС).

Експозицията на работещите по монтажа на изолационни материали е сравнително ниска, в интервала от под 0,1 до 0,5 ГС, тъй като манипулациите при монтаж на материалите са по-краткотрайни.

За експозицията на изолаторчиците от Обект 6 при полагане плочи от мергелна вата се регистрира понижение, от 1,2 f/cm³ (1996-1997 г.) до 0,31 f/cm³ (1999-2000 г.).

Незначителни са измерените експозиционни нива на: работници при производство на огнеупорни плочи от керамични влакна в Обект 4 (под 0,1 ГС), футеровчик в леярството – на работната площадка до ремонтираното съоръжение (гнездо на индуктор) в Обект 8 (0,1 ГС), първи и втори работник в Механичен участък и работник в Дърводелска работилница в Обект 9 (под 0,1 ГС) и работник, полагащ изолация от стъклена вата Обект 10 (0,1 ГС).

При анализите на празните теренни и лабораторни проби не се установи превишение на допустимата по световния стандарт граница на фоново замърсяване – 5 f/mm².

Експозиция на инхалабилен прах.

Превишение на ГС за средносменна концентрация по маса на инхалабилната фракция на праха е установено за 2 професионални групи: оператор на прошивна машина при производство на стъклена вата (2,8 ГС) и оператор на пълначна машина при производство на стъклена вата в Обект 1 (3,2 ГС).

Експозицията по този параметър на другите обследвани професионални групи е в рамките на ГС. Нивата варират в интервала от под 0,1 ГС (първи работник в Механичен участък, Обект 9) до 0,8 ГС (помощник топитьор в Обект 1 и машинист на центрофуга, Обект 2).

За професионалните групи, при които установената експозиция за двата параметъра е по-ниска от ГС, отношението на концентрацията на респирабилните влакна към ГС е по-високо от съответното ниво на инхалабилната фракция на праха за 1 професионална група при производство на изолационни материали и 1 – при монтаж на изолация в ТЕЦ и по-ниско – за 3 професионални групи при производство на изолационни изделия и 5 професионални групи по монтаж на промишлени изолации и изолации на сгради. По-високата експозиция на инхалабилен прах на тези професионални групи вероятно се дължи на наличие на придружаващ прах, генериран във въздуха от други прахоотделящи операции едновременно с влакната от изолационните материали.

Указания за безопасна работа с ИМВ.

Изготвено е методично указание за безопасна работа с ИМВ, с цел защита здравето на работещите при дейности с изолационни вати. В указанието са включени препоръки за:

- Производство и избор за употреба на безопасни или по-малко опасни в сравнение с досега използваните материали;
- В придружаващата документация да се включват количествени данни за биологично значимите физикохимични параметри на материалите, а в етикетите - надписи за опасност и препоръки за безопасност, съгл. Регламент № 1272/2008;
- Мерки за технически контрол на праха и ЛПС;
- Методи и постановки за контрол с измервания на професионалната експозиция.

Таблица 18. Данни за експозицията на работниците при производство и монтаж на изолационни материали, българско производство и от внос.

| Обект, професия, продукт | Ср.см. бр. конц. на респ. влакна, f/cm ³ | | | Ср.см. мас. конц. на инх. фр. на праха, mg/m ³ | | |
|--|---|-----|---|---|-----|---|
| | Стойност | ГС | Коеф. на риска от експозиция (доверит. интервал) | Стойност | ГС | Коеф. на риска от експозиция (доверит. интервал) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| ПРОИЗВОДСТВО | | | | | | |
| Обект 1 | | | | | | |
| Оператор на прошивна машина (дюшек от стъклена вата) | 0,97 | 1,0 | 0,97 (0,7 ÷ 1,26) | 16,7 | 6,0 | 2,78 (2,5 ÷ 2,9) |
| Оператор на пълначна машина (въже от стъклена вата) | 0,59 | 1,0 | 0,59 (0,3 ÷ 0,9) | 18,7 | 6,0 | 3,12 (3,0 ÷ 3,5) |
| Помощник топильор | 4,32 | 1,0 | 4,32 (4,11 ÷ 4,53) | 4,42 | 6,0 | 0,74 (0,5 ÷ 0,9) |
| Обект 2 | | | | | | |
| Оператор на пълначна машина (въже от мергелна вата) | 0,99 | 1,0 | 0,99 (0,82 ÷ 1,16) | 0,62 | 6,0 | 0,1 (0,1 ГС) |
| Балировач (насипна мергелна вата) | 0,90 | 1,0 | 0,90 (0,61 ÷ 1,19) | 1,8 | 6,0 | 0,3 (0,26 ÷ 0,64) |
| Оператора на пулт (линия за мергелна вата) | 0,45 | 1,0 | 0,45 (0,22 ÷ 0,68) | 0,9 | 6,0 | 0,15 (около 0,1 ГС) |
| Машинист на центрофуга | 1,5 | 1,0 | 1,5 (1,26 ÷ 1,74) | 4,8 | 6,0 | 0,8 (0,54 ÷ 0,98) |
| Обект 3 | | | | | | |
| Плетачка (стъклени влакна) | 0,4 | 1,0 | 0,4 (0,20 ÷ 0,60) | 1,2 | 6,0 | 0,2 (0,17 ÷ 0,43) |
| Плетачка (керамични влакна) | 1,3 | 1,0 | 1,3 (1,1 ÷ 1,5) | 2,8 | 6,0 | 0,46 (0,4 ÷ 1,0) |
| Обект 4 | | | | | | |
| Работник 1 (керамични влакна) | 0,05 | 1,0 | 0,05 (0,03 ÷ 0,07) | 1,1 | 6,0 | 0,18 (0,43 ÷ 1,77) |
| Работник 2 (керамични влакна) | 0,03 | 1,0 | 0,03 (0,01 ÷ 0,05) | 1,1 | 6,0 | 0,18 (0,43 ÷ 1,77) |
| Работник 3 (керамични влакна) | 0,04 | 1,0 | 0,04 (0,02 ÷ 0,06) | 0,8 | 6,0 | 0,13 (0,13 ÷ 1,47) |

Таблица 18. Продължение.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---------|-----|-----------------------|------|-----|------------------------|
| УПОТРЕБА | | | | | | |
| Обект 5 | | | | | | |
| Изолаторчик (полагане на въже от стъклена вата) | 0,45 | 1,0 | 0,45 (0,16 ÷ 0,74) | 0,67 | 6,0 | 0,11 (около 0,1 ГС) |
| Обект 6 (1996-1997) | | | | | | |
| Изолаторчик (полагане на плочи от мергелна вата) | 1,2 | 1,0 | 1,2 (1,0 ÷ 1,44) | 4,2 | 6,0 | 0,7 (0,48 ÷ 0,86) |
| Обект 6 (1999-2000) | | | | | | |
| Пещоремонтчик (монтаж на плочи от мергелна вата на турбина) – ръчен транспорт и разкрояване | 0,5 | 1,0 | 0,5 (0,10 ÷ 0,90) | 3,4 | 6,0 | 0,56 (0,38 ÷ 0,69) |
| Пещоремонтчик (полагане на плочи от мергелна вата) | 0,31 | 1,0 | 0,31 (0,10 ÷ 0,90) | 2,9 | 6,0 | 0,48 (0,42 ÷ 1,03) |
| Обект 7 | | | | | | |
| Изолаторчик (полагане на плочи от мергелна вата) | 0,17 | 1,0 | 0,17 (0,11 ÷ 0,23) | 1,15 | 6,0 | 0,19 (0,16 ÷ 0,25) |
| Помощник | 0,1 | 1,0 | 0,1 (0,07 ÷ 0,13) | 0,1 | 6,0 | 0,02 (0,01 ÷ 0,03) |
| Обшиване на котли с ламарина (пробиване, занитване, заваряване) | 0,1 | 1,0 | 0,1 (0,07 ÷ 0,13) | 0,1 | 6,0 | 0,02 (0,01 ÷ 0,03) |
| Обект 8 | | | | | | |
| Футеровчик, гнездо на индуктора (базалтови влакна) | 5,6 | 1,0 | 5,6 (5,34 ÷ 5,86) | 4,7 | 6,0 | 0,78 (0,53 ÷ 0,96) |
| Футеровчик, раб. площадка до ремонтираното съоръжение (базалтови влакна) | 0,1 | 1,0 | 0,1 (0,05 ÷ 0,15) | 0,9 | 6,0 | 0,15 (0,09 ÷ 0,21) |
| Обект 9 | | | | | | |
| Работник 1 в Механичен участък (стъклени влакна) | под 0,1 | 1,0 | под 0,1 ГС | 0,6 | 6,0 | 0,1 (0,06 ÷ 0,14) |
| Работник 2 в Механичен участък (стъклени влакна) | под 0,1 | 1,0 | под 0,1 ГС | 3,5 | 6,0 | 0,58 (0,40 ÷ 0,71) |
| Работник в Дърводелска работилница (стъклени влакна) | под 0,1 | 1,0 | под 0,1 ГС | 1,8 | 6,0 | 0,3 (0,26 ÷ 0,64) |
| Обект 10 | | | | | | |
| Работник 1-разкрояване и монтиране на стъклена вата | 0,1 | 1,0 | 0,1 (0,04 ÷ 0,16) | 1,0 | 6,0 | 0,17 (0,14 ÷ 0,36) |
| Работник 2-разкрояване и монтиране на стъклена вата | 0,1 | 1,0 | 0,1 (0,04 ÷ 0,16) | 1,5 | 6,0 | 0,25 (0,22 ÷ 0,53) |

ОБСЪЖДАНЕ

Разработените процедури за количествен химичен анализ на ИМВ използват възможностите на 3 принципно различни и взаимно допълващи се аналитични методи: ААС-ПААС за определяне на алакални и алкалоземни оксиди, комплексонометрия – за определяне на алуминиев, калциев и магнезиев оксиди и VIS-спектрометрия – за определяне на общ силициев диоксид.

За преодоляване на аналитичните проблеми, свързани с възможни йонизационни и спектрални пречения при ААС определенията на алкални и алкалоземни оксиди се въвеждат йонизационни и спектрохимични буфери – йонизационен буфер за калий – 0,1 %-ен разтвор на Na и 0,2 %-ен разтвор на La – за калций и магнезий. Пречещите на комплексонометричното определяне на калциев и магнезиев оксиди алуминиеви йони се блокират с комплексон III, а влиянието на железните йони се отстранява чрез утаяване с амониев хидроксид или маскиране с натриев флуорид или триетаноламин.

Установените в резултат на проведените изпитания на разработените методи граници и прецизност на определенията са достатъчни за целите на анализите на ИМВ. С най-ниски стойности са открити LOQ за ААС-определенията на алкални и алкалоземни оксиди (0,001 mass % до 0,044 mass %). Постигнатите с възможностите на комплексонометрията и VIS-спектрометрията граници на определяне са в интервала 1,35 mass % до 1,66 mass % за комплексонометрията и 3,34 mass % - за VIS-спектрометрията, но по-ниски от долните граници на реалните съдържания на Al_2O_3 , CaO, MgO и SiO_2 в ИМВ. Стойностите на средноквадратичното отклонение на резултатите от определянето са в интервала 0,03 mass % до 1,1 mass % за ААС, от 0,73 mass % до 1,76 mass % за комплексонометрията и от 0,85 mass % до 1,14 mass % при VIS – спектрометрията и не се установява значимо различие между трите методики по този параметър. При сравнителното изпитване на комплексонометрията и ААС за определяне на алкалоземни оксиди и на комплексонометрията и ICP-AES за определяне на алуминиев оксид върху различни видове ИМВ не се доказва статистически значима разлика по t-критерия на Стюдънт (P95%, f) между средните стойности на паралелно получените по принципно различни методи резултати. Това дава основание за положителна оценка на сравнените методи по отношение на точността на определяне и позволява взаимната им заменяемост.

Комплексонометричната методика не изисква специализирана аналитична апаратура и може да се прилага в стандартно оборудвани лаборатории.

Резултатите от ФАКО-микроскопските дисперсометрични анализи на обхванатите в изследването ИМВ показват за всички изследвани материали по-ниски стойности на LWGMD от приетата като критерий за способността на тези влакна да предизвикват канцерогенни ефекти горна граница 6 μm . По-високи от тази граница резултати на ФАКО-микроскопията трябва да се потвърждават или отхвърлят с прилагане на стандартния по Регламент 761/2009 г. SEM метод, който осигурява видимост и възможност за измерване на фината фракция влакна (с диаметри под 0,3 μm).

Резултатите от извършеното в рамките на дисертационния труд изследване на дисперсните характеристики на праха от ИМВ във въздуха на работната среда при производство и употреба на български изолационни вати дават данни за присъствие във влакнестия прах на фракцията респирабилни влакна (с диаметър под 3 μm , дължина над

5 μm и отношение $l/d \geq 3$), във високи съдържания над 70 % и достигащи в някои случаи до 99 % по брой на влакната. За влакната във въздуха се констатира по-ниски диаметри в сравнение с технологичните данни за материалите. Стандартното геометрично отклонение на диаметрите на влакната σ_d е в интервала от 1,8 до 2,66 – белег за монодисперсност на отделения прах във въздуха, а дължините им са разпределени в широк диапазон (стандартно геометрично отклонение σ_l от 1,54 до 4,38), което е свързано с вида и интензивността на прахообразуващите процеси. Отношението l/d е по-голямо от 10. Фракцията на най-опасните за здравето влакна (подълги от 8 μm и по-тънки от 1,5 μm), е с високо (30 - 60%-но) съдържание по брой на влакната в праховете във въздуха от двата вида вати българско производство, в съгласие с литературните данни.

Изведените от направените химични анализи данни за съдържанието на биологично значимите компоненти (Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3) в изследваните 11 вида ИМВ очертават по-високо от 18 mass % съдържание на алкални и алкалоземни оксиди в 9 от материалите и съответно вероятност за по-висока разтворимост и по-нисък риск от специфично въздействие на влакната, в сравнение с керамичните влакна, при които алуминиевият оксид е основен компонент на химичния състав, а общото съдържание алкални и алкалоземни оксиди е по-ниско от 18 mass %. На база на литературните данни за ниска биоперсистентност на новото поколение устойчиви при високи температури каменни вати, за каменна вата III вид, откроява по резултатите от химичния анализ с относително високо (40 mass %) съдържание на Al_2O_3 и ниско (25 mass %) съдържание на SiO_2 , може да се очаква висока биоразтворимост.

За два вида ИМВ, обозначени от производителя като стъклена вата, са регистрирани значително по-ниски от обичайните за стъклените влакна съдържания на алкални оксиди и общо съдържание на алкални и алкалоземни оксиди - по-ниско от 18 mass %.

Установените за изследваните изолационни материали от ИМВ данни за дисперсните характеристики на влакната и съдържания на алкални и алкалоземни оксиди покриват комплексния физикохимичен критерий по Регламент (ЕО) № 1272/2008 г. за класифициране на 9 от обхванатите материали в Carc.cat. 2. Тази класификация може да се отхвърли или потвърди с провеждане на краткосрочни тестове за биоперсистентност или дългосрочни изследвания „in vivo“. За класифициране на откритите с ниско съдържание на алкални оксиди и по-ниско от 18 mass % общо съдържание на Na_2O , K_2O , CaO и MgO два вида стъклена вата е необходимо допълнително изпитване за съдържание на BaO .

Резултатите от проведеното в рамките на разработката изследване на професионалната експозиция на ИМВ открояват с превишение на ГС за експозиция по параметрите бройна концентрация респирабилни влакна и/или масова концентрация на инхалабилната фракция на праха, съответно 35 % и 9 % от изследваните професионални групи работници. Изводеният въз основа на данните от експозиционните измервания коефициент на риска от експозиция откроява много висок (от степен 5) риск от експозиция за тези професионални групи и свидетелства за липса на технически контрол за прахообезопасяване. Конкретно изведения при прилагане на действащата ГС коефициент на риска от експозиция на керамични влакна при производство на текстилни материали (1,3) нараства значително на 4,3 при съпоставка с препоръчителната по Директива (ЕС) 2017/2398 нова, отделна ГС за керамични влакна – 0,3 f/cm^3 . Новата норма е съобразена с високия канцерогенен потенциал на тези влакна

и класификацията им в категория канцерогени 1В и следва да се прилага при оценката и управлението на риска от професионална експозиция. Експозиция в интервала 0,5 – 1 ГС се констатира за 30 % от професиите по бройния и 26 % по тегловния параметър, което дава основание за оценка на риска от експозиция на съответните професионални групи като висок (от степен 4) и на осигурения технически контрол като приемлив. Нисък риск от експозиция (от степен 2) се констатира предимно при кратки дейности с ИМВ за 50 % от професиите при оценка по бройния нормативен параметър и за 23 % - по тегловния нормативен параметър.

При сравнителния анализ на данните от паралелното измерване на експозицията по двата нормативни параметъра не се установява корелация между тях:

$$r_{\text{теор.}} (P_{95\%}, f=18) [0,44] > r_{\text{експ.}} [0,1519]$$

Отсъствие на корелация между стойностите на двата параметъра е установено при подобни сравнителни изследвания от Ottery и кол. през 1984 г.

За осем от изследваните професионални групи (35%) се констатира нееднозначност на резултатите за степента на експозицията по двата параметъра - съответствие с граничната стойност за единия от параметрите и несъответствие с ГС за другия параметър. Това налага при оценката на професионалната експозиция на влакнестите прахове от ИМВ да се прилагат паралелно двата параметъра.

ИЗВОДИ

От проведеното изследване на характеристикните за специфично биологично действие физикохимични параметри на ИМВ в изолационни материали и праха във въздуха на работната среда и съгласно получените резултати могат да се направят следните изводи:

1. Разработени и валидирани са аналитични процедури за определяне на биологично значимите параметри на химичния състав на ИМВ (ААС за алкални и алкалоземни оксиди, комплексометричен метод за алкални, алкалоземни оксиди и Al_2O_3 и VIS-спектрофотометричен метод – за общ SiO_2).

2. С прилагане на стандартния по Регламент №761/2009 г. микроскопски метод за определяне на LWGMD и разработените аналитични процедури са характеризирани по биологичнозначимите физикохимични показатели българските и 9 вида вносни изолационни материали от ИМВ в употреба в страната в настоящия момент. Резултатите от анализите отговарят на критериите за класифициране в категориите на вероятните канцерогени за всички видове обхванати в изследването ИМВ.

3. Определени са разпределенията по диаметър, дължина и отношение на дължина и диаметър на влакната от български изолационни вати във въздуха на работната среда и е установено присъствие на фракцията на най-опасните за здравето влакна (по-дълги от 8 μm и по-тънки от 1,5 μm) във високо (30 - 60%-но) съдържание по брой на влакната в праховете от двата вида вати.

4. Измерена е експозицията на влакна по бройния и тегловен нормативни параметри за 21 професионални групи работници при производство и монтаж на различни видове изолационни материали от ИМВ. На база на получените резултати е установен различен по степен риск от експозиция - много висок - от степен 5 за 32% от изследваните групи, висок (степен 4) - за 8 %, среден (степен 3) – за 48 % и нисък (степен 2) – за 12 % от изследваните групи.

- За работните места на изложените на много висок и висок риск от експозиция работници са констатирани съответно липса на технически контрол (ниво 4) и приемливо ниво (3) на контрол за прахообезопасяване.

- Резултатите от оценка на експозицията по бройния показател не корелират със съответните данни по тегловния показател. Това налага при оценката на експозицията да се прилагат и двата нормативни показателя. Досегашната практика на оценка на експозицията на ИМВ само по тегловния показател за инхалабилна фракция на праха трябва да се прекрати.

- Оценката на експозицията на керамични влакна трябва да се извършва по отношение на препоръчаната с Директива 2017/2398 отделна ГС за тези влакна, съобразена с високия им канцерогенен потенциал и класификацията им в категория канцерогени 1В.

5. Събраните данни от измервания на професионалната експозиция на ИМВ във въздуха допълват банката данни за професионална прахова експозиция на минерални влакна в страната.

ПРИНОСИ

Получените резултати и изводите направени в съответствие с тях дават основание да се формулират някои по-важни факти с приносен характер в областта на хигиенната характеристика на материали и прахове във въздуха на национално ниво:

1. Разработени и валидирани са ААС процедура за определяне на алкални и алкалоземни оксиди и комплексонометрична процедура за определяне на алуминиев оксид, алкални и алкалоземни оксиди. Методиките са приложими за оценка на материалите от ИМВ по регламентираните химични показатели за канцерогенен потенциал на тези влакна.

2. Бройната концентрация на респирабилни влакна от ИМВ е утвърдена с Наредба № 13/2003 г. ва МТСП и МЗ като задължителен нормативен параметър за оценка на експозицията на влакнести прахове при работа с материали от ИМВ.

3. Подготвени са указания за безопасна работа с изкуствени минерални влакна с цел предпазване на здравето на работещите при производство и употреба на изолационни материали.

4. Събраните данни за размеровите характеристики и концентрацията на ИМВ във въздуха в дихателната зона на работещите допълват банката характеристични данни за професионална прахова експозиция на минерални влакна в страната.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ

по темата на дисертацията

1. Мавродиева, Е., Маркова, И., Луканова, Р., Приложимост на ICP-AES метод при оценката на канцерогенния потенциал на изкуствени минерални влакна (предварително проучване), Проблеми на хигиената, том XXI, кн. 3, стр.37-40, 2000 г.
2. Мавродиева, Е., Димитрова, С., Луканова, Р., Хигиенна физико-химична характеристика на топлоизолационни материали от базалтови минерални влакна, Проблеми на хигиената, том XXII, кн. 2, стр. 6-9, 2001 г.
3. Мавродиева, Е., Луканова, Р., Комплексонометрична методика за определяне на алуминиев оксид в изкуствени минерални влакна, Сборник методи за хигиенни изследвания на НЦХМЕХ, том IV, раздел „Прахове“, 2002, стр. 53-56.
4. Мавродиева, Е., Мечкуева, Л., Петров, И., Луканова, Р., Методика за определяне съдържанието на алкални и алкалоземни метали в изкуствени минерални влакна чрез ААС, Сборник методи за хигиенни изследвания на НЦХМЕХ, том IV, раздел „Прахове“, 2002, стр. 60-63.
5. Мавродиева, Е., Луканова, Р., VIS-спектрофотометрична методика за определяне съдържанието на общ силициев диоксид, Сборник методи за хигиенни изследвания на НЦХМЕХ, том IV, раздел „Прахове“, 2002, стр. 64-66.
6. Мавродиева, Е., Мечкуева, Л., Луканова, Р., Определяне на биологичнозначимите компоненти на химичния състав на изкуствени минерални влакна, Проблеми на хигиената, том XXVI, кн. 3, стр. 14-17, 2005 г.
7. Мавродиева, Е., Луканова, Р., Указания за безопасна работа с изкуствени минерални влакна, Безопасност и трудова медицина, кн. 2, стр. 26-31, 2013 г.
8. Димитрова, С., Мавродиева, Е., Характеристика на дисперсните разпределения на изкуствени минерални влакна и влакнестия прах при основни производства и приложения на изолационни материали, Българско списание за обществено здравеопазване, т. 7, кн. 2, стр. 26-33, 2015 г.
9. Мавродиева, Е., „Физикохимични показатели за специфично биологично въздействие и оценка на експозицията на изкуствени минерални влакна (литературен обзор), Здраве и безопасност при работа, т. 2, кн. 1, стр. 32-41, 2016 г.

УЧАСТИЕ В НАУЧНИ ПРОЯВИ

във връзка с дисертацията

1. Евстатиева, С., Буркова, Т., Мавродиева, Е., Димитрова, С., Луканова, Р., Професионална експозиция на изкуствени минерални влакна в страната и биологични ефекти, XII научно-практическа конференция с международно участие „Методи и средства за санитарно-химичен контрол и хигиенна профилактика, София, 16-17 октомври, 1997 г.
2. Мавродиева, Е., Луканова, Р., Методи за определяне на веществения състав на изкуствени минерални влакна, XII научно-практическа конференция с международно участие „Методи и средства за санитарно-химичен контрол и хигиенна профилактика, София, 16-17 октомври, 1997 г.
3. Мавродиева, Е., Маркова, И., Луканова, Р., Приложимост на ICP-AES метод при оценката на професионалния риск за канцерогенно действие на изкуствени минерални влакна (предварително проучване), Научна сесия посветена на 75 г. от основаването на Катедрата по аналитична химия в СУ „Св. Климент Охридски“, София, 27 май 1999 г.
4. Луканова, Р., Чернева, П., Мавродиева, Е., Димитрова, С., Евстатиева, С., Хигиенна характеристика на влакнестия прах при основни производства и приложения на ИМВ, VII Национален конгрес по хигиена, София, ноември 2000 г.
5. Мавродиева, Е., Димитрова, С., Станкова, Д., Паунова, Г., Мечкуева, Л., Хигиенна характеристика на изолационни вати от изкуствени минерални влакна, Симпозиум по токсикология, София, 12 ноември 2016 г.
6. Мавродиева, Е., Димитрова, С., Измерване и оценка на професионалната прахова експозиция при производство на материали от изкуствени минерални влакна и дейности с тях, Семинар за докторанти и млади учени „Съвременни аспекти на общественото здраве и екология“, София, 17 октомври 2017 г.