

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 28. KÕIDE
KEEMIA. 1979, NR. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 28
ХИМИЯ. 1979, № 2

УДК 667.494.7 : 13.543.544

Эха УРБАС, Э. КЮЛЛИК

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА ПРИ ПИРОЛИЗЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Eha URBAS, E. KULLIK. SÜNTEETILISTES KIUDUDE SISALDUVA TSÜAANVESINIKU KVANTITA-
TIIVNE MÄÄRAMINE PÜROLOÜSIMEETODIL

Eha URBAS, E. KULLIK. QUANTITATIVE DETERMINATION OF HYDROGEN CYANIDE IN PYRO-
LYSIS OF SYNTHETIC FIBRES

Представлена О. Эйзенюм

При использовании в быту синтетических материалов, в том числе огнестойких и термостойких волокон, встает вопрос об их вредности для окружающей среды при пожаре и перегревах. Хотя огнестойкие и термостойкие волокна являются трудновоспламеняющимися, при высоких температурах разложение их значительно [1-3]. При термической деструкции из азотсодержащих волокон выделяется достаточно большое

количество цианистого водорода, концентрация которого в закрытом помещении может оказаться смертельно опасной для человека.

Для оценки количества выделяемого HCN очень удобен и быстр метод пиролизной ГХ.

В данной статье излагается методика определения и разделения HCN в сложных смесях продуктов пиролиза и приво-

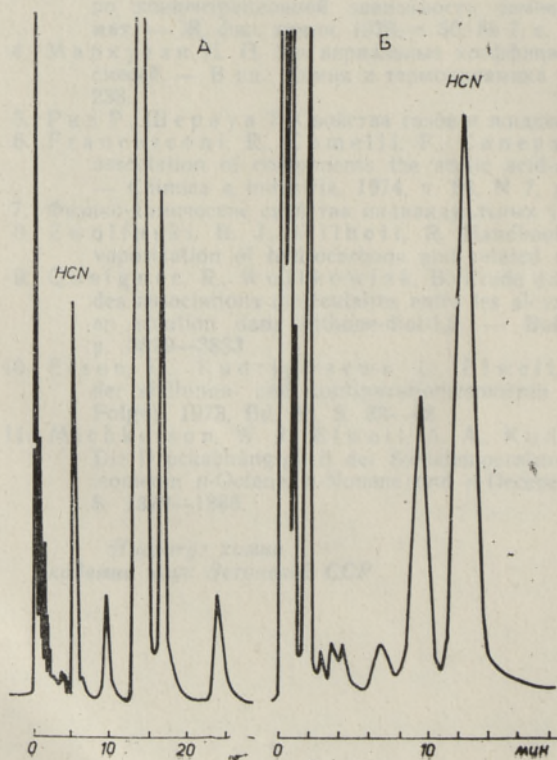


Рис. 1. Газохроматографическое разделение HCN: А — пиrogramма акрилана при 750°С (время пиролиза 10 с, колонка из нерж. стали 2 м × 2 мм, тверд. носитель инертон АW с 5% диметилсульфолана, темп. колонки 20°С); Б — пиrogramма модакрилика при 700°С (время пиролиза 12 с, колонка из нерж. стали 1,3 м × 2 мм, носитель порapak T, 100—120 меш., темп. колонки 70°С).

Характеристика колонок для определения цианистого водорода

Колонка	Твердый носитель, меш.	Ста- цио- нарная фаза, %	Длина, м	Диаметр, мм	Тем- пера- тура, °C	Мате- риал
Порапак Q	80—100	—	1	1	70	стекло
Порапак T	100—120	—	1,3	2	70	нерж. сталь
Хромосорб W/1,2,3-триэтокси- нитрилпропан	80—100	7	2	1	40	стекло
Хромосорб W/карбовакс 20 М	80—100	7	2	1	40	—
Хромосорб W/триацетин	80—100	7	4	4	40	—
Инертон AW/диметилсульфолан	80—100	5	2	2	20	нерж. сталь

дятся результаты определения выделившегося из термостойких волокон HCN в зависимости от температуры. В опытах мы пользовались пиролизатором Дзержинского ОКБА, который был присоединен к хроматографу фирмы «Перкин-Эльмер» (США). Условия пиролиза: скорость газа-носителя (He) 30 мл/мин, время 12 с, температура от 400 до 900 °C, проба 0,2—0,5 мг.

Для определения HCN подходят многие широко используемые колонки (таблица). Можно работать и с пламенно-ионизационным детектором, и с катарометром. С первым нами получена чувствительность 0,0007 мкг, со вторым она в 500 раз ниже [4]. При пиролизе образуется целый ряд летучих продуктов, что затрудняет газохроматографическое разделение HCN. Оптимальными для разделения пиролизных продуктов оказались колонки с порапаком T и инертон AW с 5% диметилсульфолана (рис. 1).

Для построения калибровочных кривых (рис. 2) использовался чистый HCN, который смешивался в литровых колбах до определенных концентраций с воздухом [5] и затем смесь вводилась в хроматограф газовым шприцем фирмы Гамильтон. Площади пиков рассчитывались при помощи интегратора.

В целях количественного определения HCN исследовались азотсодержащие термостойкие химические волокна. На рис. 3 приведены пирограммы кевлара при пяти температурах. Выделение HCN в заметных количествах начинается при 600°; его объем при 700° составляет 2,2 и при 900° — 3,5% от массы пробы.

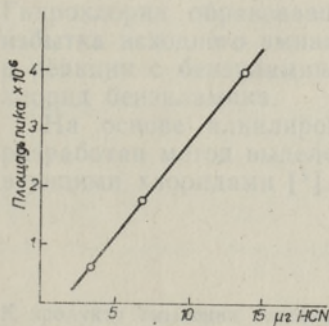


Рис. 2. Калибровочная кривая для определения HCN.

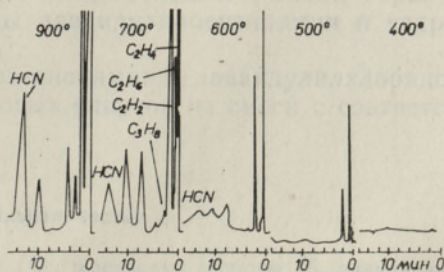


Рис. 3. Разложение кевлара при температуре от 400 до 900 °C (условия пиролиза см. рис. 1, Б).

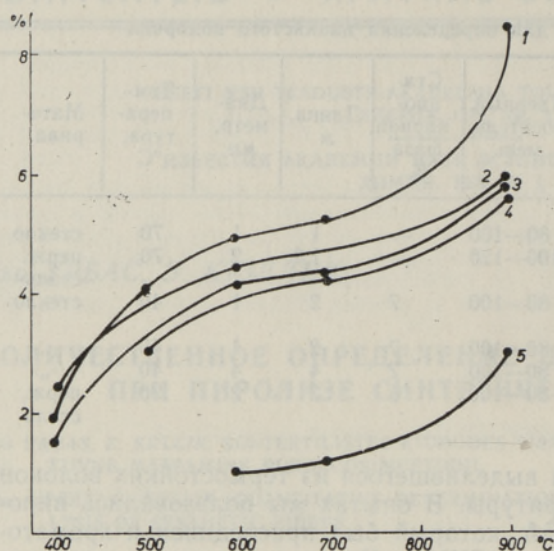


Рис. 4. Выделение HCN из термостойких полиакрилонитрильных волокон и номекса в зависимости от температуры пиролиза: 1 — орлон 775, 2 — верел А, 3 — модакрилик СЕФ, 4 — верел Ф, 5 — номекс 450.

При пиролизе полиакрилонитрила HCN начинает выделяться при 400°. Из изученных нами волокон орлон 775 дает самое большое количество HCN (при 900° 8% от массы пробы). На рис. 4 представлены кривые выделения HCN из четырех видов термостойких полиакрилонитрильных волокон и из ароматического полиамидного волокна номекс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щеглов П. П., Иоффе Т. А., Пенькова М. П., Мухин Б. А., Дружинина Т. В. Исследование газообразного состава продуктов разложения огнезащищенных поликапроамидных волокон. — Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология, 1974, т. 17, № 6, с. 890—894.
2. Ingham, P. E. The pyrolysis of wool and the action of flame retardants. — J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, p. 3025—3041.
3. Карнишин А. А., Булыгин Б. М. Определение цианистого водорода в продуктах термодеструкции полиуретана. — Завод. лаборатория, 1973, № 9, с. 1063—1065.
4. Urbas, E., Küllik, E. Pyrolysis gas chromatographic analysis of some toxic compounds from nitrogen containing fibres. — J. Chromatogr., 1977, v. 137, p. 210—214.
5. Урбас Э. Р., Кюллик Э. А. Газохроматографическое определение микроколичеств цианистого водорода. — В кн.: Материалы симпозиума «Современные методы санитарно-гигиенических исследований и применение их в практике санитарного контроля». Тарту, 1978, с. 164—168.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/III 1978