

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАР-  
СТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

*На правах рукописи*

**ДРОЗДОВА Евгения Викторовна**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ  
ТОКСИКАНТОВ МАССИВОМ ПЬЕЗОСЕНСОРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ  
БЕЗОПАСНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
доктор химических наук, профессор  
**КУЧМЕНКО Татьяна Анатольевна**

Воронеж 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	5
<b>ВВЕДЕНИЕ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ</b> .....	7
<b>Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	12
1.1. Органические вещества – маркеры «синдрома больных зданий», и их источники .....	12
1.2. Полимерные материалы как источник миграции токсичных соединений.....	16
1.3. Методы определения легколетучих органических соединений и их смесей.....	21
1.3.1. Методы анализа полимерных строительных материалов .....	25
1.3.2. Анализ воздуха в закрытых помещениях .....	31
1.4. Сенсорные методы анализа паров легколетучих органических соединений.....	35
1.4.1. Применение сенсоров для анализа воздуха закрытых помещений, водных объектов и оценки безопасности полимерных материалов ...	39
<b>Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	44
2.1. Характеристика объектов исследования и подготовка к анализу.....	44
2.1.1. Характеристика индивидуальных веществ и их смесей.....	44
2.1.2. Характеристика реальных объектов .....	47
2.1.3. Методика подготовки проб полимеров и отбор воздуха в офисных и жилых помещениях, в салоне автомобиля.....	49
2.2. Характеристика методов исследования.....	50
2.2.1. «Электронный нос» на основе пьезовесов.....	50
2.2.2. Характеристика сорбционных фаз и покрытий.....	54
2.2.3. Другие методы испытаний.....	58
2.3. Обработка результатов эксперимента .....	61
2.3.1. Статистическая обработка данных пьезокварцевого микровзвешивания.....	61
2.3.2. Программа для расчета дополнительных идентификационных параметров «Little Birds».....	63

2.3.3. Обработка многомерных данных методами хемометрики.....	64
2.5. Вычисления.....	65
<b>Глава 3. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МАССИВА ПЬЕЗОСЕНСОРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ВОЗДУХА ПОМЕЩЕНИЙ.....</b>	<b>68</b>
3.1. Подбор сорбционных покрытий для детектирования легколетучих органических соединений полимерных материалов.....	69
3.1.1. Сорбция тест-веществ высокой концентрации на выбранном массиве сенсоров.....	78
3.1.2. Оценка стабильности базовой линии .....	83
3.2. Обоснование возможностей качественного и количественного анализа микропримесей.....	86
3.2.1. Алгоритм выбора параметров массива сенсоров для идентификации индивидуальных соединений.....	87
3.2.2. Основные критерии выбора идентификационных параметров.....	89
3.2.3. Возможность идентификация тест-веществ высоких концентраций.....	91
3.2.4. Оценка возможности детектирования паров тест-веществ малых концентраций.....	94
3.2.5. Идентификация соединений по параметру эффективности сорбции с применением РГК.....	102
3.2.6. Возможность проведения количественного анализа на выбранном массиве сенсоров.....	109
3.3. Обоснование срока службы газовых пьезосенсоров при детектировании паров органических соединений.....	116
3.3.1. Алгоритм выбора критериев для возможной корректировки дрейфа базовой линии сенсоров.....	117
3.3.2. Оценка дрейфа базовой линии пьезосенсоров при сорбции концентрированных паров ЛОС.....	120
3.3.3. Оценка дрейфа базовой линии пьезосенсоров при сорбции микроконцентраций паров ЛОВ.....	123

3.3.4. Влияние дрейфа сигналов пьезосенсоров на результаты идентификации аналитов.....	123
3.3.5. Влияние дрейфа сигналов пьезосенсоров на кинетический коэффициент сорбции для идентификации веществ.....	129
3.3.6. Применение алгоритма компенсации дрейфа сигналов сенсоров при увеличении времени эксплуатации для классификации веществ на группы .....	131
<b>Глава 4. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОЦЕНКИ УРОВНЯ ЭМИССИИ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>138</b>
4.1. Разработка способа идентификации вида пластмасс по специфическим веществам в РГФ над ними .....	141
4.2. Способ оценки уровня эмиссии ЛОС и безопасности листовых композиционных материалов.....	153
4.2.1. Анализ воздуха в замкнутых помещениях.....	160
4.3. Разработка способа анализа изделий из ПВХ-пластизоля .....	166
4.3.1. Применение методов хемометрики для установления корреляции результатов органолептической оценки запаха изделий из полимеров.....	180
<b>Глава 5. РАЗРАБОТКА ПОРТАТИВНОГО АНАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ 4-х ПЬЕЗОСЕНСОРОВ.....</b>	<b>189</b>
5.1. Конструкторская документация и макет портативного анализатора на основе 4-х пьезосенсоров .....	190
5.2. Алгоритм эксплуатации макета портативного анализатора газов.....	197
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>204</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>205</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>	<b>233</b>

## ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

### Обозначения

- $F_0$  – базовая частота колебаний кварцевой пластины ПКР, кГц;
- $\Delta F_i$  – изменение частоты колебаний сенсора при сорбции вещества момент времени  $i$ , Гц;
- $\Delta F_{max}$  – максимальное изменение частоты колебаний сенсора при сорбции вещества, Гц;
- $C_{яч.дет.}$  – массовая концентрация органических веществ в ячейке детектирования, мг/м<sup>3</sup>;
- $V_{РГФ}$  – объем равновесной газовой фазы над объектом исследования, необходимый для проведения анализа, см<sup>3</sup>;
- $m_{пр}$  – масса пробы, необходимая для проведения анализа, г;
- $S_{B.O.}^{max}$  – площадь «визуального отпечатка» максимальных сигналов пьезосенсоров, Гц<sup>2</sup>;
- $\Sigma S_{B.O.}$  – площадь кинетического «визуального отпечатка», Гц·с;
- $S_i$  – площадь под кривой  $i$ -того пьезосенсора, Гц·с;
- $S_{селек.}$  – коэффициент селективности  $i$ -того пьезосенсора;
- $A_{ij}$  – параметр эффективности сорбции паров на сенсорах  $i$  и  $j$  соответственно;
- $Y_i$  – кинетический коэффициент сорбции;
- $m$  и  $\alpha$  – геометрические параметры фрагментов фигуры «визуальных отпечатков»;
- $L$  – показатель летучести, мг/дм<sup>3</sup>;
- $p_i$  – парциальное давление паров органических веществ, Па;
- $T$  – температура, К;
- $t$  – температура, °С;
- $A, B, C$  – табличные коэффициенты для расчета по уравнениям Антуана;
- $M$  – молярная масса веществ, г/моль;
- $P$  – атмосферное давление, Па;
- $V_{пр}$  – объем вводимой пробы, содержащей пары аналита, см<sup>3</sup>;

- $V_{dem}$  – объем ячейки детектирования, см<sup>3</sup>;  
 $K_f$  – градуировочная константа пьезоэлектрических микровесов (при н.у.  $K_f = 2,27 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/Г);  
 $S$  – площадь электродов ПКР, см<sup>2</sup>;  
 $m_{пл}$  – масса пленки сорбента, мкг;  
 $a$  – относительная сорбционная емкость пленки;  
 $S_m$  – массовая чувствительность пьезосенсора, Гц·м<sup>3</sup>/Г.

### Сокращения

- ПКМ – пьезокварцевое микровзвешивание;  
ПКР – пьезокварцевый резонатор;  
РГФ – равновесная газовая фаза над анализируемой пробой;  
ЛОС – легколетучее органическое соединение;  
МГК – метод главных компонент;  
ПДК<sub>с.с.</sub> – предельно допустимая концентрация среднесуточная, мг/м<sup>3</sup>;  
ПДК<sub>м.р.</sub> – предельно допустимая концентрация максимально разовая, мг/м<sup>3</sup>;  
ПДК<sub>р.з.</sub> – предельно допустимая концентрация рабочей зоны, мг/м<sup>3</sup>;  
ПДК<sub>в.</sub> – предельно допустимая концентрация в воде, мг/дм<sup>3</sup>;  
ДКМ – допустимое количество миграции, мг/дм<sup>3</sup>;  
ДВП – древесноволокнистая плита;  
МДФ – древесноволокнистая плита из мелкодисперсной древесной стружки;  
ДСП – древесностружечная плита, древеснослоистая плита;  
ПВП – полиэтилен высокой плотности;  
ФРП – композитный пластик с армированным волокном (FRP);  
ПВА – поливинилацетатные покрытия;  
ПВХ – поливинилхлоридные материалы;  
ФФС – фенолформальдегидные смолы;  
ФФ – фенолформальдегидные пластмассы;  
ПС – полистирольные пластмассы.

## **ВВЕДЕНИЕ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы**

Легколетучие органические соединения (ЛОС) существенно влияют на экологическое состояние как близкой, так и удаленной от человека зоны, различаются по частоте воздействия на организм: от ежедневного (воздух помещений), периодического (полимеры и другие синтетические продукты) до редкого (объекты гидросферы). При редком воздействии и содержании ЛОС на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК) не возникает какой-либо существенной проблемы, однако за последние 20 лет, в связи с большим распространением полимерных материалов в жизни человека, увеличилось содержание антропогенных загрязнителей в воздухе жилых помещений, что является одной из основных причин развития заболеваний категории «синдрома больных зданий».

Актуально расширение обязательных параметров мониторинга для оценки состояния объектов окружающей среды, воздуха замкнутых помещений, повышение экспрессности получения информации. Необходимы изменение и корректировка не только нормативных документов (ГОСТы, Гигиенические нормативы, Технические регламенты), и разработка новых способов, средств экологического мониторинга универсального назначения, предназначенных как для специалистов, так и для широких слоев населения. Перспективными в этом направлении являются измерительные средства на основе сенсоров различных видов от датчиков до приборов периодического действия и использования.

Большое разнообразие современных методов анализа, применяемых в современной аналитической химии, позволяет идентифицировать и количественно определять в воздухе помещения нанограммовые количества загрязнителей. Для точечной диагностики состояния поверхностей, воздуха в помещении, оцифровки наиболее субъективного для восприятия и трактовки показателя – запаха – особенно резкого, неприятного, перспективны системы

на основе газовых химических сенсоров. Приоритетны исследования, решающие актуальные проблемы анализа с уровнем проработки, позволяющим внедрить ее в практику, и выполненные в рамках приоритетных направлений развития государства.

**Цель работы** – обоснование возможностей идентификации, количественного определения легколетучих органических соединений и разработка комплекса способов оценки безопасности изделий из полимерных материалов или композиций на их основе, воздуха в локальных точках вблизи поверхности с применением системы «электронный нос» на основе пьезосенсоров.

Для достижения поставленной цели решены **задачи**:

- определить сорбционные свойства тонких пленок модификаторов пьезокварцевых резонаторов по отношению к выбранным группам универсальных, выделяющихся любыми полимерами и специфических тест-веществ, характерных для определенных видов и сформировать массив сенсоров для анализа основных видов полимеров.
- Обосновать возможности и условия проведения качественного и количественного анализа с применением выбранного массива сенсоров.
- Оценить эксплуатационные свойства массива сенсоров (шум, компенсация дрейфа, оценка срока службы методами хемометрики), возможность раздельного/суммарного определения аналитов.
- Разработать способы идентификации вида полимеров, оценки: безопасности изделий из ПВХ-пластизоля, листовых композиционных материалов; загрязнения воздуха ЛОС полимеров в локальных точках; минимизировать число сенсоров в массиве, обеспечивающих отдельные аналитические решения, и разработать портативное устройство для анализа в режиме «на месте».

#### **Научная новизна**

- Предложены и обоснованы новые параметры для идентификации отдельных органических соединений (бензол, толуол, фенол, ацетон, стирол, ацетальдегид) в газовых смесях с высокой степенью надежности путем про-



стных расчетов по откликам массива сенсоров и методами хемометрики в широком диапазоне их концентраций.

- Сопоставлены и выделены наиболее корректные аналитические сигналы единичных сенсоров и всего массива для количественного определения тест-веществ в смесях.

- С применением ПЛС-модели установлены корреляции между аналитической информацией выбранного массива сенсоров при анализе ЛОС с органолептической оценкой запаха изделий из ПВХ-пластизоля при определении уровня их опасности.

### **Практическая значимость**

- В соответствии с природой универсальных и специфических ЛОС, выделяемых полимерами в окружающую среду, подобраны полный массив «Polymers» для анализатора газов «МАГ-8» (8 сенсоров) и сокращенный «Polymers<sup>mini</sup>» (4 сенсора) для их детектирования в газовых смесях в широком диапазоне концентраций, обосновано время их эксплуатации, предложен алгоритм расчета идентификационных параметров по регистрируемым откликам.

- Разработан, апробирован, и внедрен в практику комплекс способов быстрой одноэтапной оценки уровня эмиссии ЛОС из тонкопленочных и блоковых полимеров, а также изделий с их добавлением (фенолформальдегидные пластмассы, изделия из полистирола, твердые, мягкие, тонкопленочные поливинилхлоридные пластики, листовые композиционные материалы, воздух в локальных точках закрытых бытовых помещений с полимерными материалами и над их поверхностью).

- Разработан, изготовлен и апробирован макет портативного анализатора газов на основе 4-х сенсоров набора «Polymers<sup>mini</sup>» для оценки уровня эмиссии ЛОС из полимеров в режиме «на месте».

### **На защиту выносятся**

- состав универсального набора сенсоров «Polymers» и время его эксплуатации при детектировании концентрированных и разбавленных паров тест-

веществ универсальных/специфических легколетучих органических соединений (тест-веществ) полимеров и МГК-модель для компенсации дрейфа.

- Параметры для идентификации бензола, толуола, фенола, ацетона, стирола, ацетальдегида в смесях ( $A_{ij}$ ,  $Y_i$ ,  $m_{ijn}$  и  $\alpha_{ijn}$ ) и обоснование пределов обнаружения и определения их в смесях для количественного определения выбранных соединений.

- Комплекс способов идентификации вида полимеров, оценки безопасности изделий из ПВХ-пластизоля, листовых композиционных материалов, оценки загрязнения ЛОС полимеров воздуха в локальных точках; методов хемометрики для установления корреляции результатов органолептической оценки запаха изделий из полимеров и откликов массива «Polymers», модель для прогнозирования стандартных органолептических показателей по результатам ПКМ.

**Структура и объем диссертации.** Представлена введением, 5-тью главами, выводами, списком цитируемой литературы (226 ист.) и приложением (материалы Роспатента, акты апробации). Работа изложена на 232 стр. машинописного текста, содержит 50 рис., 59 табл.

**Публикации.** Основные положения и результаты диссертационной работы изложены в 11 работах, из них 4 статьи, опубликованы в журналах, включенных в перечень ВАК РФ.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены лично соискателем в рамках конференций различного уровня, в том числе: IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2014» (Калининград, 2014), IV Всероссийский симпозиум с международным участием: Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии (Краснодар, 2014), Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ – 2015» (Москва), ежегодных отчетных конференциях молодых ученых, сотрудников ВГУИТ (2011-2015).

**Личный вклад автора** состоял в постановке и выполнении эксперимента, активном участии в интерпретации результатов, написании статей, заявок

на изобретения, подготовке докладов и выступлениях на конференциях, широкой апробации разработанных способов.

*Работа выполнена в рамках госзаказа Минобрнауки на выполнение НИОКР по ГК № 4.2186.2014/К по теме «Разработка и конструирование мобильного комплекса для экологического мониторинга состояния водных объектов с возможностью концентрирования органических и неорганических загрязнителей "на месте"» от 17.07.2014 г.; подпрограммы «У.М.Н.И.К» по теме: «Разработка портативного анализатора на основе пьезовесов для экспресс-оценки качества топлива, продуктов питания, полимерных изделий» г/к № 3409ГУ2/ 2014 от 09.09.2014; в рамках НИР кафедры физической и аналитической химии ВГБОУ ВО ВГУИТ.*

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Увеличение содержания в воздухе помещений легколетучих органических соединений антропогенного происхождения во многом связано с широким распространением полимерных материалов в жизни человека [1, 2]. В связи с этим рассмотрены основные источники загрязнения воздуха жилых и офисных помещений, определены приоритетные вещества – маркеры «синдрома больных зданий». Представлены методы определения веществ-маркеров, особое внимание уделено методам анализа антропогенных загрязнителей, эмитируемых из полимерных материалов, а также методам обработки данных для надежной идентификации и количественного определения веществ-маркеров синдрома «больных зданий» для оценки безопасности полимерных материалов и определения локальных точек загрязнения воздуха помещений.

### **1.1 Органические вещества – маркеры «синдрома больных зданий» и их источники**

Здоровье человека, а значит его трудоспособность, существенно зависят от безопасности жилья, которая определяется многими параметрами, в первую очередь гигиеническими характеристиками отделочных строительных материалов. С развитием индустрии строительных материалов и технологий значительно увеличилась нагрузка на человека в закрытых (жилых, офисных) помещениях. В 70-х годах XX века ВОЗ впервые ввела термин «синдром больных зданий» (СБЗ), однако проблема загрязнения воздуха в закрытых помещениях не теряет своей остроты до настоящего времени [3]. Согласно определению экологической комиссии ООН загрязнителем считается вещество, если оно встречается в ненадлежащем месте, в ненадлежащее время и в ненадлежащих количествах [4, 5].

Эпидемиологические исследования показывают, что от 29 до 80 % обследованных лиц, проживающих или работающих в современных зданиях, имеют симптомы, характерные для СБЗ. СБЗ — это ухудшение состояния

здоровья, связанное с плохим качеством воздуха в помещениях и проявляющееся раздражением глаз, кожи, верхних дыхательных путей, головными болями, повышенной утомляемостью, нарушением сна [3, 6-10]. В воздухе закрытых современных зданий выявляется до 300 летучих соединений химической природы, различные эндотоксины, клещи, более 40 разновидностей грибов, повышенная концентрация радона [3, 6, 11, 12]. По данным литературы, в 30–70 % современных зданий в различных странах мира имеются проблемы с загрязнением воздуха, не связанные с производственно-профессиональным процессом [1, 3, 6].

Совокупность загрязнителей «больных зданий» подразделяется на газообразные, пылевые частицы и биологические загрязнители (рис. 1.1) [3, 13, 14].

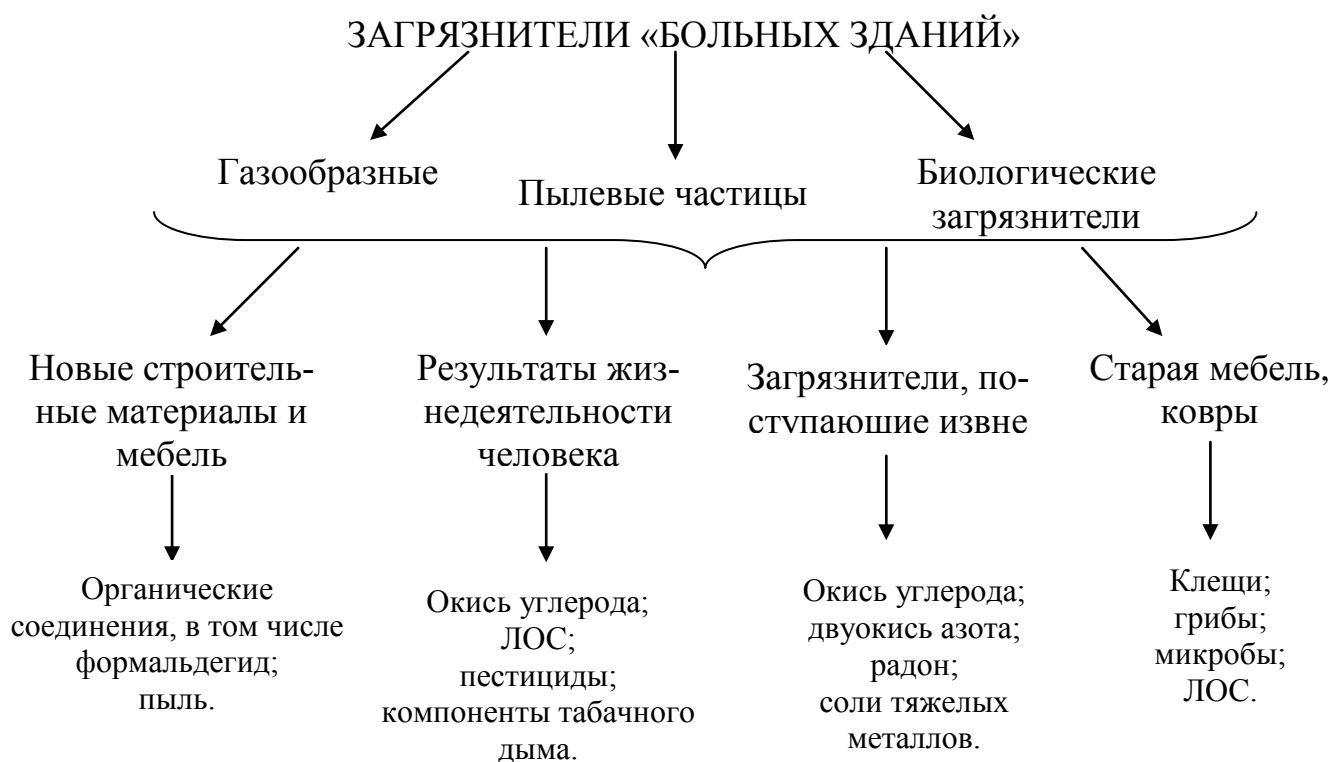


Рис. 1.1. Классификация и природа основных загрязнителей «больных зданий»

Чаще всего источниками легколетучих токсичных органических соединений являются древесно-стружечные плиты, мочевино-формальдегидные и фенол-формальдегидные смолы, используемые в производстве полимерных материалов [3, 14, 15]. В современном строительстве применяются более 100

наименований полимерных материалов, среди которых около 70 % занимают материалы на основе поливинилхлорида, синтетических каучуков, нитроцеллюлозы, инден-кумароновых смол, фенол-формальдегидных, полистирольных, полиэфирных, фурановых композиций и эпоксидных смол [16].

Среди всех неблагоприятных факторов «больных зданий», перечисленных выше, основным и наиболее опасным является химический, а именно содержание легколетучих соединений, диффундирующих из строительных материалов, предметов интерьера и других изделий на основе полимерных материалов, которые присутствуют в каждой квартире и офисных помещениях. В воздухе жилых помещений определено около 50 химических веществ, мигрирующих из полимерных материалов. В зависимости от химической структуры и токсических свойств загрязнители распределяются на 8 основных групп: производные бензола (бензол, толуол, тетраметилбензол, кумол, стирол, нафталин, фенол, индан, инден и др.); ацетаты (этилацетат, бутилацетат, винилацетат); парафиновые углеводороды (додекан, гексан, гептан, нонан, декан, ундекан, октан и др.); альдегиды и кетоны (формальдегид, ацетальдегид, ацетон); алифатические циклические углеводороды (циклогексан, метилциклогексан, диметилциклогексанон и др.); кислоты (уксусная, муравьиная), спирты (метанол, пропанол-1, бутанол-1, пропанол-2, бутанол-2). К самым распространенным загрязнителям воздушной среды жилых домов относятся формальдегид и фенол [3, 17, 18]. Концентрации формальдегида в обследованных квартирах превышают ПДК для атмосферного воздуха в 1,3–25,6 раз [3, 17], зависят от насыщенности жилья полимерами. Наиболее высокое содержание формальдегида (0,062 - 0,077 мг/м<sup>3</sup>) обнаружено не только в помещениях с новой мебелью из древесно-стружечных плит, изготовленных на основе фенолформальдегидных и карбамидных смол, но и вследствие его поступления в воздушную среду жилых помещений с продуктами неполного сгорания бытового газа [3, 7, 17, 18]. Формальдегид является приоритетным загрязнителем воздушной среды, а по распространенности, кратности и степени повторяемости превышения ПДК относится к наиболее гигиениче-

ски значимым загрязнителям [3, 19]. Формальдегид и гексаналь являются практически постоянными компонентами воздушной среды помещений. Формальдегид при этом содержится в широком диапазоне концентраций: от  $0,001 \text{ мг/м}^3$  в экологически чистых квартирах до  $0,17 \text{ мг/м}^3$  в квартирах с новой мебелью из ДСП.

Другим приоритетным веществом в списке ведущих ингредиентов является стирол, концентрации которого превышают ПДК в 3–7 раз [3, 17]. Основным источником выделения стирола являются теплоизоляционные полистирольные пенопласты, облицовочный пластик, декоративные изделия, некоторые виды влагостойких обоев и другие материалы.

В свою очередь, линолеумы, лаки, краски, мастики, растворители, клеи являются источниками таких загрязнителей, как бензол, этилбензол, ксилол, толуол и других веществ — гомологов этой группы, содержание которых превышает ПДК в 2–7 раз [3, 17, 18]. Кроме того, развитие СБЗ связывают с такими консервантами древесины, как пентахлорфенол и линдан, а также с полихлорированными дифенилами (ПХД), выделяющимися из эластичных покровных и изолирующих материалов [3].

Химический состав воздуха внутри помещений, как оказалось, формируется не только за счет естественных и антропогенных факторов, но и в результате различных химических превращений с участием загрязнителей.

В последние годы доказано, что под влиянием естественных физико-химических факторов (озона, УФ-лучей, окислов азота) происходят процессы трансформации органических веществ, содержащихся в воздухе и пыли помещений [20]. Показано, что у каждого органического соединения при воздействии физико-химических факторов в окружающей среде образуется до 16–26 продуктов трансформации, многие из которых более токсичны и опасны, чем исходное вещество, что указывает на необходимость учета этих продуктов при их гигиеническом регламентировании в воздухе жилой среды. Так, под влиянием ультрафиолетового излучения или в присутствии следов озона и оксидов азота в воздушной среде углеводороды, особенно непре-

дельные или ароматические, подвергаются трансформации. Например, при деструкции в этих условиях малотоксичного пентана образуются 26 новых соединений с более высокой токсичностью, среди которых обнаружены формальдегид, ацетальдегид, другие альдегиды, акрилонитрил, муравьиная кислота. При деструкции фенола обнаружены 25 соединений, в том числе нитрофенол, бензальдегид, ацетофенон, ацетальдегид. При воздействии ультрафиолетового облучения образуется атомарный кислород, который затем участвует во вторичных реакциях окисления углеводородов с образованием альдегидов, кетонов и других кислородсодержащих соединений [1, 21].

Обзор публикаций за период с 1970 по 2015 гг. показывает, что уровень загрязнения воздуха бытовых и офисных помещений в последнее время существенно возрос, а основными источниками химических загрязнителей являются полимерные материалы, изделия на основе полимерных композиций, покрытия из них, в составе которых содержатся десятки различных компонентов, некоторые при эмиссии оказывают негативное влияние на экологию закрытых помещений и здоровье человека, что является одной из основных причин развития заболеваний категории «синдрома больных зданий».

## **1.2 Полимерные материалы как источник миграции токсичных соединений**

К источникам миграции токсических веществ в воздушную среду помещений относятся отделочные строительные материалы (ОСМ), мебель, одежда, обувь, детские игрушки, бытовая техника и другие предметы интерьера, которые могут выделять ЛОС, поскольку чаще всего они изготавливаются из полимерных материалов (поливинилхлоридные, полиизобутиленовые, полиизопреновые, бутадиен-стирольные, винилсилоксановые, фенилвинилсилоксановые и фторорганические каучуки и резины). Клеевой состав на основе бутилкаучуковых мастик (используемых для укладки керамических плиточных покрытий, крепления линолеумов, текстильных ковровых покрытий) выделяет бензол, толуол, ксилол и некоторые другие ароматиче-



ские углеводороды, причем их содержание в воздухе помещения может превышать ПДК в несколько раз [1, 21]. Международное агентство по изучению рака (МАИР) обращает внимание на канцерогенную опасность полимеров, полученных из нефти и каменного угля, а Агентство по регистрации токсичных веществ и заболеваний (ATSDR) констатирует, что при производстве пластмасс используются вещества, входящие в перечень двадцати наиболее опасных токсичных веществ [22].

В качестве стабилизаторов высокомолекулярных соединений, используемых для производства отделочных строительных материалов, применяют антиоксиданты фенольного типа. Наибольшую экологическую опасность представляют строительно-отделочные материалы на полимерной основе, полученные методом поликонденсации фенолов и оксосоединений (фенол-формальдегидные смолы и их аналоги), выделяющие в окружающую среду фенолы и альдегиды [23].

Номенклатура стройматериалов, изготовленных на основе полимеров или с их применением, содержит в настоящее время около 100 наименований [21]. Многочисленные исследования показывают, что практически все полимерные строительные и отделочные материалы, созданные на основе низкомолекулярных соединений, в процессе эксплуатации выделяют в большей или меньшей степени токсичные летучие компоненты, которые при длительном воздействии могут неблагоприятно влиять на живые организмы, в том числе и на здоровье человека (бензол, толуол, ксилол, амины, акрилаты, фенол, формальдегид и др.). В таблице 1.1 приведена краткая характеристика некоторых полимерных строительных и отделочных материалов – наиболее опасных источников токсичных компонентов в воздух помещений [24].

Миграция токсичных веществ из полимерных строительных материалов (ПСМ) происходит вследствие их химической деструкции, т.е. старения как под действием химических и физических факторов (окисления, перепадов температуры, инсоляции и др.), так и в связи с недостаточной экологической чистотой исходного сырья, нарушением технологии их производства

или в связи с использованием не по назначению. Уровень выделения газообразных токсичных веществ заметно увеличивается при повышении температуры на поверхности ПСМ и относительной влажности воздуха в помещении [24].

Таблица 1.1

Краткая характеристика основных полимерных строительных и отделочных материалов – источников выделения токсичных веществ [24]

Тип материалов	Экологическая опасность
На основе карбамидных смол: древесно-стружечные плиты (ДСП).	Выделение в воздушную среду помещений формальдегида в 2,5-3 раза больше допустимого уровня
На основе фенолформальдегидных смол (ФФС): древесноволокнистые плиты (ДВП), древесностружечные плиты (ДСП), древеснослоистые плиты (ДСП).	Выделение в воздушную среду помещений фенола и формальдегида. Токсичность выделяющихся веществ во многом зависит от марки смолы.
На основе эпоксидных, карбамидных, фенольных, фурановых, полиуретановых смол.	Выделение в воздушную среду помещений формальдегида, дибутилфталата, эрихлоргидина и др.
Поливинилхлоридные материалы (ПВХ): ПВХ-линолеумы, ПВХ-плитки.	Общая токсичность, создание на своей поверхности электрического поля напряженностью до 2000-3000 В/см, выделение в воздушную среду помещений фталатов, бромлирующих веществ.
Поливинилацетатные покрытия (ПВА).	Выделение в воздушную среду помещений формальдегида, метанола.
Лакокрасочные материалы: растворители, пигменты, битумные мастики.	Выделение в воздушную среду помещений толуола, ксилола, бутилметакрилата и др.

Особенно сильно загрязняют воздушную среду древесноволокнистые плиты, изготовленные с использованием фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол. Из таких плит мигрируют фенол, формальдегид, аммиак. В закрытых шкафах-купе и другой корпусной мебели, изготовленных на основе древесно-стружечных и древесноволокнистых плит, содержание отдельных загрязнителей может превышать ПДК в 3000-6000 раз [1].

Ковровые покрытия выделяют стирол, ацетофенон, сернистый ангидрид. Материалы, изготовленные из стеклопластиков выделяют ацетон, метакриловую кислоту, толуол, бутанол, формальдегид, фенол, стирол. Лакокрасочные покрытия являются источником различных классов легколетучих

органических соединений с различным уровнем токсического воздействия на организм человека [1, 21].

Производство пластмассы и большинства видов резины основано на применении специальных добавок — пластификаторов. Среди пластификаторов пластмассы первое место занимают фталаты, которые очень широко используются в промышленности для придания мягкости, прочности, гибкости и эластичности, пластиковым изделиям. 90 % этих пластификаторов используют при производстве поливинилхлорида (ПВХ), а 10 % применяют для изготовления резины, красок. Однако фталаты относят к опасным химическим веществам, накапливаясь в организме человека, они могут серьезно навредить его здоровью. Вред фталатов обусловлен их легким высвобождением из пластиковых изделий и попаданием в воздух. Кроме того, чем дольше пользоваться пластиковым изделием, тем больше фталатов попадает в воздух. Ведь молекулы фталатов химически не связаны с полимерными цепями ПВХ и поэтому легко выделяются в окружающую среду, попадая в тело человека через пищу, кожу или при вдыхании.

Различают две группы фталатов: с низкой (3–6 атомов углерода в молекуле) и высокой (более 6) молекулярной массой. Считается, что более токсичные фталаты относятся к первой группе. Наибольшее распространение получили следующие виды пластификаторов: диэтилфталат (DEP), ди(н-бутил) фталат (DBP), ди(2-этилгексил) фталат (DEHP), диметилфталат, дибутилфталат, бутилфенил-фталат (BBP), диоктилфталат (DNOP).

Фталаты содержатся в медицинских изделиях, в игрушках, в разных упаковках, в пластиковых картах, ковровых и настенных покрытиях. Также они содержатся в шлангах, трубах, в обивке для автомобилей, оконных рамах, дождевиках, шторках для ванны, в смазочных материалах. Они содержатся и в моющих средствах и косметике - во многих лаках для ногтей, лаках для волос, шампунях, антиперспирантах, солнцезащитной косметике [25, 26].

Характеристики основных вредных веществ, выделяющихся из строительных материалов, приведены в табл. 1 Приложения.

Экологическая опасность выше при использовании современных отделочных материалов импортного производства или из импортных компонентов. Это связано с тем, что в Европе и США ниже требования к допустимой эмиссии летучих соединений из строительно-отделочных материалов. В этих странах все здания оборудуются эффективной приточно-вытяжной вентиляцией, снижающей концентрации летучих компонентов в воздухе закрытого помещения [1].

За последнее десятилетие доля публикаций, посвященных оценке безопасности полимерных строительных материалов и анализу токсичных веществ, эмиссирующих из них, увеличилась значительно. Так в период с 1970 по 2015 гг. доля публикаций по этой теме от общего количества опубликованных и найденных на сайтах научной литературы увеличилась в 7 раз. (рис. 1.2).

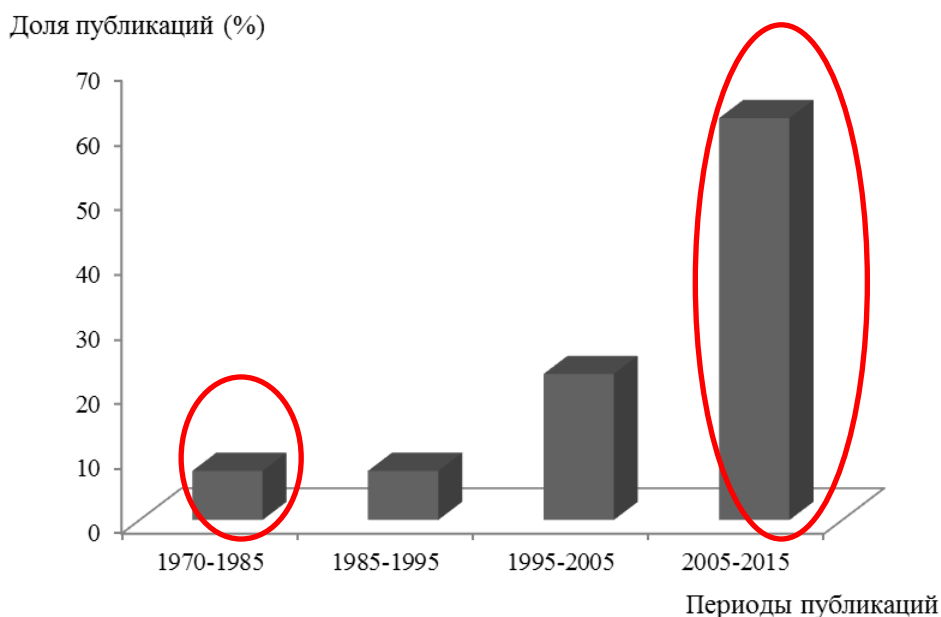


Рис. 1.2. Распределение доли публикаций от общего числа доступных по вопросам экологической безопасности полимерных изделий с 1970 по 2015 гг.

В связи с этим актуальной аналитической задачей является изучение состава равновесной газовой фазы строительных материалов, определение уровня эмиссии легколетучих органических соединений, эмиссирующих из полимерсодержащих материалов, идентификация этих соединений, а также контроль за состоянием воздуха в закрытых помещениях.

### 1.3 Методы определения легколетучих органических соединений и их смесей

Для определения легколетучих органических соединений используют хроматографические, спектральные, электрохимические методы, а также хромато-масс-спектрометрию, однако одновременное присутствие многих органических соединений в воздухе затрудняет применение обычных колориметрических, спектрофотометрических и ряда других методов для их детектирования [27]. Наиболее распространенным методом анализа многокомпонентных смесей различных классов органических соединений является хроматография [28], что объясняется широкими аналитическими возможностями этого метода, высокой селективностью, чувствительностью, низкими пределами обнаружения [27, 29, 30]. В исследовательской практике широко используется газожидкостная и газоадсорбционная хроматографии [28]. Так по литературным данным известно, что легколетучие вещества целесообразно определять методами ГЖХ, ароматические соединения и фенолы – методами ГЖХ и ВЭЖХ [31]. Однако проведение анализа осложняется, как правило, многостадийной подготовкой пробы, в некоторых случаях – предварительным концентрированием. Также необходимо оборудование с различными модулями для современного анализа и базы данных по идентификации веществ, что существенно завышает стоимость анализа, поэтому в настоящее время проводится разработка новых методов [32]. Некоторые методы определения паров легколетучих органических соединений и их смесей сопоставлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Методы определения легколетучих органических соединений и их смесей

Детектируемые соединения	Метод анализа	Особенности методики	Метрологические характеристики	Библиографические ссылки
1	2	3	4	5
Фенолы	Электрохимические (потенциометрическое титрование)	Титрант изопропанольный раствор КОН, индикаторный электрод – оксидно-	ПрО* = 10 – 0,0005 мг/дм <sup>3</sup>	[33-35]

1	2	3	4	5
		платиновый, электрод сравнения – хлоридсеребряный		
	Спектрофотометрические	Улавливание фенола из воздуха пленочным хемосорбентом, детектирование при $\lambda = 508$ нм	-	[36, 37]
		Экстракция фенолов бинарным смесями, детектирование при $\lambda = 440$ нм	ПрО = 0,0001 мг/дм <sup>3</sup> , S <sub>r</sub> = 10 %	[34, 38]
	Газовая хроматография	Извлечение фенола из щелочного поглотителя методом твердофазной микроэкстракцией	ПрО = 0,1 – 100 мг/м <sup>3</sup> , S <sub>r</sub> = 20 %	[39]
	Газожидкостная хроматография	Пламенно-инизационный и масс-спектрометрический детекторы	ПрО = 0,5 – 10 мкг/м <sup>3</sup> ,	[40]
	Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)	Подвижная фаза – смесь водного раствора уксусной кислоты, рН 3,3 – 3,4 и ацетонитрила	ПрО = 0,02 – 0,05 мг/дм <sup>3</sup>	[41]
	Хемосорбционная планарная хроматография	Неподвижная фаза – о-толидин, носитель – целлюлозная бумага. Применяется окислительная конденсация при рН = 10 в присутствии гексацианоферрата (III) калия	ПрО = 0,1 – 200 мг/дм <sup>3</sup> (тест-полоски), ПрО = 0,01 – 20 мг/дм <sup>3</sup> (тест-устройства) S <sub>r</sub> = 0,30-0,12% $\tau = 30$ мин	[42]
	Флуориметрия	Спектр возбуждения флуоресценции водного раствора фенола в интервале длин волн от 220 до 350 нм.	ПрО = 0,01 – 10 мкг/дм <sup>3</sup> ,	[43, 44]
	Тонкослойная хроматография в сочетании с цифровой цветометрией	Сорбент – силикагель с зернением 5-12 мкг. Проявители: 1) 0,1 н. р-р КМnO <sub>4</sub> в разбавленной уксусной кислоте (желтые пятна на розовом фоне); 2) смесь хлорида железа (III) и	ПрО = 0,05-0,25 г /дм <sup>3</sup> , S <sub>r</sub> = 4,0 – 9,0 %	[46, 46]

1	2	3	4	5
		феррицианида (синие пятна)		
	Капиллярный электрофорез	Использование немодифицированного кварцевого капилляра с внутренним диаметром 50 мкм, общей длиной 64,5 см, эффективной длиной 56 см.	ПрО = 0,2 – 0,5 мг/дм <sup>3</sup>	[41]
Формальдегид	Спектрофотометрия	Улавливание формальдегида ацетилацетоном в присутствии аммиака, детектирование при $\lambda = 412$ нм	-	[36, 47]
Ацетальдегид	Газовая хроматография	Концентрирование из воздуха на твердый сорбент с термодесорбцией, детектирование пламенно-ионизационным и фотоионизационным детекторами.	ПрО = 0,005 – 0,1 мг/м <sup>3</sup> S <sub>r</sub> = 23 %	[48]
Стирол	Спектрофотометрия	Определение оптической плотности спиртового раствора стирола с динилом в УФ-области спектра при $\lambda = 211$ нм	ПрО = 0,25 мг/л; метод неспецифичен	[49]
	Спектрофотометрия	Определение светопоглощения хлороформных экстрактов в УФ-области спектра при $\lambda = 275$ нм	ПрО = 0,01 мг/дм <sup>3</sup>	[49]
Диоктилфталат	Газо-жидкостная хроматография	Концентрирование из воздушной среды с использованием аэрозольных фильтров и поглотительных приборов с этиловым спиртом с реэкстракцией толуолом; детектор по электронному захвату или постоянной скорости рекомбинации	ПрО = 0,05 – 10 мг/м <sup>3</sup> S <sub>r</sub> = 21,3 %	[50]

1	2	3	4	5
Смесь стирола, фенола и нафталина	Хромато-масс-спектрометрия	Определению не мешают органические кислоты, спирты, углеводороды, эфиры. $\tau = 20$ мин.	ПрО = 0,001—0,05 мг/м <sup>3</sup>	[51]
Смесь н-бутанола, бутилацетата и стирола	Газовая хроматография	Фотоионизационный детектор и устройство термической десорбции	-	[52]
Смесь паров разных классов органических соединений (толуол, бензол, ацетон, гексан и др.)	Капиллярная газожидкостная хроматография	Без предварительного концентрирования	ПрО = 10 – 5000 мг/м <sup>3</sup> , V <sub>пр</sub> = 100-500 см <sup>3</sup> S <sub>r</sub> = 20 %	[53]

Для анализа сложных смесей предложен способ газохроматографического анализа с использованием капиллярных колонок при одновременном дозировании 3-х потоков в колонку и различном давлении газа-носителя и дополнительного потока вспомогательного газа [54], также применяют систему, совмещающую в себе два хроматографа с детектором по теплопроводности, с использованием модельной смеси двух углеводородов (гексан и бензол), идентификацию веществ проводят по отношению объемов удерживания бензола, а концентрацию определяют по зависимости объема удерживания бензола относительно гексана и его массы [55]. Разработано аналитическое устройство, содержащее поверхностно-ионизационное источник ионов с нагретым чувствительным элементом термоэмиттера ионов и основанное на зависимости ионного тока, образующегося на поверхности чувствительного элемента, от времени нагрева/температуры носителя пробы [56].

Однако, все рассмотренные выше способы и используемое оборудование, спектрометры различного вида, хроматографы и другие приборы, имеют высокую стоимость, требуют длительного времени для проведения про-



боподготовки (стадии предварительного концентрирования, десорбции) и анализа, а также квалифицированный персонал для обслуживания [57].

В последние годы все более пристальное внимание уделяется разработке доступных экспресс-методов анализа с достаточными уровнями чувствительности и избирательности [58]. Так в качестве аналитических устройств в системе экологического мониторинга увеличилось использование химических сенсоров и систем на их основе (системы «электронный нос» и «электронный язык»). С применением химических сенсоров, которые являются относительно недорогими и простыми устройствами, возможно идентифицировать и количественно определять состав газовой и жидкой фаз при мониторинге окружающей среды [59, 60].

### 1.3.1 Методы анализа полимерных строительных материалов

Одной из задач аналитической химии является изучение качественного и количественного состава смесей низкомолекулярных органических соединений, выделяющихся из полимерных и композиционных строительных материалов (КСМ) при температурах получения и эксплуатации [61].

Нормативными документами для контроля уровня эмиссии легколетучих органических соединений из строительных материалов предусмотрены разнообразные хроматографические методы: газовая адсорбционная, адсорбционно-жидкостная, жидкостная колоночная и тонкослойная, бумажная и ионообменная [31]. Так для анализа наиболее распространенных композиций полимерных материалов, таких как полистирол и сополимеры стирола, поливинилхлоридные пластики, на наличие эмиссии экотоксикантов (стирол, хлорированные углеводороды, ароматические соединения и фталаты) применяют в основном газохроматографические методы контроля [62, 63]. В ГОСТе 11235-75 «Смолы фенолоформальдегидные. Методы определения свободного фенола» прописан метод определения содержания свободного фенола [64] в жидких и твердых фенолоформальдегидных смолах и лаках газовой хроматографией.

ГОСТ Р ИСО 16000-10-2009 устанавливает лабораторный метод определения удельной скорости выделения летучих органических соединений (ЛОС) новыми строительными или отделочными материалами в определенных климатических условиях. Метод, установленный настоящим стандартом, может быть также применен и для материалов, бывших в употреблении. Принцип испытания состоит в определении удельной интенсивности выделения ЛОС на единицу площади поверхностью испытываемых образцов строительных материалов [65]. Определение ЛОС проводят газохроматографическим анализом с термической десорбцией соединений [66].

Однако стандартные методики определения ЛОС, выделяющиеся из строительных материалов предполагают многостадийность операций и значительных затрат растворов, посуды, приборов, больших временных затрат.

Газохроматическим методам контроля эмиссии ЛОС из полимерных строительных материалов уделяется большое внимание многими исследователями из различных ВУЗов. Так, например Зибарев П.В. (ТГАСУ, Томск) со своей научной школой разрабатывает методики газохроматографического контроля объектов окружающей среды с использованием сорбционных методов концентрирования [67-69]. Группа Рудакова О.Б. (ВГАСУ, Воронеж) занимается разработкой экстракционно-хроматографических методик определения экотоксикантов в строительных материалах, в которых предпочтение отдается методикам с применением ВЭЖХ [23, 31, 70-76]

Хроматографические методы анализа являются наиболее перспективными для контроля содержания фенолов [23, 77-79]. Для контроля фенола в настоящее время в строительной индустрии применяют трудоемкие способы, требующие не только затрат времени, но и использования токсичных и дорогих реактивов [80], сравнительная характеристика некоторых из них представлена в табл. 1.3 .

Хроматографическому определению фенолов на уровне ПДК в строительных материалах предшествует стадия экстракции (ВЭЖХ, газовая, тон-

кослойная и гель-проникающая хроматография). Наиболее перспективным является ВЭЖХ [71].

Таблица 1.3

Сравнительная характеристика используемых методов для определения фенолов в строительных материалах [77]

Метод	Число операций	Преимущества	Недостатки
Титриметрический	8	Точность определения, не требуется дорогостоящее оборудование	Трудоемкость и длительность анализа, неселективность
Спектрофотометрический	6	Сокращение времени анализа и реагентов, повышение чувствительности	Неселективность, высокая требовательность к точности воспроизведения условий фотометрической реакции
ВЭЖХ	7	Сокращение времени анализа и реагентов, повышение чувствительности и селективности	Дорогостоящее оборудование, необходимость высокой квалификации оператора

Так разработаны методики определения фенола в экстрактах с применением спектрофотометрии и ВЭЖХ с УФ-детектором, при этом для определения фенолов на уровне ПДК применяют стадию предварительного концентрирования, а именно жидкостно-жидкостную экстракцию. За счет этого предел обнаружения фенола в материалах составил  $0,0005 \text{ мг/дм}^3$  (0,5 ПДК) [23, 71]. Методом тонкослойной хроматографии в сочетании с цифровой цветиметрией проводят контроль фенольного индекса в отделочных строительных материалах, установление содержания фенола ниже уровня ПДК при относительной погрешности до 10 % [81]. Данная методика была применена для анализа эпоксидной смолы, которую активно применяют в строительной отрасли, на содержание в ней бисфенола А.

Также хроматографические методы анализа применяются для определения формальдегида, эмиттирующего из древесно-стружечных плит на основе фенолформальдегидных и карбамидных смол. Для определения данного токсиканта применяют жидкостно-хроматографические и газохроматографические методы анализа [82]. Методами ВЭЖХ возможно разделить и определить низкие концентрации формальдегида с высокой точностью, однако за-

труднено количественное выделение формальдегида из строительных полимерных материалов [83].

Широкое применение нашли газохроматографические методы, с предварительным концентрированием формальдегида на полимерных сорбентах с последующей термической десорбцией в хроматограф с селективным детектором [82]. Так методом газовой хроматографии определены низкомолекулярные органические вещества (формальдегид, метанол), содержащиеся в фанерах, древесностружечных и древесноволокнистых плитах на основе фенолформальдегидных смол. Для этого дополнительно применяли метод парофазного анализа (ПФА), в основе которого лежит газовая экстракция [61, 84-87]. Проведены работы по изучению газовой выделений токсичных органических веществ из полимерных строительных материалов на основе карбамидных, фенолформальдегидных смол, полиуретанов и полиолефинов (полиэтилен, полипропилен) методом газовой хроматографии с предварительным концентрированием микропримесей на модифицированных пористых полимерных сорбентах [82, 88].

Так для разделения спиртов, выделяемых из полимерных строительных материалах используют метод газовой хроматографии с применением полярных неподвижных фаз [89] или специфические полимерные сорбенты порпакам и фэйзпакам [82, 90, 91]. Газохроматографическое определение бензола, эмитирующего из полимерных материалов, проводится с высокой чувствительностью и экспрессностью [82].

Для санитарно-гигиенической характеристики полимерных материалов широкое распространение получает так называемый газохроматографический парофазный анализ (Head Space Analysis). Этот эффективный метод позволяет определять концентрации выделяющихся из полимера веществ во времени. Парофазный анализ позволяет установить время, за которое образец материала перестает "дышать" в атмосферу летучими соединениями. Кроме него, применяют метод выдувания-улавливания, основанный на исчерпывающем извлечении летучих соединений из твердой матрицы. Выдувают

инертным газом, а улавливают в криогенной ловушке, из которой проба поступает в хроматограф [1, 21].

Широкое применение хроматографических методов контроля эмиссии токсиканов из полимерных строительных материалов (особенно ВЭЖХ) связано с их высокой чувствительностью и селективностью по отношению к токсикантам в материалах и окружающей среде [71, 80]. Однако на сегодняшний момент для оценки эмиссии ЛОС из полимерных строительных материалов хроматографическими методами требуется модернизация, усовершенствования за счет реализации более эффективного проботбора, пробоподготовки и применения современных модификаций хроматографических методов анализа [31].

Помимо хроматографических методов контроля эмиссии ЛОС из строительных материалов существует ряд других методов оценки их безопасности. Фенолы в строительных материалах детектируют методами прямого определения без предварительной пробоподготовки (спектрометрические методы – ИК-, УФ-, масс-спектрометрия; термические методы анализа и т.п.) [71, 92] и методами со стадией экстракции, помимо хроматографических (высоковольтный электрофорез и т.п.).

Для определения фенолов и формальдегида в полимерных материалах применяют фотометрические методы [23, 82]. Фотометрические методы основаны на переводе выделившегося формальдегида в окрашенное производное, метод имеет низкий предел обнаружения, однако определению формальдегида мешают другие вещества, выделяемые полимерами [182, 93, 94]. В ГОСТе 11235-75 «Смолы фенолоформальдегидные. Методы определения свободного фенола» определение содержания свободного фенола [64] в фенолоформальдегидных формовочных изделиях проводят методом экстракцией с последующим количественным определением фенола в полимерных материалах по реакции с 4-аминоантипирином.

На сегодняшний день получили широкое распространение методические рекомендации, разрабатываемые в ВУЗах, совместно с научно-исследовательскими институтами и другими организациями.

Так проведены исследования биологической активности полимерных материалов в модельных условиях с применением специальной экспериментальной установки - климатической камеры и системы камер, в которые помещали образцы оцениваемых полимерных материалов. При моделировании в камерах основных условий эксплуатации полимерных материалов, создается воздушная среда, которая по качественным и количественным характеристикам химического загрязнения характерна для соответствующих реальных условий эксплуатации [62]. Методическая схема исследования биологической активности полимерных материалов в моделированных условиях представлена в таблице 1.4.

Таблица 1.4

Краткая характеристика отдельных этапов методической схемы исследования биологической активности полимерных материалов в моделированных условиях [62]

Наименование этапа	Назначение этапа
1. Одориметрические наблюдения.	Определение наличия, интенсивности и характера запаха воздуха; выявление его раздражающего действия.
2. Санитарно-химические исследования.	Качественное и количественное определение химических веществ в воздушной среде.
3. Хронический токсикологический эксперимент.	Установление хронического резорбтивного общетоксического действия.
4. Цитогенетические исследования.	Установление опасности мутагенного действия.
5. Аллергологические исследования.	Установление опасности аллергенного действия.
6. Исследование репродуктивной функции организма.	Установление опасности гонадотоксического, эмбриотоксического, тератогенного действия.
7. Исследование бластомогенного влияния.	Установление опасности канцерогенного, коканцерогенного эффектов.

Если на одном из ранних этапов (1-2 табл. 1.4) получены неблагоприятные в гигиеническом отношении результаты, то это позволяет обосновать отрицательное заключение без осуществления дальнейших исследований.

Данные методические рекомендации предполагают многостадийность операций и значительных затрат растворов, посуды и приборов, длительный

анализ. Общее время анализа (в зависимости от количества проб) от 2-х дней до недели. Однако методика позволяет в качестве достаточных стадий обоснования опасности полимеров выделить оценку запаха и наличие определенных соединений в воздушной среде над ними.

### 1.3.2 Анализ воздуха в закрытых помещениях

Для анализа воздуха в настоящее время применяют различные физико-химические методы: все виды хроматографии, фотометрию, вольт-амперометрию, эмиссионный спектральный и атомно-абсорбционный анализы. Одним из основных и наиболее предпочтительных методов анализа загрязненного воздуха является газовая хроматография [88].

На сегодняшний день для оценки степени загрязнения воздуха в помещении чаще всего применяют обычные инструментальные методы, позволяющие в условиях стационарной лаборатории определить с высокой чувствительностью содержание микрокомпонентов [21]. Для анализа загрязненного воздуха в настоящее время наиболее предпочтительным методом является газовая капиллярная хроматография. Сейчас не менее 85 % всех анализов органических загрязнений воздуха, а также определение многих неорганических газов проводят этим методом.

Рудаков О.Б. с соавторами в своих работах [31] систематизировали действующие нормативные документы, регламентирующие методики определения содержания вредных химических веществ в воздухе помещений, в которых имеются полимерсодержащие строительные и отделочные материалы, включая офисы, помещения дошкольных и учебных заведений (таблица 2, Приложение).

Вследствие малых содержаний нормируемых токсикантов широко применяется сорбционное концентрирование, в том числе «на месте» с последующей транспортировкой в лабораторию. Так для этого используют различные системы пробоотбора, называемые аспираторами, представляющие собой микронасос ручного или полуавтоматического типа, соединенный с

сорбентом, находящимся в специальной капсуле и предназначенные для концентрации примесей на специально подобранных носителях с последующим анализом накопленных соединений вне помещения [95, 96]. После разработки селективных твердых сорбентов, предпочтение отдается автоматическим аспирометром с сухими поглощающими слоями, выполняемыми в виде дисков или реакторов, помещаемых в стеклянные трубки [96].

В ГОСТ Р ИСО 16000-6-2007 описывается метод определения летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений, а также в воздухе, отобранном для определения выделения ЛОС строительными материалами, с использованием испытательных камер и ячеек. Метод основан на использовании сорбента TenaxTA с последующей термической десорбцией и газохроматографическом анализе на одной или нескольких капиллярных колонках и пламенно-ионизационным и/или масс-спектрометрическим детектором [66]. Также при газохроматографическом определении фенола в воздушной среде [31, 67-69, 97-103] используют термоустойчивые силиконовые фазы, среди которых наиболее употребляемыми являются OV-17, OV-101, XE-60, полиметилфенилсилоксановая жидкость (ПФМС). Поскольку прямой ввод паров фенола не обеспечивает требуемой чувствительности, то пробы воздуха пропускают через растворители или твердые адсорбенты. Последний путь анализа предпочтительнее, так как связан с меньшими потерями и большей чувствительностью, а также обеспечивается довольно широким ассортиментом сорбентов-концентраторов [67-69]. Также для определения фенола в воздухе используют флуориметрический метод детектирования растворенного в воде фенола с использованием для выделения его из газовой фазы в поток жидкой фазы хроматомембранную жидкостную абсорбцию. Данный подход может применяться для непрерывного контроля содержания фенола в воздухе помещений на уровне 20 % ПДК [104].

Среди простейших средств внелабораторного аналитического контроля качества воздушной среды получили развитие так называемые тест-методы. Появились тест-наборы: индикаторные трубки, полоски бумаги или поли-



мерного материала, ленты, таблетки, на которых закрепляются индикаторные составы (специальные реагенты). Эти трубки, в частности, выполняют роль своего рода химического дозиметра (персонального экспонетра) и дают интегральную оценку потребленного загрязнителя [105-107]. Предпринимаются попытки создать индикаторные бумаги — биотесты с иммобилизованными ферментами для определения ЛОС, являющихся ингибиторами этих ферментов.

Переносные портативные приборы позволяют провести тестирование (замер) воздуха в любой точке закрытого помещения. При этом кроме традиционных индикаторных трубок, с помощью которых можно на месте получить информацию о наличии и уровне загрязнения, используют поглотительные трубки, наполненные сорбентом, или их наборы, через которые насосом прокачивали воздух. Разработаны специальные сорбенты для поглощения формальдегида, оксидов азота, углерода [1, 21].

Широкое распространение получили датчики-дозиметры, которые аккумулируют вредные вещества в течение определенного времени, выдавая информацию либо о количестве токсиканта, либо о его усредненной концентрации. За счет накопления такие системы позволяют регистрировать значительно меньшие концентрации загрязняющих веществ, чем датчики непрерывного действия [108]. Кроме того, показатели таких датчиков генетически близки понятию токсодозы, что облегчает их использование для санитарно-гигиенического контроля воздуха. Накопление определяемого вещества осуществляется либо путем его вовлечения в химическую реакцию, либо путем адсорбции на специально подобранном сорбенте [95].

Анализ в режиме «на месте» имеет много достоинств. Экономится время и средства на доставку проб в лабораторию и на сам лабораторный анализ (конечно, более дорогой). При анализе на месте обычно снижаются требования к квалификации исполнителя, поскольку используются более простые средства анализа. Но главное заключается в том, что часто анализ в стационарной лаборатории вообще невыполним или не имеет никакого смысла, по-

скольку, например, изменяются формы существования компонентов. Анализ «на месте» осуществляется почти или точно в режиме реального времени; это позволяет без промедления начать действия по устранению источников и/или последствий происшествий, не дожидаясь проведения анализа в лаборатории и соответствующих лабораторных данных [105]. Главным достоинством рассмотренных тест-методов и тест-систем является их дешевизна и экспрессность, в том числе в оперативности получения информации о качественном и количественном составе образца – возможности проводить анализ в режиме реального времени, в дешевизне средств для его осуществления, отсутствии специальных требований к квалификации исполнителей анализа [105, 109].

Точность, чувствительность и селективность тест-методов весьма различны и зависят от природы аналитического сигнала и способа его регистрации, типа тест-средства и формы использования тест-реагентов, способов осуществления определения, а также специфики анализируемого объекта. Так, например, воспроизводимость визуальных измерений при использовании цветных реакций для анализа растворов характеризуется погрешностями в 10-50 %, тогда как при применении индикаторных трубок погрешности значительно меньше: 5-25 % [109].

В большинстве случаев тест-методы позволяют определять один компонент или единичный параметр. Имеются тест-средства, дающие возможность определять два или большее число компонентов, но число таких тестов довольно невелико. Использование же нескольких или тем более многих тест-средств одновременно для определения ряда компонентов не очень удобно [105].

Возможно использование систем химических сенсоров для анализа «на месте». Химические сенсоры перспективны как чувствительные элементы систем внелабораторной диагностики, контроля и регулирования, скажем, химических реакторов. Однако пока системы химических сенсоров не получили широкого распространения для анализа «на месте» [105].

#### 1.4 Сенсорные методы анализа паров легколетучих органических соединений

Сенсоры (датчики) позволяют собирать, фиксировать, передавать, обрабатывать и распределять информацию о состояниях физических систем. Существуют различные виды датчиков, принципы их действия базируются на определенных физических или химических явлениях и свойствах [110-111]. Основными преимуществами химических сенсоров являются малые размеры, высокая чувствительность, простота эксплуатации [59].

Так сенсоры нашли широкое применения для экспресс-определения токсичных веществ. Для определения паров ацетона наименьший предел обнаружения ( $0,2 \text{ мг/м}^3$ ) был достигнут при использовании металлоксидного сенсора, выполненного из диоксида олова с добавлением палладия. Переход к импульсному нагреву позволил увеличить чувствительность данного сенсора в 5-10 раз и снизить предел обнаружения. При определении высоких концентраций ацетона рекомендованы для использования термokatалитический сенсор на основе смеси  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$  (10% Pr) и пьезокварцевый сенсор с газочувствительным слоем на основе подсолнечного пектина [112]. Для определения содержания этилацетата и бутилацетата в двухкомпонентной смеси предложены пьезосенсоры на основе пленок полиэтиленгликоль сукцината (ПЭГС) и диэтиленгликоль себацината (ДЭГСб) [113]. Для определения формальдегида используют полупроводниковые сенсоры на основе мелкодисперсного  $\text{SnO}_2$ , с добавками палладия, платины и без добавок. Легирование  $\text{SnO}_2$  катализаторами позволяет увеличить отклик сенсора примерно в 10 раз [114]. Были исследованы газочувствительные характеристики пленок состава  $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$  по отношению к пропанолу-2 и оксиду углерода, из которых получена зависимость чувствительности пленки от концентрации исследуемого газа. Предел обнаружения пропанола-2 составил 1ppm, что говорит о высокой чувствительности образцов [115].

Методы определения фенола в воздухе с применением сенсоров достаточно разнообразны. Для определение микроконцентраций фенола без пред-

варительного концентрирования и пробоподготовки применяют пьезосенсоры с предварительной модификацией электродов резонатора. В качестве модификаторов электродов применяют водный раствор полиэтиленгликоля (10-20 мкг) и 4-аминоантипирина (0,1-0,2 мкг) [116], углеродные нанотрубки (4 мкг) в динамических условиях при пропуске анализируемого воздуха через резонатор [117]. Также для определения паров фенола, нитрофенолов, этиламина применяли пленки Тритона X-100, прополиса (пчелиного клея) и пчелиного воска. Сорбционное сродство фенола к Тритону X-100 больше, чем к прополису и пчелиному воску [118-120].

Фенол в присутствии формальдегида определяют с помощью метода, включающего стадии пробоотбора и детектирования токсикантов методом пьезокварцевого микровзвешивания. В качестве детектора применяют матрицу сенсоров, состоящую из четырех модифицированных пьезоэлектрических кварцевых резонаторов, электроды которых обработаны растворами поливинилпирролидона, динонилфталата, пчелиного воска, полиэтиленгликоль адипината так, что массы пленок составляют 10-20 мкг [121]. Для отдельного определения фенола, толуола и анилина в воздушных смесях применяют пьезосенсоры, модифицированные триалкилфосфиноксидом и комбинированными пленочными покрытиями [122]. Предложен способ тест-идентификации многокомпонентных газовых смесей безола, толуола, фенола, формальдегида, ацетона и аммиака с применением системы «электронный нос», с матрицей пьезосенсоров, модифицированными пленками Апиезон-N, смесь Тритона X-100 с экстрактом высшего мицелиального гриба *Pierotus Ostreatus*, полиэтиленгликоль адипината, полиэтиленгликоль себацината, поливинилпирролидона и динонилфталата [123]. Разработан способ идентификации фенола в смеси с ацетоном и толуолом, содержащихся в различных концентрациях. В смеси с ацетоном возможно определение фенола пьезосенсора с пленкой полиэтиленгликоль себацината не более, чем при стократном избытке ацетона. При этом определению фенола не мешает двукратный избыток толуола [124].

Разработан способ анализа газовых смесей с применением многоэлементного сенсора, состоящего из нескольких твердоэлектролитных элементов различного типа (сравнительный элемент, произвольное число амперометрических и потенциометрических элементов). Сравнительный элемент используется для термостабилизации сенсора, остальные сигналы используют для идентификации состава смеси и определения концентрации веществ [125]. Предложен мультиэлектродный сенсор для анализа газовых смесей, состоящий из диэлектрической подложки с нагревательными элементами и нанесенным на поверхность подложки газочувствительным металлооксидным слоем, по краям которого расположены полосковые электроды и один измерительный электрод между ними. Устройство позволяет распознавать примеси газов малых концентраций [126].

Для определения токсичных соединений широкое применение получили ДНК-сенсоры и биоаффинные методы анализа на основе ДНК как новое средство экологического контроля, благодаря чувствительности макромолекул ДНК к присутствию экотоксикантов, являющихся потенциальными канцерогенными и мутагенными агентами. В качестве элементов распознавания ДНК-сенсоров применяют нативную ДНК (н-ДНК), денатурированную (д-ДНК), олигонуклеотиды, а также синтетические рецепторы на основе длинноцепочечных олигонуклеотидов, не имеющих природных аналогов – аптамеры [127].

На сегодняшний день одним из самых сложных видов мониторинга является непрерывный анализ в реальном масштабе времени по типу on-line или in-line. Полимерным химически модифицированным электродам (ХМЭ) и вольтамперометрии тут отведена едва ли не главная роль. В ряде случаев разработки ХМЭ нацелены именно на использование «полимерных» электродов как амперометрических датчиков в потоке, например, в проточно-инжекционном анализе. В частности, графитовый электрод с поливинилпиридиновой пленкой, содержащей ионы  $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ , использовался в проточно-инжекционном анализе для определения спиртов и фенолов. Граничные концентрации определения составили, соответственно,  $2 \times 10^{-6}$  и

$0,5 \times 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. Применение модифицированных электродов в проточно-инжекционном анализе позволяет обеспечить высокую производительность определения и, в итоге, собрать большой массив информации [128, 129].

Новым и перспективным направлением в аналитической химии является разработка и применение мультисенсорных газоанализаторов, получивших название «электронный нос» [60, 130, 131]. Под термином «электронный нос» (ЭН) понимаются системы для экспресс-оценки качества запахов, главным образом для внелабораторных («полевых») исследований [132-135]. Основу таких устройств составляет массив сенсоров, каждый из которых характеризуется «перекрестной» чувствительностью к широкому набору или целому классу аналитов [131, 136, 137]. Важнейшим преимуществом мультисенсорных систем является при этом то, что массивы из перекрестно-чувствительных сенсоров дают более низкие погрешности при определении нескольких аналитов по сравнению с массивами, включающими только высокоселективные сенсоры.

Основной задачей, решаемой «электронным носом», является идентификация запаха образца и по возможности установление концентрации пахучего вещества, что связано с обработкой данных и идентификацией многомерной картины сенсорных сигналов («образа запаха») [131, 134]. Распознавание веществ производится после обучения прибора [138-141]. Обучение системы производится с помощью калиброванных проб воздуха известного состава типичного для объекта контроля, в результате чего можно либо устанавливать факт резкого изменения состава воздуха (предупреждение сверхнормативного загрязнения, поступления особо опасных токсикантов, контроль работы установок сжигания органического топлива), либо определять отдельные соединения, характерные или опасные с точки зрения экологии жилища [1]. Изменив модельные газовые смеси, можно настроить прибор на другую задачу или другой набор компонентов воздуха. Поэтому такие системы получили название интеллектуальных.

Способность систем типа «электронный нос» к распознаванию и идентификации многокомпонентных газовых смесей является весьма перспективной для аналитической практики. Особенно необычно то, что электронный нос может различать смеси неизвестного состава без какой-либо предварительной информации о качественном или количественном составе образцов.

#### 1.4.1 Применение сенсоров для анализа воздуха закрытых помещений, водных объектов и оценки безопасности полимерных материалов

Для оценки качества воздушной среды в закрытом помещении перспективны биосенсоры или биодатчики, работающие на принципах биосенсоров, но дающие отклик на присутствие загрязнителя типа "да" или "нет" («зеленый» или «красный»). Они должны быть простыми, безопасными, недорогими, портативными, персонального действия, надежно измерять концентрацию загрязнителя и одновременно время экспозиции, а отсюда и суммарную полученную дозу. Появление таких устройств сделает массовым анализ воздушной среды. Тогда обитатель квартиры сам сможет ее обследовать и не вызывать специалистов из контрольно-аналитических служб [21].

На сегодняшний день разрабатываются сенсорные системы различного действия для постоянного контроля воздуха в замкнутых помещениях (периодические, непрерывные, операторные, безоperatorные).

Газовые сенсоры непрерывного действия, предназначены для постоянного контроля наиболее опасных примесей как внутри помещений, так и в системах эксплуатации зданий – центральных системах климат-контроля, теплогенераторах и др [142]. В настоящее время используются в основном оптические сенсоры для контроля оксидов азота и серы, угарного газа, сероводорода, метана, меркаптанов, перекисных соединений.

Описано достаточно большое число электрохимических сенсоров для контроля продуктов неполного сгорания органического топлива, сероводорода, оксидов азота и метана. Применяются сенсоры, позволяющие по косвен-

ным признакам контролировать биологическое загрязнение. В основном, они регистрируют присутствие избыточных количеств продуктов жизнедеятельности живых организмов – мочевины, аммиака, органических аминов. Их устанавливают в бассейнах, местах скопления людей, туалетах, на кухне и в промышленных холодильниках [143]. В бассейнах также устанавливают датчики контроля хлора, применяемого для обеззараживания воды. Газовые сенсоры могут функционировать в режиме постоянного контроля или в режиме аларм-систем. В первом случае концентрация компонента постоянно выводится на пульт управления соответствующим агрегатом. Таким образом, например, осуществляется контроль полноты сгорания топлива современных котлоагрегатов. Во втором случае фиксируется лишь превышение допустимой концентрации, о чем уведомляет соответствующий звуковой сигнал [143].

Разработаны способы оценки безопасности полимерных строительных материалов с применением химических сенсоров [144]. Предложен способ оценки уровня эмиссии фенола, формальдегида, толуола, ацетона из бытовых полимерных изделий с применением массива пьезосенсоров. Предложенный способ позволяет существенно снизить экономические и временные затраты на проведение анализа и расширить аналитическую информацию о содержании других легколетучих веществ за одно измерение [124, 145]. Показана возможность проведения экспертизы строительных материалов с применением системы «электронный нос» на основе химических сенсоров [146-149].

Также разработаны методики, которые ориентированы на оценку отрицательного воздействия веществ, выделяемых из различных полимерных и полимерсодержащих материалов, на организм человека, на примере биотеста. Например, методика определения токсичности отдельных химических соединений, токсичности и соответствие качества различных материалов, изделий и упаковок, включая полимеры и полимерсодержащие строительные материалы, изделия и конструкции, материалы, применяемые в водоснабжении и в качестве материалов, контактирующих с пищевыми продуктами.



Тест-система представлена биосенсорами серии «Эколюм» и измерительным прибором серии «Биотокс-10» [150].

Люминесцентные бактерии содержат фермент люциферазу, осуществляющую эффективную трансформацию энергии химических связей жизненно важных метаболитов в световой сигнал на уровне, доступном для экспрессных и количественных измерений [150]. При изучении токсикологических свойств объектов окружающей среды люминесцентный бактериальный тест показывает хорошую корреляцию с их действием на животных, культуры клеток человека и другие известные биотесты.

Системы «электронный нос» нашли широкое применение для контроля воздуха промышленных предприятий, а также промышленных выбросов и газов. Но их можно использовать и для решения задач экологии жилища [1; 134, 144, 146]. «Электронный нос» уже в настоящее время имеет многочисленные применения и оказывает помощь в решении многих проблем, связанных с обеспечением гарантий качества пищевых продуктов, при мониторинге объектов окружающей среды и контроле чистоты воздуха внутри помещений, в сферах безопасности и военного дела, здравоохранении [116, 117, 130, 131, 151-153]. Особенно эффективно и необходимо использование «электронного носа» в экологии [1, 134, 154].

Мультисенсорные системы могут оснащаться обратной связью, автоматически регулируя работу климат-контроля для снижения уровня загрязнения, например, поступающего из окружающего воздуха (выхлопы автомобильного транспорта), в зависимости от времени суток и года. Такие же системы позволяют значительно снизить энергопотребление таких систем, исключая или, снижая работу активной вентиляции и кондиционеров, если это не диктуется состоянием внутренней среды жилища. А это имеет не только экономическое, но и экологическое значение, причем не только для индивидуального владельца здания или квартиры, а общества в целом.

## Обобщение материалов главы 1

Обзор литературы глубиной поиска 20 лет показал, что

– в связи с большим распространением полимерных и полимерсодержащих материалов во всех сферах жизни человека увеличилось количество исследований в области оценки безопасности и качества полимерных материалов, уровня эмиссии низкомолекулярных токсичных органических соединений, которые оказывают негативное влияние на экологию закрытых помещений и здоровье человека, что является одной из основных причин развития заболеваний категории «синдрома больных зданий»;

– к наиболее опасным и наиболее часто присутствующим в воздухе замкнутых помещений органическим соединениям, выделяемыми полимерными и полимерсодержащими материалами относятся стирол, бензол, фенол, винилхлорид, формальдегид;

– современные инструментальные методы анализа широко применяются для высокоселективного, точного определения состава низкомолекулярных органических соединений, выделяющихся из полимерных и полимерсодержащих материалов и уровня загрязнения воздуха в помещениях. Однако в практике лабораторий небольших предприятий ограничено применение хроматографического, масс-спектрометрического методов, которые, наряду с дорогостоящим и сложным в эксплуатации оборудованием, требуют наличие обслуживающего персонала высокой квалификации;

– большое внимание уделено разработке тест-методов анализа и тест-систем для контроля качества воздушной среды «на месте» (on site).

– исследования в области разработок средств и методов для оценки безопасности полимерсодержащих материалов и воздуха закрытых помещений с применением отдельных сенсоров и их массивов увеличились благодаря простоте конструктивного исполнения приборов на их основе, обслуживания, упрощенных методик подготовки пробы, обработки данных с помощью дружественного интерфейса программ.

Исследования в этой области направлены на разработку новых селективных слоев сенсоров, алгоритмов получения аналитической информации по результатам измерений и универсальных методик анализа оценки безопасности и контроля эмиссии токсичных соединений из полимерсодержащих материалов, а также оценки уровня загрязнения воздуха в помещениях и определения источника загрязнения.

Работы в области разработок новых способов качественного и количественного определения низкомолекулярных органических соединений, выделяемых полимерными или полимерсодержащими материалами, с применением систем типа «электронный нос» и систем анализа для контроля «на месте», различных алгоритмов обработки данных, в том числе методов хеометрики, требующих обучения для обнаружения и дифференциации реальных образцов на классы, является актуальной и практически значимой задачей аналитической химии.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описываются объекты и методы исследования, методики проведения основного и сопроводительных экспериментов.

### 2.1 Характеристика объектов исследования и подготовка к анализу

В качестве объектов исследования были выбраны легколетучие органические соединения различных классов, несколько видов образцов полимерных и полимерсодержащих материалов, для каждого из которых решались определенные аналитические задачи:

1) подбор эффективных модификаторов сенсоров и оптимальных условий детектирования тест-веществ в смесях на уровне микроконцентраций;

2) подбор и обоснование идентификационных параметров для возможного качественного анализа и классификации смесей. Для решения этой задачи применяли пары индивидуальных соединений и их смеси.

3) Применение разработанного подхода для детектирования тест-веществ в РГФ над реальными образцами полимерных материалов различного состава с целью адаптации методики и поиска надежного способа обработки многомерных данных без детального анализа состава.

В качестве объектов анализа выбраны листовые композиционные материалы (древесно-стружечные отделочные материалы различной модификации), образцы изделий из разного вида пластика (на основе поливинилхлорида и полистирола, а также с добавлением фенолформальдегидных смол в качестве связующих компонентов), игрушки из ПВХ-пластизоля, воздух в жилых и офисных помещениях, салона автомобилей.

#### 2.1.1 Характеристика индивидуальных веществ и их смесей

В качестве тест-веществ для оценки безопасности изделий на основе полимерных материалов выбраны легколетучие органические соединения различных классов, которые являются основными загрязняющими вещества-

ми, диффундирующими в воздух из изделий на основе полимерных композиций [10, 11]. Для изучения их взаимодействия с пленками сенсоров и разработки способов детектирования применяли пары индивидуальных веществ: хлороформ, гексан, арены, спирты  $C_2$ – $C_3$ , ацетон, уксусный альдегид, стирол, фенол и формалин (источник формальдегида) (квалификации «х.ч. для хроматографии», РеаХим), некоторые характеристики которых представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1  
Некоторые характеристики объектов исследования [155]

Объекты исследования	Химическая формула	$M$ , г/моль	$T_k$ , °C	$pK_a$	$P_{н.п.}^*$ , кПа	$C^{**}$ , мг/м <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	6	7
Вода	$H_2O$	18,01	100,0	7	2,33	0,30
<b>Насыщенные углеводороды</b>						
Гексан (Г)	$C_6H_{14}$	86,2	68,0	-	16,2	9,54
<b>Алифатические спирты</b>						
Этанол (Э)	$C_2H_5OH$	46,1	78,32	15,9	16,18	5,10
Пропанол-1(П)	$C_3H_7OH$	60,1	97,4	$10^{-10}$	0,65	0,28
Пропанол-2 (изо-П)	$C_3H_7OH$	60,1	82,4	16,5	4,3	1,77
Бутанол-1 (Бут)	$C_4H_9OH$	74,1	117,3	16,0	0,59	0,30
Бутанол-2 (изо-Бут)	$C_4H_9OH$	74,1	108,0	-	4,2	2,13
<b>Ароматические соединения</b>						
Бензол (Б)	$C_6H_6$	78,1	80,1	-	10,5	5,49
Толуол (Т)	$C_7H_8$	92,1	110,6	-	2,9	1,82
Фенол (Ф)	$C_6H_5OH$	94,1	181,84	-	0,06	0,04
Стирол (С)	$C_8H_8$	104,15	145	-	0,68	0,48
<b>Альдегиды</b>						
Уксусный альдегид (УА)	$CH_3CHO$	44,05	20,2	13,57	101,33	30,88
<b>Кетоны</b>						
Ацетон (Ац)	$C_3H_6O$	58,1	56,1	-	24,4	9,69
<b>Ацетаты</b>						
Этилацетат (ЭА)	$C_4H_8O_2$	88,11	77,0	-	9,7	5,9
Бутилацетат (БА)	$C_6H_{12}O_2$	116,16	126,3	-	1,8	1,4
<b>Фталаты</b>						
Диоктилфталат (ДОФ)	$C_6H_4(COOC_8H_{17})$	390,7	385	-	0,001	0,003

$P_{н.п.}^*$  - Давления насыщенных паров рассчитаны по уравнениям Антуана (глава 2.5, уравнения 1, 2).

\*\* Концентрация 1 см<sup>3</sup> насыщенных паров в ячейке детектирования (глава 2.5, уравнение 3).

Для получения стандартной паро-воздушной смеси определенной концентрации исследуемые индивидуальные тест-вещества объемом 5,0 см<sup>3</sup> помещали в герметичные бюксы объемом 20,0 см<sup>3</sup> с полиуретановой мембраной на крышке, выдерживали не менее 30 минут для насыщения газовой фа-

зы парами аналитов при температуре  $20 \pm 1$  °С, затем отбирали определенный объем равновесной газовой фазы (РГФ) для получения нужной концентрации и вкалывали в ячейку детектирования объемом 60,0 см<sup>3</sup>.

Для каждого вида пластмасс характерен свой состав РГФ и специфические тест-вещества, такие как фенол, ацетон и стирол, поэтому именно их идентификация является приоритетной задачей исследования. Для оценки возможности отдельного детектирования аналитов методом пьезокварцевого микровзвешивания исследовали сорбцию 2-3-х компонентных модельных смесей, состав которых определялся полным факторным двухуровневым планированием (табл. 2.2). Так как анализ смесей предложенным методом проводили при температуре 20 °С, поэтому помимо целевых компонентов учитывали присутствие других компонентов в составе РГФ, таких как спирты, толуол, бензол.

Для приготовления модельных смесей исходили из предположения, что в РГФ над полимерными материалами данные соединения содержатся в микроколичествах.

Таблица 2.2

Состав модельных смесей

Компоненты	Номер смеси																
	1-8,13	9	10,12	11	13-14	15-16	17-18	19-20	21-22	23-24	25-26	27-28	29-30	31-33	34-36	37-39	40-41
Фенол	+		+	+	+	+	+		+	+							
Ацетон	+	+	+												+		+
Бензол					+	+		+	+		+			+	+		+
Толуол	+	+		+								+					
Стирол											+	+	+	+			
Уксусный альдегид						+			+	+						+	
Бутанол-1							+	+		+			+	+			
Бутанол-2																+	+

Стандартные паро-воздушные смеси готовили методом дискретной газовой экстракции насыщенных паров веществ или их растворов при температуре  $20 \pm 1$  °С с последующим разбавлением в ячейке детектирования общей кратностью в 1000 раз. Содержание паров фенола в модельных смесях составляло 0,002-0,04 мг/м<sup>3</sup>, ацетона – 0,07 - 10 мг/м<sup>3</sup>, толуола – 0,01-0,3 мг/м<sup>3</sup>, бензола – 0,04 – 0,7 мг/м<sup>3</sup>, стирола – 0,02-0,06 мг/м<sup>3</sup>, уксусного альдегида –

0,250-4,0 мг/м<sup>3</sup>, бутанола-1 – 0,002-0,04 мг/м<sup>3</sup>, бутанола-2 – 0,02-0,3 мг/м<sup>3</sup>.  
Отбор паро-воздушной смеси проводили однократно из каждого пробоотборника, результаты измерения для каждой смеси усредняли (n = 3-5).

### 2.1.2 Характеристика реальных объектов

В качестве реальных объектов выбраны листовые композиционные материалы (ДСП, ДВП, МДФ, фанеры), образцы изделий из разного вида пластика (на основе поливинилхлорида и полистирола, а также с добавлением фенолформальдегидных смол в качестве связующих компонентов), игрушки из ПВХ-пластизоля, воздух в локальных точках жилых и офисных помещениях, воздух салона автомобилей с чехлами и обивкой из кожзаменителя и натуральной кожи (табл. 2.3– 2.5).

Таблица 2.3

Объекты исследования на основе полимерных композиций

Вид полимерсодержащего материала	Объекты анализа
Древесные материалы	1. Деревянный брусоч; 2. Фанера; 3. ДВП; 4. Ламинат коричневый; 5. Ламинат белый; 6. МДФ с покрытием* (образец 1); 7. МДФ без покрытия*(образец 2); 8. ДСП без покрытия*(образец 3); 9. ДСП с покрытием*(образец 4); 10. ДСП без покрытия*(образец 5); 11. ДСП с покрытием*(образец 6); 12. ДСП без покрытия*(образец 7).
Полимерные материалы	1. Коробка для CD и DVD дисков**(образец 1); 2. Коробка для CD и DVD дисков**(образец 2); 3. Коробка для CD и DVD дисков**(образец 3); 4. Полистирол высокого давления; 5. Оконный блок из ПВХ-пластика; 6. Упаковка от чая; 7. Деталь от пылесоса. 8. Изделия из ПВХ-пластизоля.

\* – различное содержание фенолформальдегидных смол (от 10 – 25 %)

\*\* – разные производители.

Для оценки эмиссии легколетучих веществ из полимерсодержащих и полимерных материалов было выбрано 30 проб.

Таблица 2.4

## Характеристика образцов детских игрушек из ПВХ-пластизоля

№п /п	Образец	Информационная категория	Производитель	Примечание
1	Игрушка «колбаса»	0+	ЗАО «Завод «Огонек»» Россия	Набор мягких игрушек из ПВХ-пластизоля (согласно маркировке). Предметы окрашены, частично окрашены и неокрашенных с отверстием, но без встроенных звуковых деталей. Игрушки новые
2	Игрушка «сыр»			
3	Игрушка «яйцо»			
4	Игрушка «Щенок Бруно»			Мягкая игрушка из ПВХ-пластизоля (согласно маркировке). Окрашенная на 2/3 по поверхности с отверстием, но без встроенных звуковых деталей: помещена в пластиковую сетку с этикеткой. Игрушка новая.
5	Игрушка «Солнце»	–	–	Мягкая пластизольная или силиконовая игрушка и, неокрашенная. Игрушка новая.
6	Игрушка «Фризби»	от 3-х лет	Китай	Мягкие резиновые игрушки. Игрушки новые.
7	Игрушка «Ё-ежик»			
8	Игрушка «Зеленая»	от 3-х лет	Китай	Мягкие резиновые игрушки. Игрушки новые.
9	Игрушка «Рыжая»			
10	Игрушка «Петушок» - стандарт	–	ЗАО «Игрушки» Россия	Окрашена, с отверстием, но без встроенных звуковых деталей

Дополнительно было проанализировано 42 образца игрушек из ПВХ-пластизоля различного производства. Всего исследовано 52 образца.

Таблица 2.5

## Локальные точки предположительных загрязнителей воздуха в замкнутых помещениях

Воздух в помещении	Место отбора пробы (локальные точки поверхности)	Дата отбора пробы
1	2	3
Офисное помещение № 1 (ВГУИТ)	1. Шкаф 2. Пластиковый подоконник 3. Стол из МДФ полированный (рабочее место)	11.04.13 г.
Офисное помещение № 2 (ВГУИТ)	1. Журнальный столик из МДФ (полированный) 2. Пластиковый подоконник 3. Стол для совещания из МДФ 4. Стол из МДФ (рабочее место) 5. Стол из МДФ (полированный) у дивана из кожзаменителя	11.04.13 г.



Офисное помещение №3 после ремонта (ВГУИТ)	1. Пол (ламинат) 2. Журнальный столик из МДФ 3. Пластиковый подоконник (над батареей) 4. Стол из МДФ (рабочее место)	11.04.13г.
Жилая квартира в новостройке (ул. Минская, 2) Воронеж	1. Линолеум под кроватью 2. Пластиковый подоконник 3. Письменный стол 4. Кожаный диван 5. Линолеум под батареей 6. Стенка из МДФ	23.11.12 г.
Салон Автомобиля	1. Подушка сиденья переднего пассажира 2. Задняя часть правой спинки сиденья сзади 3. Подушка заднего сиденья в центре 4. Сверху на спинке сиденья водителя 5. Подушка сиденья водителя 6. Подушка заднего сиденья слева 7. Приборная панель справа 8. Приборная панель слева 9. Сверху на подголовнике переднего пассажира	20.11.2014 г.

Всего для оценки уровня загрязнения и экологической безопасности воздуха в помещениях отобрано 27 проб.

### 2.1.3 Методика подготовки проб полимеров и отбор воздуха в офисных и жилых помещениях, в салоне автомобиля

Подготовку проб пластика проводили по ГОСТ 11235-75 «Смолы фенолоформальдегидные. Методы определения свободного фенола». Образцы стружки полимера массой 5 г помещали в закрытые пробоотборники и выдерживали при комнатной температуре в течение 20 мин. Куски МДФ, ДСП, ламината и т. д. площадью поверхности 60 см<sup>2</sup> помещали в герметичные контейнеры объемом 150 см<sup>3</sup> и термостатировали в течение 20 мин. Проводили отбор РГФ над изделиями и инжектировали в ячейку детектирования. Время измерения 120 с.

Исследовано состояние воздуха в жилых квартирах, офисных помещениях со свежесделанным ремонтом и салона автомобиля с чехлами и обивкой из кожзаменителя и натуральной кожи. Концентрировали в статических условиях легколетучие компоненты на инертные бумажные носители с

одинаковой площадью поверхности, отбор пробы проводили в течение 30 мин. Носители помещали в индивидуальные герметичные контейнеры – одинакового объема, термостатировали в течение 20 мин. Далее в лаборатории отбирали воздух из контейнеров объемом 5 см<sup>3</sup> и сканировали его состав на «электронном носе». Время измерения 120 с.

## 2.2 Характеристика методов исследования

При разработке новых методик определения уровня эмиссии легколетучих органических соединений из полимерных или полимерсодержащих материалов и изделий, оценки их безопасности и влияния их на воздух закрытого помещения для проверки правильности интерпретации данных на всех стадиях исследования образцов изделий применяли стандартные методики определения основных показателей наличия и уровня эмиссии токсичных соединений, оценки запаха и безопасности изделий и материалов.

### 2.2.1 «Электронный нос» на основе пьезовесов

Изучение состава РГФ над объектами исследования проводили с применением многоканального анализатора «МАГ-8» сорбционного типа на основе восьми пьезокварцевых резонаторов РК-186 с базовой частотой колебаний 10,0 МГц с разнохарактерными пленками сорбентов на серебряных электродах диаметром 5 мм (ОАО «Пьезо», Москва).

Многоканальный анализатор газов «МАГ-8» состоит из одной замкнутой ячейки детектирования, схемы возбуждения автоколебаний модифицированных пьезокварцевых резонаторов (сенсоров) и управляется программным обеспечением (рис. 2.1). Ячейка детектирования (емкостью 60 см<sup>3</sup>) имеет восемь каналов для сенсоров. Корпус ячейки детектирования снабжен двумя патрубками, предназначенными для инжекторного ввода анализируемой пробы, а также продувки ячейки газом-носителем с целью регенерации пленок сорбентов [156-161]. Сорбцию проводили в изотермическом режиме при температуре 20±1 °С и контролировали полноту регенерации системы

после каждого взаимодействия. Регенерировали систему продувкой потоком осушенного лабораторного воздуха в течение 10 мин до полной десорбции легколетучих органических тест - веществ из ячейки детектирования и пленок-сорбентов.

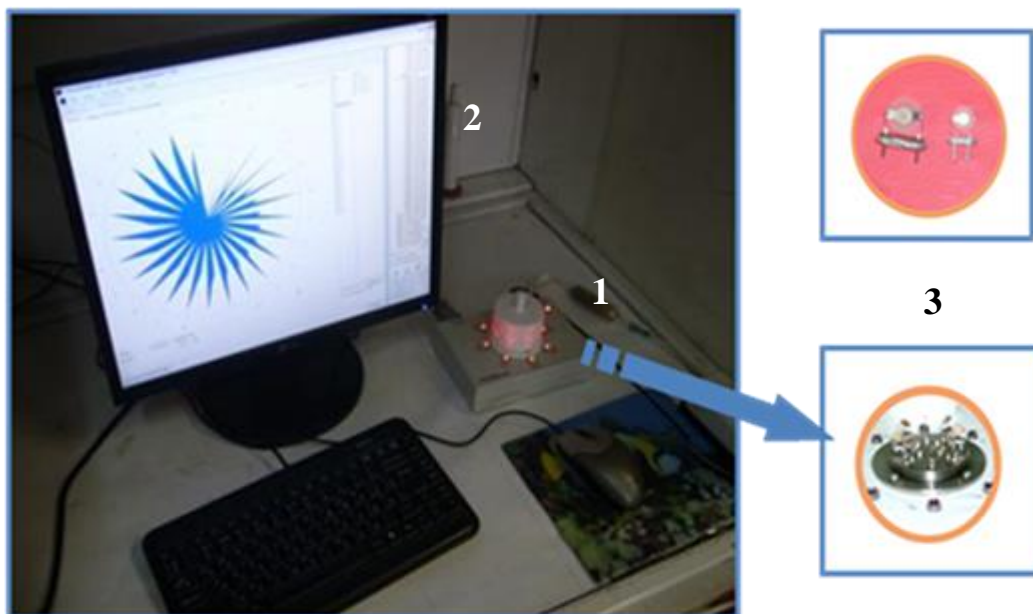


Рис. 2.1. Общий вид рабочего места с экспериментальной установкой: 1 – многоканальный анализатор газов «МАГ-8», 2 – компьютер с программным обеспечением “MAG-Soft”, 3 – измерительные элементы

Контролировали полноту регенерации системы по двум критериям:

- 1) по полноте восстановления исходной частоты колебаний пьезосенсора в пределах  $F_0 \pm (10-50)$  Гц в зависимости от природы пленки;
- 2) по отсутствию дрейфа базовой линии сенсоров в потоке при регенерации и стабилизации сигнала пьезосенсора при отключении потока газоносителя более чем на  $\pm 5$  Гц.

Аналитическая информация многоканального анализатора газов «МАГ-8», получаемая при оценке сорбции веществ из РГФ представлена [161]:

- хроночастотограммами, которые могут быть построены с различной дискретностью регистрации откликов измерительных элементов от 1 до 10 с, с шагом 1 с (разность частоты колебаний пьезосенсора до ( $F_0$ , Гц) и после

сорбции ( $F_i$ , Гц);

- кинетическими «визуальными отпечатками» – зависимость сигналов всех сенсоров в выбранные интервалы измерения от времени, по окружности отмечено время измерения, с; по радиальной оси – величина откликов пьезосенсоров,  $\Delta F$ , Гц (рис. 2.2-а);
- «визуальными отпечатками» максимальных откликов пьезосенсоров в РГФ над образцами за время измерения (не более 2-х мин), которые позволяют установить степень схожести (идентичности) состава РГФ над анализируемыми образцами (рис. 2.2-б);

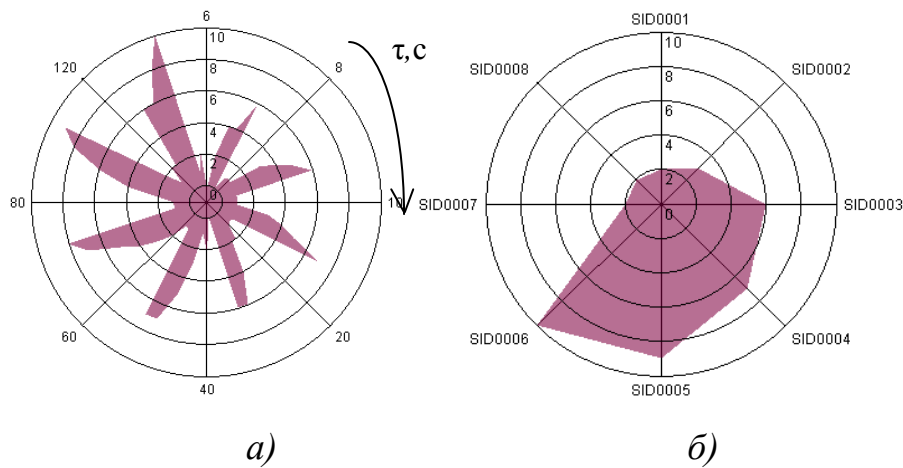


Рис. 2.2. «Визуальные отпечатки» кинетические (а) и максимальных откликов пьезосенсоров (б)

- площадью «визуального отпечатка»,  $\Sigma S_{B.O.}$ , Гц·с. Данный показатель определяется суммарной массой адсорбированных пленками легколетучих веществ за время измерения, которая, в свою очередь, пропорциональна их концентрации в РГФ и пробе.
- площадью под хроначастотограммой  $i$ -ого сенсора,  $S_i$ , Гц·с для оценки вклада откликов каждого пьезосенсора в площадь «визуального отпечатка» сигналов массива.

В качестве количественных и качественных критериев сорбции выбраны следующие параметры:

- максимальный аналитический сигнал сенсора ( $\Delta F_{\max}$ , Гц), характеризующий эффективность сорбции органических соединений на тонких пленках

сорбентов;

– параметр эффективности сорбции  $A_{ij}$  – отношение максимальных сигналов отдельных пьезосенсоров  $\Delta F_i/\Delta F_j$  (где  $i, j$  – различные покрытия электродов) – позволяет оценить соотношение в пробе концентраций различных классов соединений и идентичен для разбавленных смесей паров коэффициенту селективности – отношению чувствительностей микровзвешивания веществ двумя пленками [158].

– кинетический коэффициент сорбции  $Y_i$  – отношение сигналов пьезосенсора в начальный (через 5 с) и конечный (через 120 с) моменты измерения – характеризует кинетику сорбции веществ-маркеров на выбранных покрытиях и отражает особенности взаимодействий в системе сорбат–сорбент, определяемые энергией связей между молекулами “сорбат–сорбтив” ( $E_{s-sv}$ ) и “сорбтив–сорбтив” ( $E_{sv-sv}$ ) [124, 145].

Управление анализатором газов «МАГ-8», регистрацию и обработку результатов проводят с применением программного обеспечения «МАГ-Soft» (ООО «Квадро Soft», Воронеж). Данная программа позволяет в режиме реального времени с дискретностью 1 с построить хроночастотограммы одновременно для нескольких сенсоров, оценить степень соответствия стандарту исследуемого вещества (пробы), с учетом / без учета погрешности; построить кинетические «визуальные отпечатки» запахов и «визуальные отпечатки» максимальных откликов матрицы сенсоров для стандартного и исследуемого веществ; рассчитать площади полученных «визуальных отпечатков»; сопоставить их [162].

Программное обеспечение «МАГ-Soft» совместимо с операционными системами Windows XP, Windows 7, Windows Vista.

В качестве новых и дополнительных критериев сорбции предложены новые параметры микровзвешивания, отражающие сразу совокупность нескольких сигналов сенсоров – это геометрические параметры фрагментов фигуры «визуальных отпечатков». Данные параметры отражают особенности

взаимодействия газов и паров с тремя различными пленками сорбентов одновременно, что позволяет, в зависимости от природы пленок, использовать их как более специфические интегральные характеристики взаимодействия, выраженные в числовой форме [163]. В качестве новых параметров микровзвешивания выбраны:

- параметр  $m_{ijn}$  – рассчитываемый как соотношение проекций сигналов сенсоров  $i$  и  $j$  на сигнал сенсора  $n$  (рис. 2.3);
- параметр  $\alpha_{ijn}$  – угол между этими проекциями, выраженный в рад. (рис. 2.3).

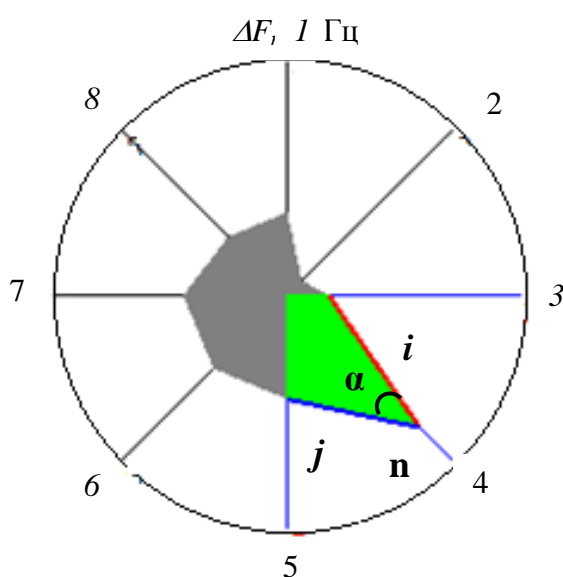


Рис. 2.3. Графическая интерпретация новых вторичных параметров пьезокварцевого микровзвешивания на фигуре «визуального отпечатка» максимальных сигналов сенсоров

Новые параметры рассчитывали по аналитическим сигналам сенсоров ( $\Delta F_i$ , Гц) с помощью программного обеспечения «Little Birds». Алгоритм их расчёта представлен в п. 2.4.2.

### 2.2.2 Характеристика сорбционных фаз и покрытий

Для повышения чувствительности и селективности микровзвешивания паров исследуемых органических веществ на электроды пьезокварцевого резонатора, обезжиренные ацетоном или этиловым спиртом, равномерно наносили тонкие пленки растворов сорбентов методами статического испарения

капли, погружения в растворы сорбентов, в том числе суспензированных ультразвуком [161, 164-167].

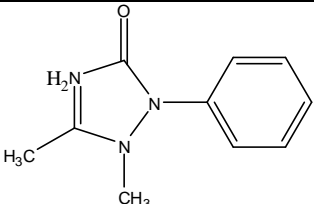
Пьезокварцевые резонаторы с фазами сорбентов помещали в сушильный шкаф для удаления избытка несвязанного растворителя и формирования пленок. Оптимальный диапазон температуры сушки 40 – 50 °С, время термической обработки 20 – 30 мин. Полноту удаления растворителя контролировали по стабильности нулевого сигнала – сдвига частоты колебаний ПКР с пленкой в течение 2 мин в герметичной ячейке детектирования, не превышающий 5 Гц [161]. Оптимальная масса пленок изученных хроматографических фаз на электродах ПКР составляет 10 – 15 мкг [164-166]. Масса подложки из МУНТ 1-2 мкг. При выборе пленочных покрытий электродов ПКР руководствовались результатами, полученными ранее по результатам сорбции различных классов ЛОС на сорбционных покрытиях, различных по природе и специфике сорбции [162, 164, 165]. Изучаемые сорбенты различаются по полярности и сорбционной активности по отношению к определенным группам органических веществ. В табл. 2.6 представлены некоторые их характеристики.

Таблица 2.6

Некоторые характеристики применяемых сорбентов [168-170]

Сорбенты	Аббревиатура	Формула	Растворители	Определяемые соединения
1	2	3	4	5
Полиэтиленгликоль ПЭГ-2000	ПЭГ-2000 80 %	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	Ацетон	Полярные соединения
Поливинилпирролидон	ПВП 85 %	$\left[ \begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\   \\ \text{N} \\ \text{C}_4\text{H}_7\text{O} \\ \text{=O} \end{array} \right]_n$	Этанол	Полярные соединения (альдегиды, кетоны)
Полиэтиленгликоль адипинат	ПЭГА 70 %	$[-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_n$	Ацетон	Метилловые эфиры жирных кислот, эфирные масла, стероиды

Продолжение таблицы 2.6

1	2	3	4	5
себацинат				метилированные углеводы
Полиэтиленгликоль сукцинат	ПЭГСк 65 %	$[-O(CH_2)_2OOC(CH_2)_2CO-]_n$	Ацетон	Метилловые эфиры жирных кислот, эфирные масла
Полиэтиленгликоль фталат	ПЭГФ 74 %	$[-O-(CH_2)_2OOC-C_6H_4-CO-]_n$	Ацетон	Метилловые эфиры жирных кислот, эфирные масла
Полистирол	ПС 30 %	$[-OC_2H_4OCOC_6H_4CO-]_n$	толуол	Ароматические амины
Пчелиный воск	ПВ 40 %	состоит в основном из $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$ и $C_{15}H_{31}COOC_{32}H_{65}$	хлороформ	Кислород- и азот-содержащие соединения
Апиезон L	ApL 5 %	высококипящее вещество, содержит углеводороды с сильно разветвленной и ненасыщенной структурой	этанол	Сложные эфиры, альдегиды, кетоны, парафины
Октилполиэтоксифенол (Тритон X-100)	ТХ-100 3 %	$C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	ацетон	Неорганические газы, меркаптаны, алкилсульфиды
Триоктилфосфиноксид	ТОФО	$(C_8H_{17})_3 - P = O$	толуол	Высокоэффективный экстрагент фенольных соединений
4-Аминоантипирин	4-ААП		ацетон	Фенолы, хлорфенолы, нафтолы, ароматические альдегиды
Полифениловый эфир	ПФЭ	$(C_6H_5OC_6H_5)_n$	ацетон	Эфиры, ароматические соединения
Прополис (пчелиный клей)	ПК	Смесь 40-60 % растительных смол, 8 % дубильных веществ, эфирных масел 2-15 %, воска -36 %, в незначительных количествах содержит витамины, минеральные и азотистые вещества	толуол	Амины, фенольные органические соединения, кетоны
Пчелиный клей с $FeCl_3$ *	Пч.К. с $FeCl_3$	-	этанол	Высокоэффективный экстрагент фенольных соединений
Дициклогексан-18-краун-6	ДЦГ18-К-6	$C_{14}H_{40}O_6$	толуол	Фенолы, изопентиловый спирт, уксусная и масляная кислоты
Метилсиликоновое масло Lukooil	МСМ	$(C_6H_5)_5Si_3O_2(CH_3)_3$	толуол	Неполярные соединения

\* - для увеличения чувствительности сорбента Пч.К. к парам фенола его дополнительно модифицировали  $FeCl_3$  (25 мас. %).



Растворители сорбционных фаз (толуол, этанол, хлороформ) применяли классификации «ч.д.а» (РеаХим, Россия). Все хроматографические фазы приобретены в фирме «Alfa Aesar», США; МУНТ предоставлены научной группой проф. Гражулене С.С. (Институт Особо чистых материалов РАН, Черноголовка).

Для подбора массива сорбционных покрытий использовали концентрированные пары тест-веществ. Для этого определенный объем или навеску индивидуального вещества квалификации ч.д.а. помещали в пробоотборник, выдерживали в течение 20 мин, отбирали индивидуальным шприцом 1 см<sup>3</sup> равновесной газовой фазы над пробами и вкалывали в ячейку детектирования, в которой насыщенные пары разбавлялись в 60 раз (с учетом  $V_{\text{яч.дет.}}$ ). Их концентрация ( $c_{\text{яч.дет.}}$ , мг/м<sup>3</sup>) составляла при температуре сорбции  $t_c = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ : 0,04 – фенола; 0,30 – воды и бутанола-1; 0,5 – стирола; 2,0 – толуола; 6,0 – этилацетата; 9,5 – ацетона и гексана; 13,0 – бензола; 17,0 – хлороформа, 31,0 – ацетальдегида.

Для оценки чувствительности и определения пределов обнаружения тест-соединений на выбранных сорбционных покрытиях насыщенные пары ЛОС разбавляли до предельно допустимых среднесуточных и максимально разовых концентраций и строили градуировочные графики зависимости максимальных сигналов пьезосенсоров ( $\Delta F_{\text{max}}$ , Гц) от концентрации паров тест-веществ в ячейке детектирования ( $C_{\text{яч.дет.}}$ , мг/м<sup>3</sup>) в широком диапазоне концентраций. На основании полученных данных готовили 2-3-х компонентные модельные смеси с различным содержанием исследуемых тест-веществ.

Критерием надежной работы сенсоров являлось допустимое отклонение и воспроизводимость отклика. Отдельная группа данных собиралась на массиве, созданном в июле 2013 года, время эксплуатации 24 месяца. Эти данные необходимы для оценки адекватности выводов о качественном и количественном анализе и обоснования срока службы сенсоров.

### 2.2.3 Другие методы исследования

Кроме метода пьезокварцевого микровзвешивания для правильной интерпретации и проверки адекватности полученных результатов на разных этапах исследования применяли другие современные и стандартные методы анализа.

#### *Газовая хроматография*

Для определения качественного и количественного состава РГФ над полимерными материалами и зависимости химического состава газовой фазы от температуры нагревания образца применяли метод хромато-масс-спектрометрии. Газохроматографический анализ образцов пластика проводила научный сотрудник, к.х.н. Силина Ю.Е. на газовом хроматомасс-спектрометре GCMS-QP5050 A (Shimadzu, Япония) в Institute of Bioanalytical Chemistry, Saarland University (Saarbrücken, Германия) при нескольких температурных режимах отбора пробы: от 30 до 100 °С с шагом в 10 °С. Условия хроматографирования: колонка ZB-WAX-plus (l = 30 м, d = 0,25 мм), заполненная сорбентом Phenomenex (Торранс, Калифорния, США), толщина пленки 0,25 мкм.

Для ионизации веществ в газовой фазе применяли наиболее распространённый в масс-спектрометрии метод электронной ионизации (ионизация электронным ударом, EI— Electron Ionization or Electron Impact). Энергия движущихся электронов 70 эВ, что исключает образование аддуктов, метаболитов и многочисленных «осколков». Электроны вызывают ионизацию анализируемых молекул с образованием катион-радикалов, которые при переходе в газовую фазу при заданной температуре, проходят через колонку и достигают детектор. Электронная ионизация происходит в вакууме, чтобы предотвратить массовое образование ионов атмосферных газов, которые могут рекомбинировать с ионами анализируемого вещества и разрушать их.

Отбор РГФ над образцами полимеров (1 г) объемом 500 мкл проводили при 30, 70 и 100 °С (время насыщения – 5 мин, температуры шприца – 35 , 75

и 100 °С соответственно, скорость мешалки – 500 оборотов в минуту; скорость заполнения – 100 мкл/с, скорость впрыска – 500 мкл/с) и вводили с помощью PAL автоматического пробоотборника (Цвинген, Швейцария) в QP5050. Температура инъекции – 200 °С (сплит соотношение 1:24), с программированием температуры: выдерживали при 50 °С в течение 1 мин, затем повышали до 200 °С со скоростью 20 К/мин и выдерживали при конечной температуре 250 °С в течение 5 мин. Давление на входе колонны доводили до 100 кПа, что создает скорость потока 1,2 см<sup>3</sup>/мин. Линия передачи в масс-спектрометр и температура источника были 230 °С и 200 °С соответственно. Масс-спектры (70 эВ) электронной ионизации были записаны в диапазоне 50-1000 m/z.

### *Молекулярно-абсорбционная спектроскопия*

Фенол в анализируемых изделиях определяли по стандартной спектрофотометрической методике с 4-аминоантипирином по градуировочному графику, измеряя оптическую плотность  $A$  водного экстракта на спектрофотометре Shimadzu UV mini 1240 в лаборатории ЦКП ФГБОУ ВО «ВГУИТ» [64].

Подготовку проб пластмасс проводили согласно [64]. Порошок массой 5-10 г помещали в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и заливали десятикратным количеством дистиллированной воды, нагретой до 90 - 100 °С. Колбу закрывали пробкой и встряхивали для равномерного смачивания всего порошка. Содержимое колбы охлаждали при комнатной температуре в течение 1 часа, периодически взбалтывая, после этого фильтровали через воронку.

К 10,00 см<sup>3</sup> фильтрата прибавляли 0,1 см<sup>3</sup> аммонийного буфера, 0,2 см<sup>3</sup> раствора фотометрического реагента и через 5 минут вводили 0,2 см<sup>3</sup> раствора окислителя. Спустя 15 минут измеряли светопоглощение окрашенного раствора при  $\lambda_{\text{хар}} = 490$  нм. В качестве раствора сравнения применялся водный раствор, содержащий все компоненты, кроме фильтрата.

Предварительно для определения содержания фенола в образцах был построен градуировочный график (рис. 2.4). Для построения градуировочно-

го графика приготовлена серия из 10 стандартных растворов фенола и измерена их оптическая плотность.

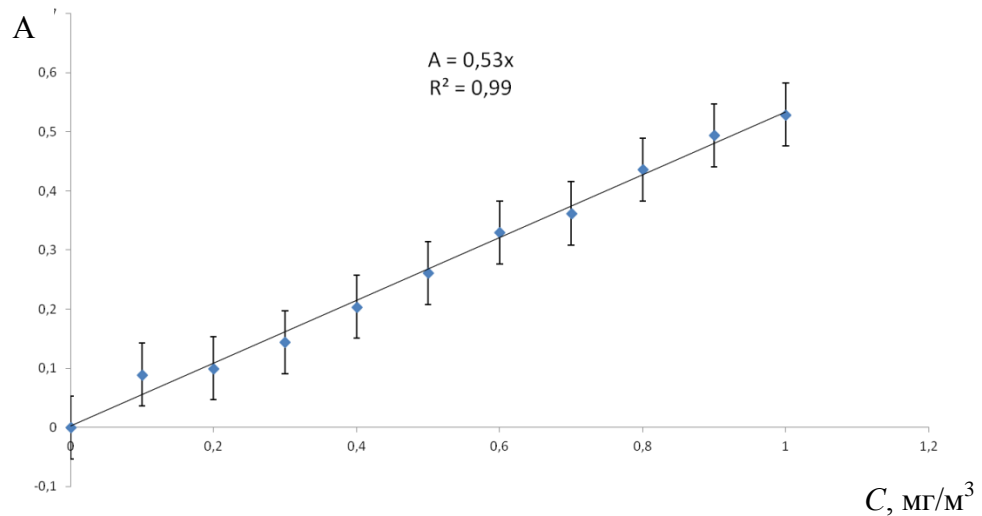


Рис. 2.4 Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации фенола в растворе

Для расчета содержания фенола в образцах применяли уравнение градуировочной функции  $A = 0,53 \cdot C_{\text{ф}}$ ,  $C_{\text{ф}}$  – концентрация фенола в водном растворе, мг/дм<sup>3</sup>.

### *Органолептический анализ образцов*

При органолептических исследованиях полимерных строительных материалов наибольшее внимание уделяется оценке их запаха. Одорометрические исследования образца полимерного материала проводятся с целью определения наличия, интенсивности и характера запаха, создаваемого химическими веществами, выделяющимися из исследуемого материала [171].

При исследовании образцов полимерных материалов к одориметрическим наблюдениям привлекали не менее 7 практически здоровых лиц. Одориметрические исследования образца полимерного материала проводили с каждым наблюдаемым не менее 3 раз [62].

Для оценки служит 6-балльная шкала (табл. 2.7)

### Определение интенсивности и характера запаха

Интенсивность (балл)	Характеристика интенсивности	Описание характера и проявлений запаха
0	Отсутствие запаха	Запах не отмечается ни одним из наблюдающих
1	Очень слабый	Запах обнаруживается только наиболее чувствительными наблюдателями
2	Слабый	Запах не привлекает внимания наблюдающих, но отмечается, если экспериментатор укажет на его наличие
3	Заметный	Легко ощутимый запах, дающий основание утверждать, что он обусловлен примененными полимерными материалами
4	Отчетливый	Запах, обращающий на себя внимание
5	Сильный	Запах, исключающий возможность длительного пребывания человека в помещении

Интенсивность запаха материала, предназначенного для применения в жилых помещениях, детских и лечебных учреждениях, не должна превышать 2-х баллов по приведенной выше шкале [172].

Оценку безопасности детских игрушек проводили согласно Техническому регламенту Таможенного союза «О безопасности игрушек» (ТР ТС 008/2011) по органолептическим показателям, таким как запах и вкус водного экстракта. Так интенсивность запаха игрушки в естественных условиях и водной вытяжке не должна превышать 1 балла в игрушках, предназначенных для детей до 1 года, 2 баллов - для детей старше 1 года. Интенсивность запаха образца и водной вытяжки игрушек для детей старше 3 лет не должна превышать 2 баллов. При этом детьми считается население в возрасте до 14 лет.

## 2.3 Обработка результатов эксперимента

### 2.3.1 Статистическая обработка данных пьезокварцевого микровзвешивания

Статистическую обработку результатов эксперимента после выявления и устранения систематических погрешностей и исключения грубых промахов осуществляли по стандартной методике с применением следующих метрологических параметров: среднее значение единичных измерений, среднеквад-

ратичное отклонение, доверительный интервал, относительное стандартное отклонение [173, 174].

При этом алгоритм расчета статистических параметров, таких как среднее значение, доверительный интервал сигнала сенсора в каждой зафиксированной точке времени, для массива данных заложен в программу «MAGSoft». Также в программе предусмотрена возможность количественной оценки абсолютной степени идентичности двух сравниваемых единичных или усредненных измерений при заданном уровне погрешности, а также абсолютной и относительной разности площадей «визуальных отпечатков» (рис. 2.5).

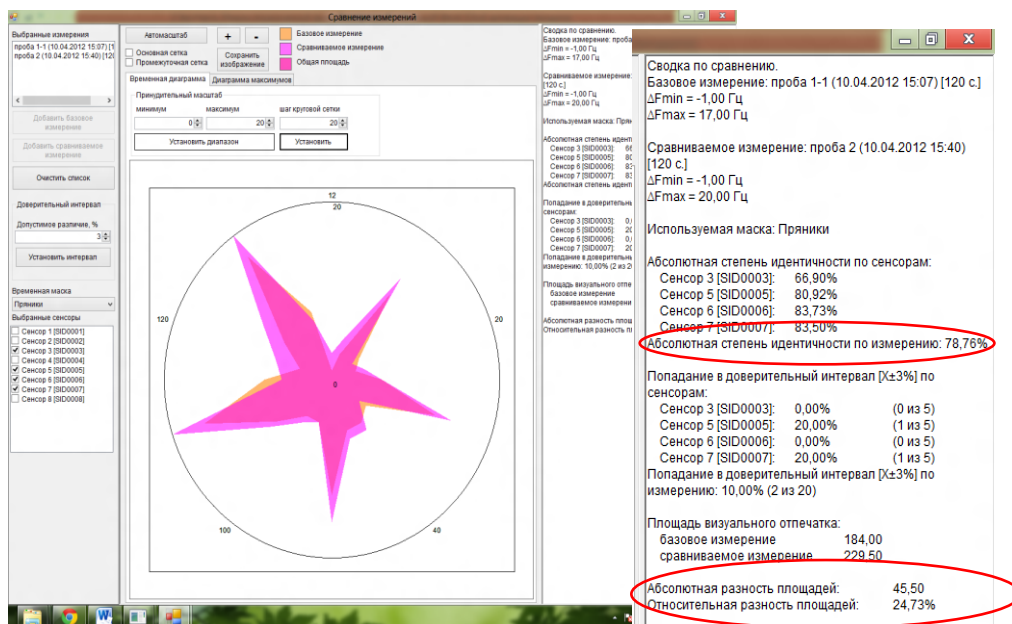


Рис. 2.5. Диалоговое окно «Сравнение измерений»

С помощью программы «MAGSoft» можно быстро получить статистически достоверные данные, и в дальнейшем обрабатывать их с использованием более сложных алгоритмов и других программ.

На статистическую надежность проверяли как исходную информацию «электронного носа»: максимальные сигналы сенсоров  $\Delta F_{max}$ , площадь «визуальных отпечатков»  $\Sigma S_{B.O.}$ , и на этапе расчета идентификационные параметры: параметр эффективности сорбции  $A_{ij}$ , кинетический коэффициент сорбции  $Y_{120/5}$ , а также новые параметры – геометрические параметры фрагментов фигуры «визуальных отпечатков»  $m_{ijn}$  и  $\alpha_{ijn}$ . Для расчета новых параметров ( $m$ ,  $\alpha$ ) разработан алгоритм и создана программа «Little Birds».

### 2.3.2 Программа для расчета дополнительных идентификационных параметров «Little Birds»

Принцип работы программы «Little Birds» для расчета геометрических параметров фрагментов фигуры «визуальных отпечатков»  $m$  и  $\alpha$  заключается в следующем.

При включении программы открывается окно с выбором параметров для выполнения необходимых расчётов (рис. 2.6)

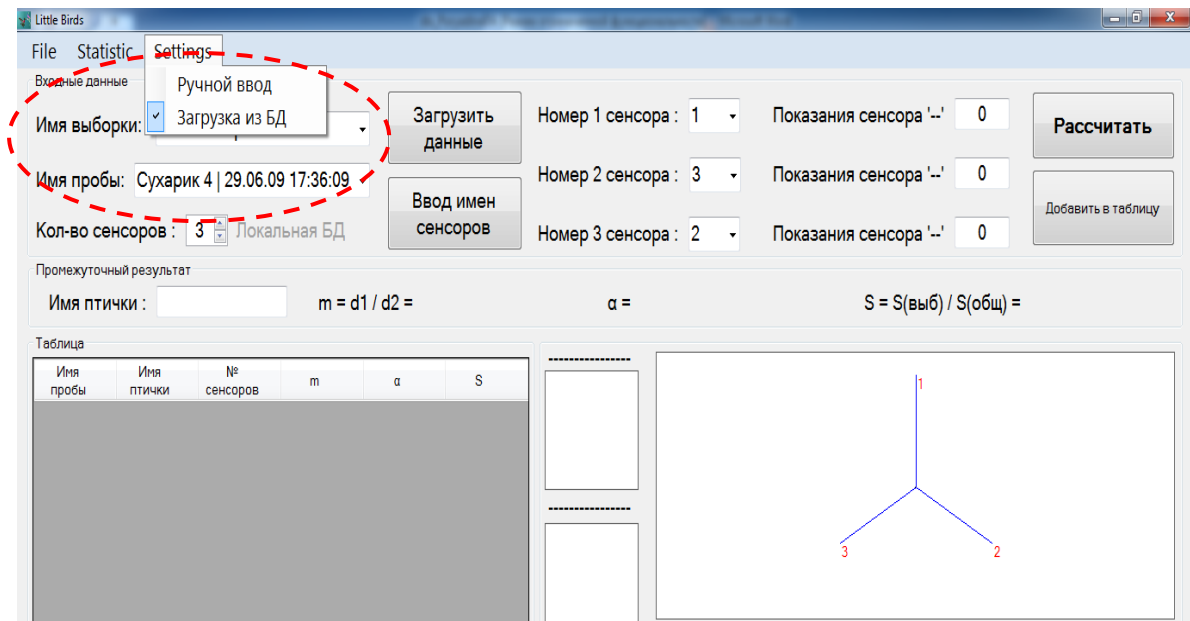


Рис. 2.6. Диалоговое окно программного обеспечения «Little Birds» для выбора исходных параметров для расчета

Программа позволяет работать с измерениями, выгруженными из базы данных программного обеспечения «МАГ-Soft», для этого в строке управления необходимо выбрать команду «Загрузка из БД», в строке «Имя выборки» выбрать папку с измерениями и имя пробы, нажать клавишу «Загрузить данные». При этом автоматически строится «визуальный отпечаток» максимальных сигналов сенсоров и заполняются строки «Показания сенсоров» при выборе номеров сенсоров, по сигналам которых необходимо провести расчет в строках «Номер 1...3 сенсора», также на «визуальном отпечатке» выделяется область выбранной комбинации сенсоров (рис. 2.7).

Для проведения расчетов необходимо нажать клавишу «Расчитать», в строке ниже появятся все результаты и значения параметров. При нажатии клавишу «Добавить в таблицу» рассчитанные значения сохраняться в таблицу.

В данной программе возможен ручной ввод данных. Для этого в строке управления необходимо выбрать команду «Ручной ввод», в строке «Имя пробы» вписать наименование измерения, выбрать количество сенсоров для расчета и нажать клавишу «Ввод имен сенсоров» (рис. 2.6). В появившемся окне вручную вводится имя сенсоров и его показания (рис.2.7).

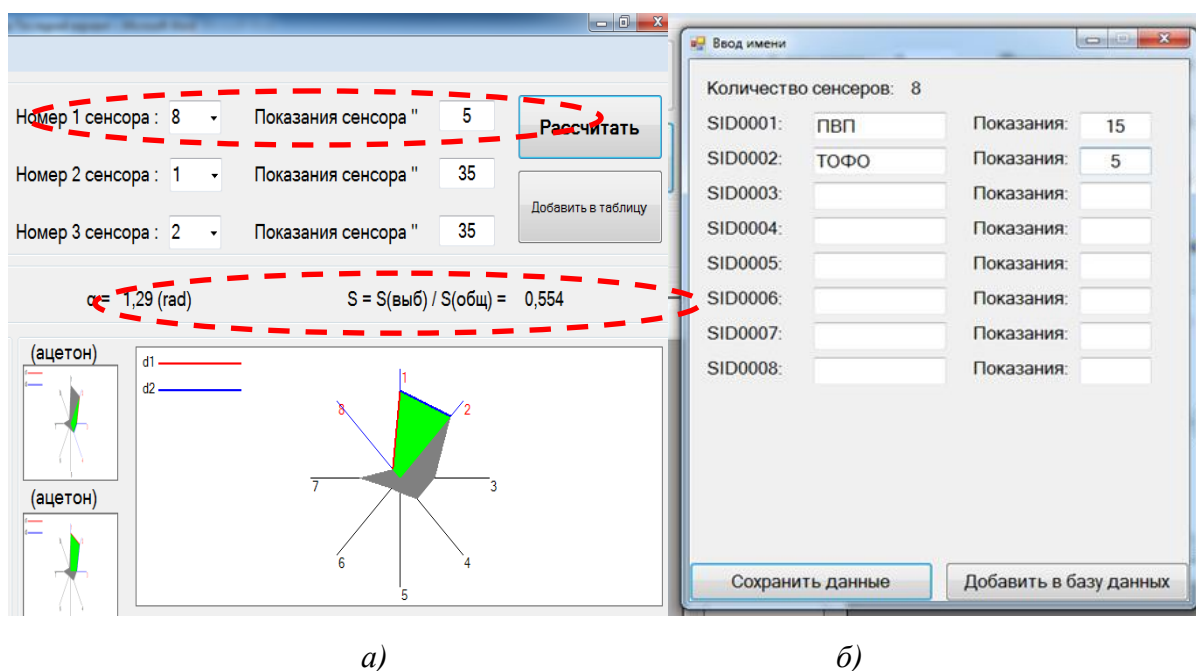


Рис. 2.7. Диалоговое окно программного обеспечения «Little Birds» в рабочем состоянии (а) и при ручном вводе данных (б)

После ввода показаний и при нажатии клавиши «Сохранить данные» дальнейшие действия для проведения расчетов аналогичны.

Программное обеспечение «Little Birds» совместимо с операционными системами Windows XP, Windows 7, Windows Vista с возможностью выгрузки данных в Microsoft Excel.

### 2.3.3 Обработка многомерных данных методами хемометрики

Многомерный массив данных формировали из: выходных сигналов мультисенсорной системы – максимальных откликов сенсоров ( $\Delta F_{\max}$ , Гц);



площадей «визуальных отпечатков» ( $S_{\text{в.о.}}$ , Гц·с); и дополнительных параметров – эффективности сорбции ( $A_{ij}$ ), кинетических коэффициентов сорбции ( $Y_i$ ), а также геометрические параметры фрагментов фигуры «визуальных отпечатков» ( $m$ ,  $\alpha$ ). Для обработки всего массива получаемых данных применяли методы главных компонент (МГК), регрессии на главные компоненты (РГК, The Unscrambler 10.0.0 – Trail version). Для рассмотрения и анализа общей структуры данных, а также установления связей между измеряемыми параметрами, применяли МГК при обработке результатов исследования по сорбции индивидуальных веществ и модельных смесей. Для оценки правильности описания структуры данных в пространстве главных компонент применяли метод кросс-валидации [32].

## 2.4 Вычисления

Давление насыщенных паров органических веществ рассчитывали по уравнениям Антуана:

$$\lg p_i = A - \frac{B}{T}, \quad (1)$$

$$\lg p_i = A - \frac{B}{t + C}, \quad (2)$$

Концентрацию органических веществ в ячейке детектирования ( $c$ , мг/м<sup>3</sup>) вычисляли по приведенному уравнению Менделеева – Клапейрона [175]:

$$c = 1,22 \cdot 10^4 \cdot \frac{p_i \cdot M}{P \cdot T} \cdot \frac{V_{np}}{V_{дет}}, \quad (3)$$

Изменение частоты колебаний кварцевой пластины резонатора при нанесении пленки после удаления несвязанного растворителя ( $\Delta F_{\text{пл}}$ , Гц) рассчитывали по формуле:

$$\Delta F_{\text{пл}} = F_{\text{пл}} - F_0, \quad (4)$$

где  $F_{\text{пл}}$  – частота колебания ПКР с пленкой на электродах, Гц.

Массу пленочного покрытия, нанесенного на электроды ПКР ( $m_{\text{пл}}$ , мкг) рассчитывали по уравнению Sauerbrey [176]:

$$m_{nl} = \frac{\Delta F_{nl} \cdot S}{K_f \cdot F_0^2} . \quad (5)$$

В качестве количественных параметров сорбции, характеризующих эффективность сорбции тест-веществ на тонких пленках модификаторов ПКР, выбраны следующие: аналитический сигнал пьезосенсора, сорбционная емкость пленок, массовая чувствительность микровзвешивания и коэффициент селективности для ПКР с пленками сорбентов.

Аналитический сигнал сенсора  $\Delta F_{\max}$  рассчитывали по формуле:

$$\Delta F_{\max} = F_{nl} - F_{\max} . \quad (6)$$

Относительную сорбционную емкость пленок вычисляли по формуле (7) [177]:

$$a = \frac{\Delta F_{\max}}{\Delta F_{nl}} . \quad (7)$$

Массовую чувствительность микровзвешивания паров сорбируемых органических веществ рассчитывали по формуле (8) [177]:

$$S_m = \frac{\Delta F_{\max}}{c} , \quad (8)$$

Коэффициент селективности выбранных покрытий при микровзвешивании паров тест-веществ вычисляли по формуле (9),:

$$S_{\text{селек}} = \frac{\Delta F_i^{o.c.}}{\Delta F_i^n} , \quad (9)$$

где  $\Delta F_i^{o.c.}$  и  $\Delta F_i^n$  – аналитические сигналы  $i$ -пьезосенсора в парах органического соединения и основного мешающего компонента РГФ над объектами исследования соответственно, Гц.

В качестве дополнительных информативных параметров сорбции паров веществ на тонких пленках модификаторов ПКР предлагается применять кинетический коэффициент сорбции  $Y_i$  и параметр эффективности сорбции  $A_{ij}^{max}$ , которые рассчитывали по формулам [124,145, 158, 178]:

$$A_{ij}^{max} = \frac{\Delta F_{\max,i}}{\Delta F_{\max,j}} , \quad (10)$$

$$\gamma_i = \frac{\Delta F_{120,i}}{\Delta F_{5,i}}, \quad (11)$$

где  $\Delta F_{5(120),i}$  – отклик  $i$ -того сенсора в массиве после 5 (120) с от момента ввода пробы;  $i, j$  – маркировка сенсоров в массиве.

### ГЛАВА 3. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МАССИВА ПЬЕЗОСЕНСОРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ВОЗДУХА ПОМЕЩЕНИЙ

Актуальным направлением развития новых видов анализа является миниатюризация детектирующих устройств без потери целевой информации с сохранением чувствительности, селективности, воспроизводимости измерений. Одним из подходов в анализе газовых, воздушных сред является использование химических пьезосенсоров, для которых приоритетна информация об особенностях сорбции газов и паров пленками сорбентов малых масс [32].

На рис. 3.1 представлена схема эксперимента для разработки новых методик оценки безопасности полимерных и полимерсодержащих материалов с применением сорбционных пьезовесов.

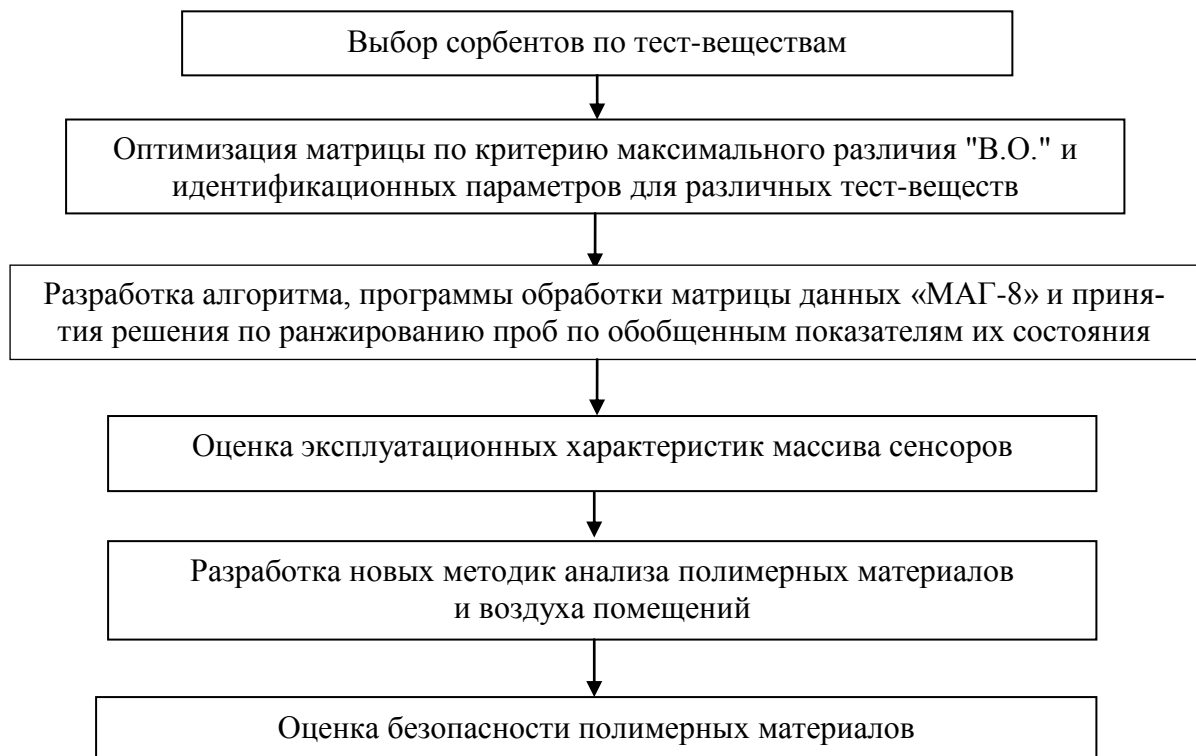


Рис. 3.1. Схема проведения исследования

Применение систем «электронный нос» для оценки уровня эмиссии ЛОС из полимерных материалов основано на получении интегральных характеристик исследуемых образцов, сопоставлении их между собой и приня-

тии решения о степени соответствия исследуемых проб стандарту. Однако, для решения задач по разработке способов определения качественного состава эмиссирующих соединений, ранжирования образцов по степени безопасности и определения их влияния на воздух в помещении необходимо увеличить информативность метода. В связи с этим основными стадиями анализа являются: предварительное обучение массива измерительных элементов по тест-веществам и отбор сенсоров с высокими коэффициентами селективности к отдельным группам сорбатов; формирование массива пьезосенсоров и его обучение по стандартам для определенной задачи анализа.

### **3.1 Подбор сорбционных покрытий для детектирования легколетучих органических соединений полимерных материалов**

Для каждого вида пластмасс характерен свой состав РГФ и специфические тест-вещества. На основании литературного обзора было выбрано 11 легколетучих органических соединений, как основных загрязняющих веществ, выделяемых различными полимерными и полимерсодержащими материалами в воздух жилых и рабочих помещений. В таблице 3.1 приведены основные гигиенические показатели и нормативы веществ, выделяющихся из полимерных материалов и изделий, которые являются основными критериями оценки при проведении санитарно-химических исследований продукции. Согласно ГН 2.3.3.972-00 для изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами и средами, установлены нормы выделения веществ в количествах, вредных для здоровья человека – показатель допустимого количества миграции (ДКМ, мг/л) вещества, выделяемого из изделия в контактирующую среду. При отсутствии данного показателя для определяемых веществ проводят сравнение его концентрации с ПДК для него в питьевой воде.

Так для веществ, выделяющихся из полимерных или полимерсодержащих изделий, нормируются показатели ПДК<sub>с.с.</sub>, по которым следует оценивать установленный уровень миграции в воздух. Данный показатель для воздуха в закрытых помещениях не должен превышать значений ПДК<sub>р.з.</sub>

Таблица 3.1

Тест-вещества для оценки эмиссии из полимерсодержащих материалов [179, 180].

Вещества	Класс опасности	Летучесть L, мг/дм <sup>3</sup>	ПДК <sub>с.с.</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>р.з.</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ДКМ, мг/дм <sup>3</sup>	Агрегатное состояние
Ацетон	4	580	0,35	200,0	0,1	Пары
Этилацетат	4	350	0,1	200,0	0,1	
Бутилацетат	4	85	0,1	200,0	0,1*	
Бутанол-1	3	18	0,1	30/10**	0,5	
Бутанол-2	4	128	0,1	30/10	0,5	
Пропанол-1	3	16	0,3	30/10	0,1	
Пропанол-2	3	106	0,1	50/10	0,6	
Гексан	4	572	-	300,0	0,1	
Бензол	2	336	0,1	15/5	0,01*	
Толуол	3	110	0,6	50,0	0,5*	
Фенол	2	3	0,003	0,3	0,05	
Ацетальдегид	3	1830	0,01	5,0	0,2*	
Стирол	2	29	0,002	30/10	0,01	
Диоктилфталат	3	0,2	0,02	1,0	2,0	
Дизельное топливо	4	131-273	-	100,0	0,1*	

\* - значения ПДК<sub>в</sub> (мг/дм<sup>3</sup>);

\*\* – в числителе максимальная, а в знаменателе - среднесменная ПДК.

Для обоснования агрегатного состояния выбранных веществ в РФ и правильности отбора проб воздуха рассчитали показатель летучести (L, мг/дм<sup>3</sup>) и сравнивали его со значениями ПДК<sub>с.с.</sub>. Если относительная летучесть вещества ниже ПДК в 10 и более раз, то в воздухе можно определить лишь содержание аэрозоля соединений. При значительном превышении ПДК<sub>с.с.</sub> (в 50 и более раз) в воздухе определяют пары веществ и данное соединение является наиболее опасным, что связано с токсичностью вещества. Для всех выбранных веществ показатель летучести во много раз превышает

значения ПДК<sub>с.с.</sub> и пробы воздуха для анализа отбирают с учетом нахождения их в виде паров, а не в виде аэрозолей при температуре  $20 \pm 5$  °С.

Для детектирования паров выбранных тест-веществ, а также возможности количественной оценки их содержания в воздухе на первом этапе подбирали массив сенсоров, который обеспечит:

1. Минимальное влияние влаги на результаты микровзвешивания.
2. Максимальную чувствительность к одному/нескольким классам органических соединений.
3. Надежность и воспроизводимость отклика наиболее чувствительных сенсоров при содержании ЛОС на уровне ПДК.
4. Идентификацию отдельных тест-веществ.
5. Минимальный дрейф базовой линии в течение на 10 мин (5-10тикратное превышение времени измерения).
6. Быстрое время регенерации покрытий.
7. Максимальный ресурс функционирования без замены, с сохранением чувствительности, восстановлением базовой линии сенсоров и воспроизведением качественных характеристик тест-веществ.

При выборе сорбционных покрытий для детектирования тест-веществ ориентировались на ранее проведенные работы по изучению особенностей сорбции ЛОС на сорбентах, различных по природе, сорбционной активности по отношению к индивидуальным веществам и группам соединений. Известны работы по изучению сорбции фенола и формальдегида на уровне ПДК с применением массива сенсоров с пленками краун-эфира, ПЭГА, ПЭГ-2000, ПЭГС, 4ААП с ПС [165]. Для определения бензола, толуола и ксилола в газовых смесях использовали пленки ПЭГ-2000, ПЭГА, МСМ и ТОФО. Применение данных сорбентов позволяет отдельно определить бензол в данной смеси в диапазоне концентраций  $0,1 - 82,0$  г/м<sup>3</sup> и толуол –  $0,03 - 110$  г/м<sup>3</sup> с относительной погрешностью 15 % в потоке [181]. Для селективного определения фенолов и суммарного содержания ЛОС применяли ПКР с прополиса и ПС с 4-ААП или с ТОФО [182]. Наибольшую селективность к парам спиртов

$C_3$ - $C_4$  нормального и изомерного строения проявляют ПКР с пленками МСМ, ПЭГ-2000 ПЭГА и ТХ-100. Также для определения паров легколетучих органических соединений различных классов используют комбинированные сорбенты с целью увеличения чувствительности и селективности покрытия сенсоров к анализам. Так, для детектирования фенола на уровне ПДК применяли пленки ПЭГ-2000 и ПВП модифицированные 4-ААП (7,5 мас.%), ПВП с 4-ААП (70 мас.%) и  $K_4[Fe(CN)_6]$  (15 мас.%). Для детектирования формальдегида применяли пленки ПВП с 2-нонилпиридин-N-оксидом (50 мас.%) или с хромотроповой кислотой (25 мас.%) и  $FeCl_3$  (35 мас.%) [182].

Таким образом, для подбора массива из 8-ми измерительных элементов (по числу каналов в приборе) с учетом результатов ранее выполненных работ по изучению сорбционных покрытий, было выбрано 17 сорбентов различных по природе и сорбционной активности к ЛОС, выделяемых полимерами.

На первом этапе выбор сорбционных покрытий проводили в условиях предельных нагрузок относительно концентраций выбранных анализов. Предварительно оценивали основные выходные сигналы и эксплуатационные характеристики сенсоров в парах некоторых тест-веществ, такие как: максимальные сигналы сенсоров – как самые простые регистрируемые отклики системы, среднеквадратическое отклонение и массовую чувствительность (табл. 3, Приложение).

По величинам среднеквадратического отклонения  $s_r$  и массовой чувствительности  $S_m$  выбраны пленки, которые нецелесообразно использовать для детектирования некоторых тест-веществ (табл. 3.2). При высоких концентрациях ацетона, пропанола-2, этанола на некоторых сорбентах для этих веществ не обеспечивается метрологическая надежность измерений. Так как в реальных условиях данные соединения в воздухе присутствуют в малых концентрациях, то полученные параметры не критичны и не значимы.



Надежность (+/-)детектирования некоторых тест-веществ  
на пленках сорбентов

Тест- вещества	Сорбенты																
	ПЭГ-2000	ПЭГСб	ПЭГФ	ПЭГС	ПЭГД	ПЭГА	ТХ-100	ДЦГ-18К6	ПВП	ПФЭ	ТОФО	МСМ	МСМ с УНТ	4ААП	ПК с Fe	ПК	ApL
Ацетон	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-
Этилацетат	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Этанола	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-
Пропанол-2	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	-
Гексан	+	+	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	-	-	+	+
Бензол	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Толуол	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Фенол	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Стирол	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Для обоснования выбора рассчитывали сорбционную емкость  $a$  пленок сорбентов для паров тест-веществ. Для визуализации полученных результатов построены диаграммы сорбционной емкости, которые позволяют быстро сопоставить информативность сигнала сенсоров в матрице выходных сигналов массива. На рис. 3.2 и 3.3 представлены спектры сорбционной емкости для некоторых из выбранных сорбентов к парам тест-веществ высокой концентрации.

Для рассмотренных пленок наибольшая сорбционная емкость характерна к парам хлороформа, что согласуется с его растворяющей способностью по отношению к выбранным сорбентам. Для паров фенола, формальдегида, пропанола-2 и толуола большинство выбранных пленок характеризуются незначительной сорбционной емкостью. Эффективно взвешиваются пьезосенсорами с пленкой пчелиного клея пары ацетона; пленки ТХ-100, ДЦГ18-К-6 и ПФЭ – пары бензола, что также связано с его растворяющей способностью по отношению к этим сорбентам.

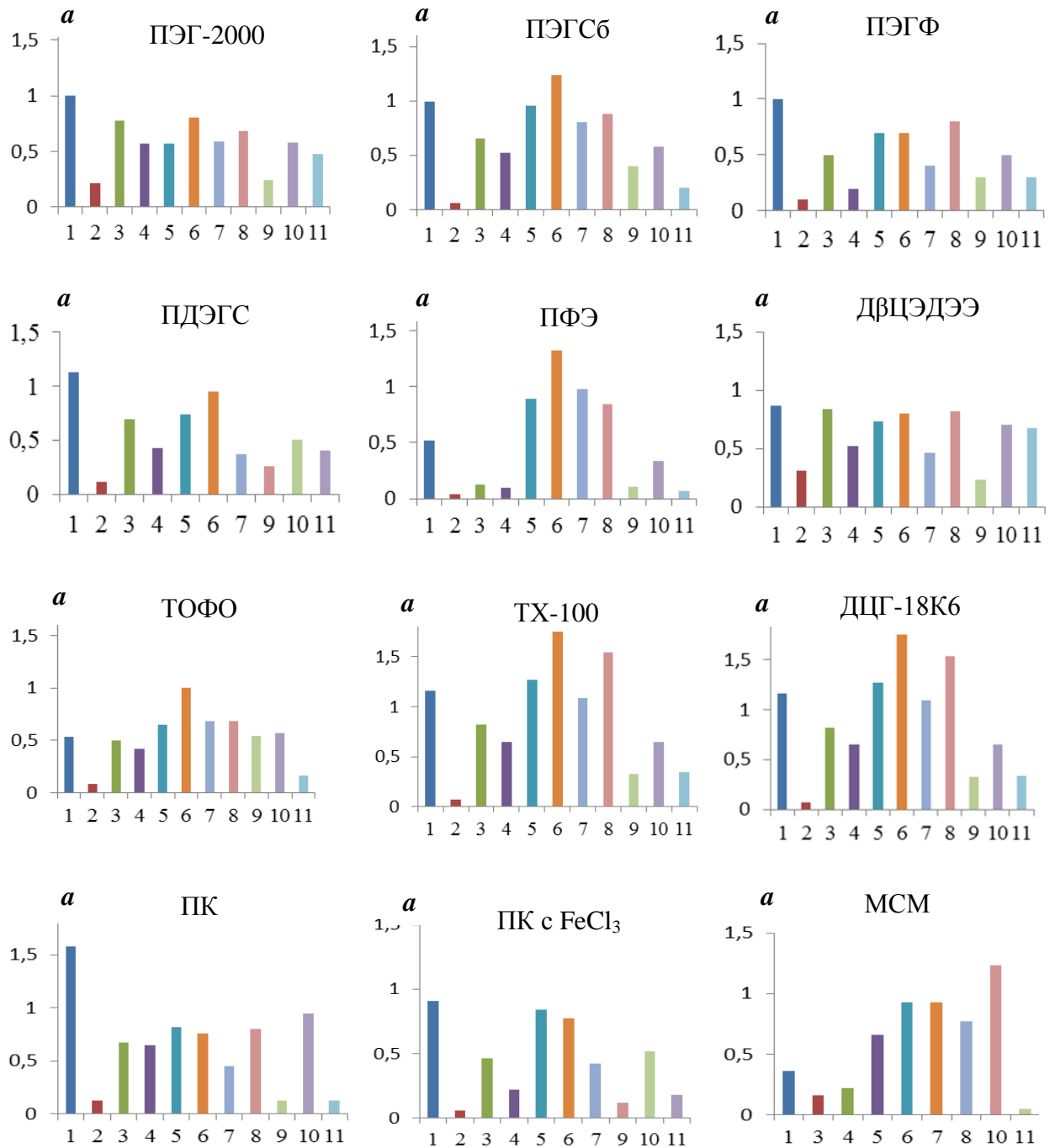


Рис. 3.2. Гистограммы (спектры) сорбционной емкости пленок к газам-маркерам: 1-ацетон; 2 – формальдегид; 3 – этанол; 4 – пропанол-2; 5 – этилацетат; 6 - бензол; 7 – толуол; 8 – *o*-ксилол; 9 – фенол; 10 – гексан; 11 – вода

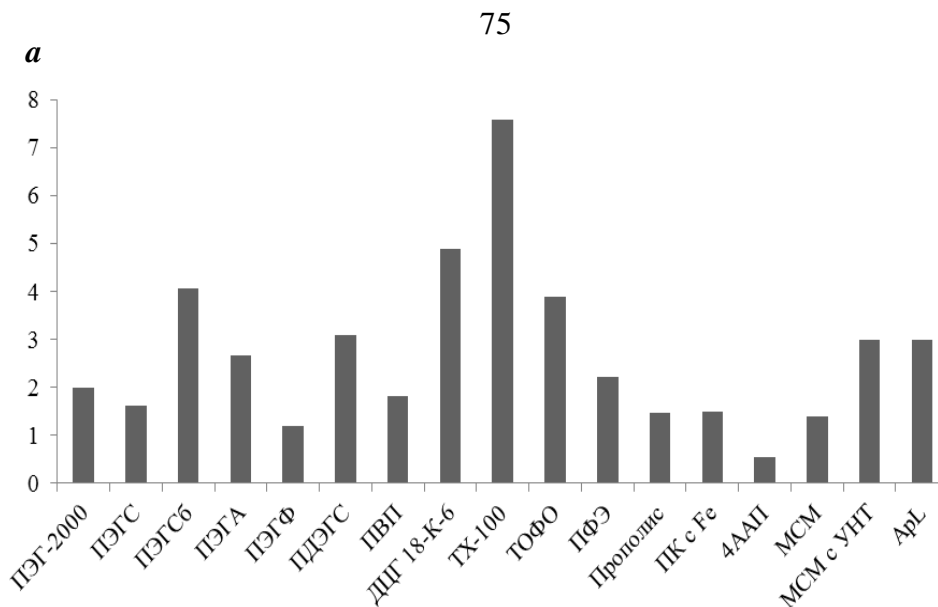


Рис. 3.3. Спектр сорбционной емкости пленок к парам хлороформа

Оценивали селективность ( $S_{селек.}$ ) выбранных покрытий при микровзвешивании паров тест-веществ (табл.3.3), формировали массив из 8-ми измерительных элементов с учетом наибольшего различия их селективности. Для оценки возможности детектирования органических соединений в присутствии толуола, который является основным компонентом при анализе РФФ над полимерсодержащими материалами, оценивали коэффициент селективности для каждого покрытия, как отношение аналитических сигналов пьезосенсоров при детектировании органических соединений и паров толуола при равных температуре сорбции, объеме РФФ над веществом.

Пленки, у которых значения селективности  $S_{селек.}$  для соединений отличаются на порядок от значений  $S_{селек.}$  для толуола, проявляют селективность к различным соединениям на его фоне, следовательно, эти пленки могут быть отобраны в массив. Практически все изученные пленки проявляют повышенную избирательность к парам хлороформа ( $S_{селек.}$  – варьируется от 5 до 9 единиц), что обеспечит регистрацию его присутствия в анализируемых смесях газов и паров. По величинам  $S_{селек.}$  пьезосенсоры с покрытиями ПЭГ-2000, ПЭГС, ПЭГА, ПВП, ДВЦ-ЭДЭЭ, ПВ и МСМ характеризуются низкой чувствительностью и малоотличимыми значениями коэффициентов селективности ко всем изученным анализам, поэтому для решения идентификационных задач отклики пьезосенсоров на их основе малоинформативны.

Таблица 3.3

Коэффициенты селективности ( $S_{селек.}$ ) пленок на электродах ПКР в массиве к парам тест-веществ высокой концентрации, стандарт – толуол

Аналиты	Покрытие пьезосенсора															
	ПЭГ-2000	ПЭГС	ПЭГСб	ПЭГА	ПЭГФ	ПДЭГС	ПВП	ДЦГ-18К6	ДВЦ-ЭДЭЭ	ТХ-100	ТОФО	ПФЭ	ПК	ПК с FeCl <sub>3</sub>	ПВ	МСМ
Вода	0,9	1,5	0,3	0,4	1,0	1,1	0,7	<b>0,2</b>	1,0	0,3	<b>0,3</b>	<b>0,1</b>	<b>0,3</b>	0,4	<b>0,3</b>	<b>0,1</b>
Ацетон	1,9	1,8	1,3	2,2	3,2	3,0	1,2	1,2	2,0	1,0	0,8	0,6	3,4	2,0	0,8	0,4
Формальдегид	0,4	0,6	<b>0,1*</b>	-	<b>0,3</b>	0,4	-	<b>0,3</b>	0,6	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>0,04</b>	<b>0,3</b>	<b>0,1</b>	-	-
Этанол	1,5	1,8	0,8	1,8	1,7	1,9	1,5	1,0	1,3	0,8	0,7	<b>0,1</b>	1,4	1,1	1,0	0,8
Пропанол-2	1,1	1,1	0,7	1,5	0,7	1,4	0,8	0,9	0,7	0,6	0,6	<b>0,1</b>	1,4	0,7	1,0	<b>0,2</b>
Этилацетат	1,1	1,6	1,3	2,4	2,2	2,0	0,9	1,1	1,5	1,1	1,0	0,9	1,9	2,0	1,0	0,7
Бензол	1,5	1,7	1,6	1,4	2,3	2,6	1,2	1,3	1,7	1,6	1,6	1,3	1,7	1,9	1,5	1,2
Толуол	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Фенол	0,5	0,6	0,5	-	0,8	0,7	-	<b>0,3</b>	0,6	<b>0,3</b>	0,8	<b>0,1</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	0,6	-
Гексан	1,1	1,5	0,6	0,7	1,5	1,3	0,9	0,7	1,0	0,6	0,9	0,4	2,1	1,3	1,9	1,4
Хлороформ	3,7	3,5	<b>5,9</b>	3,5	<b>5,6</b>	<b>8,4</b>	1,9	4,5	4,1	<b>6,9</b>	<b>5,8</b>	2,8	3,3	3,6	3,1	1,5

\* – выделены коэффициенты для систем, позволяющих селективно определять аналиты

Пьезосенсоры с пленками ПЭГСб, ПЭГФ, ПДЭГС, ДЦГ-18К6, ТХ-100, ТОФО, ПФЭ, ПК и ПК с FeCl<sub>3</sub> выделены в группу универсальных. Для них величины коэффициентов селективности к изученным ЛЛС близки между собой.

Сигналы пьезосенсора с пленкой ПФЭ отличимы в парах спиртов, фенола хоть и имеют малые абсолютные значения для большинства изученных систем, что снижает метрологическую надежность измерения. Считали отклики остальных изученных пьезосенсоров не значимыми, по сигналам которых нельзя получить дополнительную информацию о составе смесей изученных легколетучих соединений.

Из всех изученных сорбентов с учетом их селективности и сорбционной емкости для дальнейших испытаний выбрано 9, которые дальше испытывали по другим эксплуатационным характеристикам. В таблице 3.4 на основании полученных результатов представлены ряды селективности (предпочтительности сорбции) выбранных сорбентов к тест-веществам.

Таблица 3.4

Характеристика избирательности микровзвешивания тест-соединений на выбранном массиве сенсоров

Покрытия	Тест-соединения	Уровень избирательности
ПЭГСб	бензол >ацетон >этилацетат >оксилол> толуол> спирты>гексан>фенол>вода>формальдегид	арены, кетоны, сложные эфиры, спирты
ПЭГФ	ацетон >о-ксилол> бензол > этилацетат > этанол >гексан> толуол > вода >фенол >пропанол-2> формальдегид	кетоны, арены, сложные эфиры, спирты
ПДЭГС	ацетон > бензол > этилацетат > этанол >гексан>пропанол-2 > вода > толуол > фенол >формальдегид	кетоны, арены, сложные эфиры, спирты
ТХ-100	бензол >о-ксилол> этилацетат > ацетон > толуол > этанол >изопропанол>гексан> вода, фенол >формальдегид	арены, сложные эфиры, кетоны, спирты
ДЦГ-18К6	бензол > о-ксилол > этилацетат > ацетон > толуол > этанол> пропанол-2 > гексан > вода> фенол> формальдегид	арены, сложные, эфиры, кетоны, спирты
ТОФО	бензол >толуол, о-ксилол> этилацетат >гексан> ацетон > фенол > этанол >пропанол-2> вода > формальдегид	арены, сложные эфиры, кетоны, спирты
ПФЭ	бензол > толуол > этилацетат >о-ксилол> ацетон >гексан>этанол >фенол, пропанол-2> вода > формальдегид	арены, сложные эфиры, кетоны
ПК	ацетон >гексан> этилацетат > о – ксилол > бензол > этанол>пропанол-2> толуол > фенол > вода >формальдегид	кетоны, УВ, сложные эфиры, арены, спирты
ПК с Fe	ацетон >этилацетат > бензол >гексан> этанол >толуол >пропанол-2> вода > фенол > формальдегид	кетоны, сложные эфиры, арены, УВ, спирты

По полученным рядам селективности можно предположить доминирующий вклад каждого сенсора с определенной пленкой сорбента в интегральный сигнал массива при сорбции разных классов соединений и оценить мешающее влияние их при совместном присутствии в смеси.

### 3.1.1 Сорбция тест-веществ высокой концентрации на выбранном массиве сенсоров

После оценки основных характеристик покрытий пьезокварцевых резонаторов формировали массив сенсоров для детектирования легколетучих соединений, выделяющихся из полимерных материалов и изделий. Выбор массива проведен для больших концентраций аналитов без учета уровня обнаружения и определения их по сигналам отдельных сенсоров.

Так как основными веществами, выделяющимися из изделий на основе различных полимерных материалов, по данным литературы, являются арены, ацетон и спирты, то в качестве покрытий для пьезокварцевых резонаторов были выбраны сорбенты, проявляющие наибольшую чувствительность к данным веществам (ПВ, ПК, ПК с  $\text{FeCl}_3$ , ПФЭ, ТОФО, ПЭГСб, ПЭГФ, ПДЭГС (ПЭГС), ТХ-100, ДЦГ-18К6). Дополнительно в выбранный массив был включен сенсор с пленкой ПВ, который проявляет активность к предельным углеводородам и О-содержащим соединениям. Для данного сорбента  $S_{\text{селек.}} = 1,0$  для многих из выбранных тест-веществ, поэтому он может быть включен в массив в качестве универсального (интегрального) сенсора.

Результаты микровзвешивания паров индивидуальных веществ сенсорами с пленками выбранных модификаторов представлены в табл. 3.5. По полученным данным обоснуем выбор модификаторов электродов пьезосенсоров для формирования итогового массива 8 измерительных элементов.

Для снижения влияния паров воды на результаты микровзвешивания смесей паров органических соединений в качестве наиболее гидрофобных выбраны пленки пчелиного клея и полифенилового эфира. При этом пьезосенсор с пленкой пчелиного клея позволял зафиксировать присутствие хло-

роформа и ацетона, а пьезосенсор с пленкой полифенилового эфира – толуола, фенола и хлороформа.

Таблица 3.5

Отклик сенсоров в парах некоторых веществ-маркеров  
( $n = 6, P = 0.95, t_c = (20 \pm 1)^\circ\text{C}$ ),  $^* \bar{x} = \Delta F_{\max}$ .

Собент	Ацетон		Фенол		Толуол		Хлороформ		Гексан	
	$\bar{x} \pm \Delta x^*, \text{ Гц}$	$s_r$	$\bar{x} \pm \Delta x, \text{ Гц}$	$s_r$	$\bar{x} \pm \Delta x, \text{ Гц}$	$s_r$	$\bar{x} \pm \Delta x, \text{ Гц}$	$s_r$	$\bar{x} \pm \Delta x, \text{ Гц}$	$s_r$
ПВ	$5 \pm 1$	0,11	$5 \pm 1$	0,11	$8 \pm 2$	0,12	$25 \pm 2$	0,09	$15 \pm 4$	0,15
ПК	$24 \pm 7$	0,05	$3 \pm 1$	0,25	$7 \pm 2$	0,15	$23 \pm 2$	0,03	$15 \pm 4$	0,11
ПК с FeCl <sub>3</sub>	$14 \pm 2$	0,07	$13 \pm 1$	0,11	$7 \pm 4$	0,24	$25 \pm 6$	0,11	$9 \pm 3$	0,13
ПЭГС	$20 \pm 5$	0,16	$23 \pm 3$	0,07	$16 \pm 1$	0,03	$83 \pm 6$	0,07	$10 \pm 1$	0,06
ПЭГФ	$19 \pm 3$	0,28	$13 \pm 1$	0,16	$6 \pm 1$	0,20	$34 \pm 4$	0,11	$9 \pm 1$	0,11
ПДЭГС	$21 \pm 3$	0,08	$20 \pm 1$	0,14	$7 \pm 1$	0,14	$57 \pm 3$	0,06	$9 \pm 1$	0,11
ПФЭ	$14 \pm 2$	0,11	$8 \pm 1$	0,25	$25 \pm 1$	0,03	$71 \pm 5$	0,06	$9 \pm 1$	0,06
ТОФО	$9 \pm 1$	0,12	$44 \pm 1$	0,05	$11 \pm 1$	0,09	$64 \pm 3$	0,05	$10 \pm 1$	0,06
ТХ-100	$22 \pm 2$	0,09	$20 \pm 1$	0,15	$21 \pm 2$	0,07	$144 \pm 13$	0,09	$12 \pm 1$	0,07
ДП-18К6	$30 \pm 4$	0,1	$9 \pm 6$	0,3	$25 \pm 6$	0,1	$121 \pm 50$	0,2	$18 \pm 5$	0,2

Аналогично ведет себя пленка Тритона Х-100. Пленки полидиэтиленгликоль сукцината и триоктилфосфиноксида проявляют сродство к фенолу, однако в присутствии других ароматических соединений и хлороформа результаты микровзвешивания завышены вследствие аддитивной сорбции на этой пленке других веществ. Для увеличения чувствительности микровзвешивания сенсора с пленкой пчелиного клея к парам фенола дополнительно модифицировали его специфическим реагентом на это соединение – хлоридом железа(III) ( $\omega = 25 \% \text{ мас}$ ).

Сопоставлением основных характеристик микровзвешивания ( $\Delta F_{\max}$ ,  $\Sigma S_{B.O.}$ ) установлено, что выбранный массив пьезосенсоров не позволяет оценить содержание отдельных компонентов только по величинам аналитических сигналов каждого элемента в массиве, возможна лишь оценка содержания нескольких компонентов в смеси. Ранее установлено, что площадь «визуального отпечатка» сигналов сенсоров ( $\Sigma S_{B.O.}$ , Гц·с) в наибольшей степени коррелирует с содержанием всех компонентов анализируемой смеси, кото-

рые могут сорбироваться на выбранных пленках сорбентов [183, 184]. Так как селективность сенсоров в массиве разновеликая к выбранным анализам, то полезный вклад отклика каждого измерительного элемента может существенно различаться.

Для оценки вклада откликов ( $\varphi$ , %) каждого пьезосенсора в площадь «визуального отпечатка» сигналов массива – основную количественную характеристику массива, связанную с содержанием ЛОС в равновесной газовой фазе, были рассчитаны площади под кривой для отдельных  $i$ -тых пьезосенсоров,  $S_i$ , Гц·с и вклад этого сигнала в интегральный аналитический сигнал массива (%) (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Средние площади под кривой сигналов  $i$ -того пьезосенсора в парах некоторых тест-веществ за 120 с детектирования

Параметры	Сорбенты								$\Sigma S_{в.о}$ Гц·с
	ПВ	ПК	ПК с FeCl <sub>3</sub>	ПЭГСб	ПЭГФ	ПДЭГС	ПФЭ	ТОФО	
Ацетон									
$S_i$ , Гц·с	1499± 165	1579± 350	2656± 255	6160± 617	<b>6804*±</b> <b>680</b>	5036± 503	5137± 513	1884± 376	30456± 5177
Доля, $\varphi$ %	3,9	4,5	8,7	20,2	<b>22,3</b>	16,5	16,9	6,2	100
Бензол									
$S_i$ , Гц·с	1954± 98	1443± 126	2022± 242	5548± 111	3358± 269	3167± 168	<b>8609±</b> <b>319</b>	2760± 276	29160± 1450
Доля, $\varphi$ %	6,7	5,0	6,9	19,0	11,5	10,9	<b>29,5</b>	9,5	100
Толуол									
$S_i$ , Гц·с	1210± 133	754± 150	843± 253	3277± 164	1300± 260	1350± 400	<b>5102±5</b> <b>10</b>	1714± 80	15550± 778
Доля, $\varphi$ %	7,8	4,8	5,4	21,1	8,4	8,7	<b>32,8</b>	11,0	100
Фенол									
$S_i$ , Гц·с	477± 100	284±84	1329± 210	2108± 358	1283± 180	1906± 180	906± 91	<b>3521±</b> <b>915</b>	11824± 946
Доля, $\varphi$ %	4,0	2,4	11,2	17,8	10,9	16,1	7,7	<b>29,9</b>	100

\* – выделены значения, которые вносят максимальный вклад в аналитический сигнал массива при анализе тест-веществ

Установлено, что для разных анализатов информативность одного и того же сенсора может существенно различаться. Чем больше выражена селективность пленки к отдельным соединениям, тем значительно различаются информативность и полезный вклад сигнала сенсора в интегральный аналитический сигнал – суммарную площадь «визуального отпечатка» сигналов массива сенсоров,  $\Sigma S_{в.о}$ . Так сенсор с пленкой ПФЭ характеризуется



наибольшей селективностью к парам бензола, толуола, эфиров и наименьшей к спиртам, поэтому вклад отклика этого сенсора в  $\Sigma S_{B.O.}$  наибольший для бензола, толуола и эфирам. Для универсальных сенсоров (с пленками ПДЭГС (ПЭГС), ПЭГСб, ПК, ПВ, ПК с  $FeCl_3$ ) вклад в полезный аналитический сигнал для всех аналитов одинаков и может быть минимальным (ПВ) и значительным (ПЭГСб).

Величина полезного вклада ( $\varphi$ , %) универсальных сенсоров определяется их сорбционной емкостью (рис. 3.4).

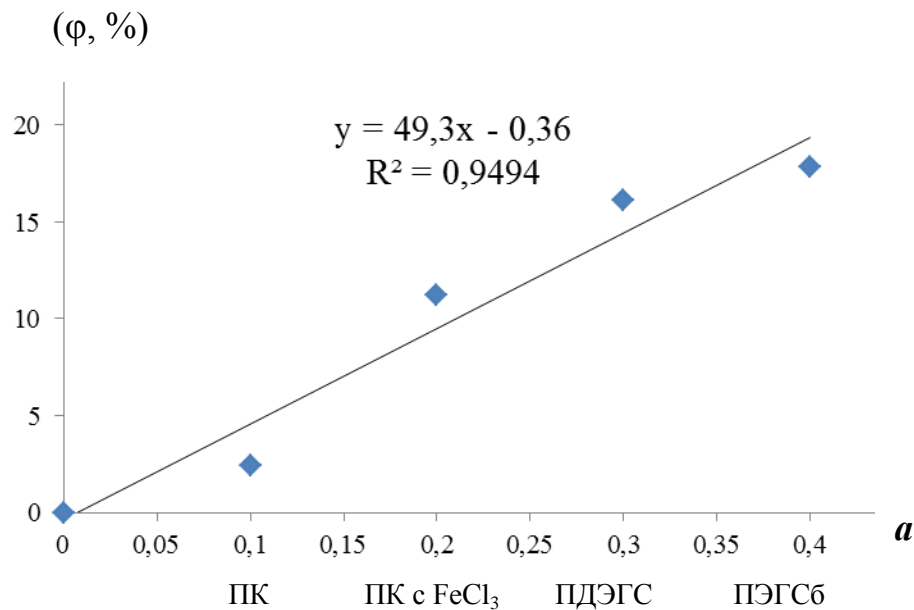


Рис. 3.4. Зависимость доли полезного вклада (%) сенсоров в аналитический сигнал массива от их сорбционной емкости при сорбции фенола

Установлено, что данные параметры коррелируют между собой и такая зависимость прослеживается для всех выбранных аналитов. Таким образом, площадь под кривой для отдельных  $i$ -тых пьезосенсоров является наиболее информативной для определения полезного вклада сенсоров в массив при детектировании выбранных аналитов в смеси, что существенно упрощает дальнейшие расчеты и идентификацию данных соединений.

Так, ранее показано, что корреляционная зависимость площади под кривой единичного пьезосенсора на основе пленки Tween, который проявляет избирательность к кислотам, от значений показателя кислотности и для площади «визуального отпечатка», построенного для всего массива, идентичны. Такая же зависимость установлена для сенсора с пленкой ПВП, от-

клики которого в большей степени коррелируют со значениями показателя влажности, т.е. пропорциональны содержанию воды [162].

Проследим корреляционную зависимость максимальных сигналов сенсоров  $\Delta F_{max}$ , площади под кривой  $i$ -х пьезосенсоров и площади «визуального отпечатка» всего массива от концентрации тест-веществ для пьезосенсоров с пленками проявляющую наибольшую селективность при сорбции их паров (табл. 3.7, рис.1, Приложение).

Таблица 3.7

## Коэффициенты корреляции измеряемых и стандартных показателей

Тест-вещества	Пленки	$\Delta F_{max}$ , Гц		$S_i$ , Гц·с		$S_{B.O.}$ , Гц·с	
		$tga$	$R^2$	$tga$	$R^2$	$Tga$	$R^2$
Фенол	ТОФО	527,8	0,85	28591	0,74	70684	0,89
Ацетон	ПЭГФ	2,48	0,99	217,3	0,98	950,2	0,98
Бензол	ПФЭ	0,613	0,99	209,4	0,99	680	0,99
Толуол		9,3	0,98	1062,5	0,97	2660,4	0,97
Этилацетат		3,37	0,99	380,2	0,99	1317,1	0,99
Хлороформ		4,3	0,97	342,2	0,98	1579,5	0,98

Для всех изученных соединений установлена различная чувствительность градуировочных зависимостей для всех возможных количеств аналитических сигналов системы. Для ацетона, бензола, толуола, этилацетата и хлороформа степень корреляции наибольшая и стремится к 1 ( $R^2=0,97-0,99$ ) для всех видов сигнала. Чувствительность детектирования изменяется при применении интегрального показателя ( $S_i$ ), по сравнению с  $\Delta F_{max}$  для фенола – в 54 раза, для ацетона и хлороформа – примерно в 80 раз, для толуола и этилацетата – в 110 раз, для бензола – в 350 раз. Такое различие объясняется особенностями кинетики сорбционно-десорбционных процессов на соответствующих пленках. Чем больше различается  $a$ , тем больше сродство к пленке аналита и шире пик на хроночастотограмме. При переходе к суммарной количественной характеристике всего массива сенсоров  $\Sigma S_{B.O.}$  чувствительность также растет, но менее значительно, и не пропорционально переходу  $\Delta F_{max} - S_i$ : для фенола и толуола – в 2,5 раза; ацетона и хлороформа – в 4,5 раз; бензола и этилацетата – в 3,3 раза. Это говорит о том, что оставшиеся в массиве

сенсоры в большей степени реагируют на пара ацетона и хлороформа и в меньшей – на пары фенола и толуола.

Учитывая значения  $R^2$  для всех градуировочных зависимостей и для разработки универсального алгоритма количественного анализа по откликам выбранного массива, будем считать наиболее предпочтительным А.С. =  $\Sigma S_{B.O}$ . По этой характеристике достигается наибольшая чувствительность микро-взвешивания всех аналитов в смеси и более низкие пределы определения. Однако, для селективного детектирования отдельных аналитов, следует фиксировать  $S_i$  для наиболее селективным к ним сенсорам: фенол – ТОФО; ацетон – ПЭГФ; бензол/толуол, этилацетат, хлороформ – ПФЭ.

### 3.1.2 Оценка стабильности базовой линии

Дополнительно оценили стабильность базовой линии после многократной сорбции–десорбции аналитов (рис. 3.5).

Для наиболее активной из сравниваемых – пленки полидиэтиленгликольсукцината – наблюдается отрицательное смещений базовой линии при сорбции, что можно объяснить частичным “уносом” покрытия. После 20–40 актов взаимодействия наибольшее изменение базовой частоты составляет 60–100 Гц, что соответствует уменьшению массы пленки на 0,1–0,2 мкг за счет конкурентного замещения в пленке и ее порах остаточного растворителя или воды. Это предположение оправдано тем, что восстановление исходной массы пленки происходит в течение 1–2 сут пассивного выдерживания сенсора в ячейке детектирования. Изменение частоты колебания пьезосенсора с пленкой ПДЭГС при активной (А) и пассивной (П) эксплуатации составляет ( $\Delta F \pm 5$ , Гц):

участок I:	– 48 (А)	+ 50 (П)
участок II:	– 96 (А)	+ 103 (П)
участок III:	– 73 (А)	+ 46 (П)

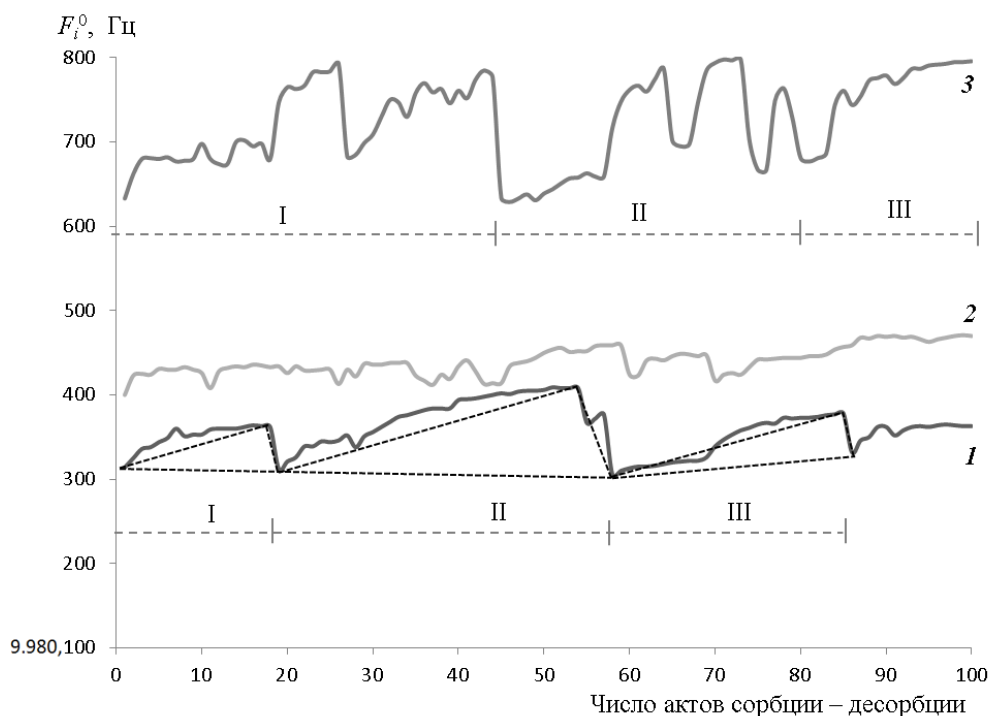


Рис. 3.5. Дрейф базовой линии сенсоров ( $F_i^0$ , Гц) с пленкой ПДЭГС (1), ПК (2) и ПК с  $\text{FeCl}_3$  (3) в течение 100 взаимодействий (общее время эксплуатации – 1 мес). I, II, III – участки наибольшего смещения базовой линии сенсоров с пленками ПДЭГС и ПК с  $\text{FeCl}_3$  при нагрузке

В то же время для неполярного покрытия (пчелиный клей) таких ощутимых колебаний массы пленки не установлено (рис. 3.5, кривая 2). После 100 актов сорбции–десорбции максимальный дрейф базовой линии составляет ~100 Гц или 0.01% от исходного состояния сенсора с пленкой ПДЭГС и 50 Гц или 0.001% для пьезосенсора с пленкой пчелиного клея, что можно считать допустимым.

Введение активного модификатора – хлорида железа (III) – в инертную пленку существенно увеличивает ее сорбционную активность (до 1.5–5 раз), но приводит, однако, к ухудшению стабильности базовой линии сенсора и росту уровня шумов в системе. Отрицательный дрейф базовой линии связан с обратимой сорбцией растворителей – ацетона и этилацетата (участки I, II) и необратимого уноса пленки при сорбции толуола (участок III). При сорбции ацетона и этилацетата, как и в случае пленки полидиэтиленгликоль сукцината, происходит восстановление исходной массы пленки. Общий дрейф базовой линии сенсора с этим сорбентом, селективного к фенолу и аренам, также не превышает 100 Гц (0.01% от исходной массы). Учитывая характер дрейфа

базовой линии сенсора с модифицированной пленкой пчелиного клея при анализе реальных объектов, целесообразно более строго контролировать восстановление исходного сигнала сенсора.

По полученным результатам с учетом стабильности покрытий пьезокварцевых резонаторов выбран массив сенсоров на основе пленок сорбентов, проявляющих наибольшую чувствительность к ацетону, гексану, фенолу, формальдегиду, ненасыщенным углеводородам и минимальную к воде (ПВ, ПК, ПК с  $\text{FeCl}_3$ , ПФЭ, ТОФО, ПЭГСб, ПЭГФ, ПДЭГС (ПЭГС)). Сенсоры с пленкой ТХ-100 и ДЦГ-18К6 удалили из массива в связи с высокой сорбционной активностью сорбентов к выбранным тест-веществам и, как следствие, большим дрейфом базовых линий в массиве.

Строго говоря, порядок расположения сенсоров в массиве не имеет большого значения, так как сигналы каждого сенсора регистрируются независимо друг от друга. Однако, для удобства восприятия информации по форме «визуального отпечатка» и, учитывая их формирование по откликам, располагали сенсоры по мере увеличения важнейших параметров: сенсор с минимальной сорбционной емкостью и селективностью помещали в 1-ю ячейку, сенсор высокоселективный, кинетика сорбции на котором имеет характерные особенности для наиболее опасных соединений из выборки на последнем (8 ячейка). Такое расположение является условным, однако, введение новых идентификационных параметров  $m$  и  $\alpha$ , которые непосредственно связаны с геометрией «визуальных отпечатков», предполагает неизменность расположения сенсоров в массиве. Для всех других качественных и количественных параметров порядок их расположения не имеет значения. Итоговое расположение сенсоров в массиве во всех дальнейших исследованиях следующий по номерам каналов:

<b>1.</b>	<b>2.</b>	<b>3.</b>	<b>4.</b>	<b>5.</b>	<b>6.</b>	<b>7.</b>	<b>8.</b>
ПВ	ПК	ПК с $\text{FeCl}_3$	ПЭГСб	ПЭГФ	ПДЭГС (ПЭГС)	ПФЭ	ТОФО

По результатам исследования методологию подбора измерительных элементов в массиве можно представить в виде схемы (рис. 3.6):



Рис.3.6. Алгоритм оптимизации состава массива сенсоров для детектирования основных легколетучих соединений, выделяемых полимерными материалами

Ранее установлено, что выходные кривые сорбции, как наиболее информативный отклик пьезосенсоров для отдельных пленок и паров, могут существенно изменяться при изменении концентраций аналитов [32, 162]. Поэтому оценивать пригодность выбранного массива сенсоров для решения поставленных аналитических задач с возможностью качественного и количественного анализа проводили по модельным газовым средам и растворам аналитов при содержании их на уровне микроконцентраций.

### 3.2 Обоснование возможностей качественного и количественного анализа микропримесей

Одной из важных аналитических задач является идентификация конкретных соединений в сложных по составу смесях. Многие задачи детектирования отдельных компонентов смеси связаны с их пределами обнаружения по методике, для обеспечения которых необходимы дополнительные процедуры подготовки проб, например, выделение, концентрирование и др. В при-

борах типа «электронный нос», как правило, используют массив неселективных сенсоров с перекрестной чувствительностью к соединениям, который позволяет в большей степени оценить идентичность или степень схожести проб смесей веществ друг другу, поэтому идентифицировать соединения при помощи таких систем достаточно сложно, необходимо использование специальных программ, например, по распознаванию образов [185, 186]. Однако при определенных условиях возможно идентифицировать соединения, с заданным уровнем надежности, используя простые расчетные параметры массива сенсоров [158].

### 3.2.1 Алгоритм выбора параметров массива сенсоров для идентификации индивидуальных соединений

Выбор параметров, адекватно отражающих состав реальных объектов, является важной задачей и может быть осуществлен несколькими методами [187-190]. Ранее было показано, что предварительное использование метода главных компонент (МГК) для обработки данных массивов сенсоров позволяет получать одинаковые результаты вне зависимости от алгоритма поиска оптимальных параметров [191]. Поэтому для надежной идентификации паров веществ, выделяющихся из полимерных или полимерсодержащих материалов и изделий применили наиболее оптимальный, достаточно быстрый алгоритм выбора параметров, заключающийся в поэтапном выполнении операций:

1. Расчет всех возможных параметров на основе выходных данных массива сенсоров.
2. Выбор идентификационных параметров по основным критериям (п. 3.2.2).
3. Проверка полученной матрицы идентификационных параметров на нормальное распределение.
4. МГК-моделирование нормально распределенных идентификационных параметров, определение вклада каждого параметра в главные компоненты.

Определение значимости идентификационных параметров проводили по данным различных массивов сенсоров для модельных смесей паров при их содержании на уровне микроконцентраций [188, 189, 191]. Из рассчитанных параметров для смесей были выбраны идентификационные, определенные ранее для индивидуальных соединений. Проводили МГК-моделирование полученной матрицы параметров для ортогонализации данных и увеличения независимости переменных. Значимость параметров определяли с помощью регрессии на главные компоненты с восходящим алгоритмом поиска на основе сумм квадратов ошибок [191]:

1. Расчет нулевого коэффициента регрессии для главных компонент.
2. Ранжирование главных компонент в соответствии с их корреляцией с прогнозируемыми переменными (состав модельных смесей).
3. Выбор главной компоненты, наиболее сильно коррелирующей с прогнозируемыми переменными и расчет регрессионного уравнения.
4. Расчет  $F$ -критерия по формуле:

$$F_i = \frac{(SSE_{i-1} - SSE_i) \times (n - k - 1)}{SSE_i \times k}, \quad (1)$$

где  $SSE_{i-1}$  и  $SSE_i$  – сумма квадратов ошибок до и после добавления  $i$ -той ГК,  $n$  – число повторений сорбции модельных смесей,  $k$  – число главных компонент, используемых для построения регрессии.

5. Рассчитанный  $F$ -критерий сравнивали с критическим значением  $F_{k, n-k-1, 1-\alpha}$ . Если рассчитанный  $F$ -критерий больше критического значения, то  $i$ -тая ГК значимая, если меньше – ее исключали из регрессии.
6. Добавляли в регрессию новую ГК, следующую за  $i$ -той в ряду ранжирования по корреляции с прогнозируемыми переменными.
7. Повторяли пункты 4-6 до тех пор, пока все главные компоненты не были использованы в регрессии.
8. Определяли информативные идентификационные параметры по нагрузкам для значимых главных компонент.



9. Проверка выбранных идентификационных параметров при анализе модельных смесей, как проекционным методом, так и путем простого сравнения значений параметров  $A_{ij}$ ,  $Y_{120/5}$ ,  $m_{ijn}$  и  $\alpha_{ijn}$  с идентификационными для веществ.

Данный алгоритм применили для нахождения информативных идентификационных параметров массива сенсоров и распознавания веществ, выделяемых полимерными или полимерсодержащими материалами.

### 3.2.2 Основные критерии выбора идентификационных параметров

Для применения параметров эффективности сорбции  $A_{ij}$  и кинетических коэффициентов сорбции  $Y_i$  в качестве идентификационных необходимо выполнение нескольких условий.

1. В области содержаний компонента, обеспечивающих линейность отклика и постоянство чувствительности микровзвешивания, должны обеспечиваться постоянство параметров  $A_{ij}$  и отсутствие зависимости от концентрации. Поэтому необходимо рассчитывать идентификационные параметры отдельно для насыщенных и разбавленных паров.

2. Для идентификации какого-либо вещества в смеси необходим как минимум один параметр  $A_{ij}$  или  $Y_i$ . Значения параметров  $A_{ij}$  и  $Y_i$  для каждого соединения определяются в предварительном эксперименте, а при соблюдении постоянства условий эксперимента выбираются из базы данных программного обеспечения прибора типа «электронный нос».

3. Для идентификации веществ в смеси по  $A_{ij}$  и  $Y_i$  допускается различное значение критериев совпадения ( $d$ ) при однородности дисперсии из-за разного сорбционного сродства сорбентов к анализам, определяющего величину дисперсии в системе сорбат-сорбент.

Как для любого идентификационного признака для параметров  $A_{ij}$  и  $Y_i$  необходимо оценить характеристичность  $G$ , наличие сигнала присутствия  $S$  и критерии совпадения  $d$ .

При выборе идентификационных параметров из набора всех возможных  $A_{ij}$  и  $Y_i$  для массива сенсоров необходимо чтобы для веществ они имели минимальное или максимальное значение, а разность между ближайшими значениями конкретного параметра  $A_{ij}$  или  $Y_i$  для различных веществ не должна быть меньше  $3\sigma$ .

Характеристичность  $G$  параметров  $A_{ij}$  и  $Y_i$  при использовании их в качестве идентификационных принимается равной  $1/k$ , где  $k$  – число легколетучих соединений с близкими сорбционными свойствами, т.к. считаем, что строго определенное значение параметра  $A_{ij}$  и  $Y_i$  (максимальное или минимальное) в пределах погрешности измерения соответствует только одному соединению или близким по природе веществам из-за сравнимого по значению сорбционного сродства в системе.

Многочисленными исследованиями по сорбции органических легколетучих соединений методом пьезокварцевого микровзвешивания [154] установлено, что близкое сорбционное сродство и особенности кинетики сорбции относительно селективные покрытия проявляют не более чем к двум гомологам и изомерам в рядах различных органических соединений (кетоны, спирты, кислоты, эфиры, амины, фенолы), при этом в изоэологических рядах число соединений с приблизительно одинаковыми сорбционными свойствами в этих системах также не превышает двух. Таким образом, характеристичность параметров  $A_{ij}$  и  $Y_i$  составляет  $1/4$  (0.25). Число параметров при решении идентификационных задач выбирается так, чтобы приведенное значение сигнала присутствия  $S$  стремилось к максимуму. Отсюда следует, что для одного вещества по результатам исследования на рассматриваемом массиве 8-ми сенсоров максимально возможным является 4 параметра  $A_{ij}$  или  $Y_i$  ( $4 \cdot 0.25 = 1$ ). Число возможных параметров для  $Y_i$  равно числу  $n$  сенсоров в массиве, для  $A_{ij}$  ( $N_A$ ) число параметров для любого массива может быть рассчитано по формуле

$$N_A = (n - 1) \cdot n / 2.$$

Оптимальные значения критерия  $d$  принимали равными  $3\sigma$ , так как, если в качестве поискового признака используется только один параметр  $A_{ij}$  или  $Y_i$ , то идентификация веществ при уменьшении критерия  $d$  принципиально не надежна [192]. Необходимо подчеркнуть, что при идентификации одного и того же компонента в разных пробах значение критерия  $d$  может меняться, поскольку сопутствующие компоненты могут влиять на механизм сорбции, взаимодействовать с определяемым веществом в газовой фазе и изменять его сорбционные свойства, поэтому рассчитанные значения критериев  $d$  для определяемых веществ, применимы только к несложным смесям. Численные значения критерия зависят от природы компонента, состава пробы, условий измерения. Снижение точности измерений при прочих равных условиях увеличивает погрешность идентификации при рассчитанных значениях  $d$ .

### 3.2.3 Возможность идентификация тест-веществ высоких концентраций

Предварительно возможность проведения качественного анализа оценивали по парам тест-веществ высоких концентраций, что соответствует концентрации в ячейке детектирования  $1/60$  от насыщенных при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  паров (экстремальная нагрузка).

Информацию о качественном составе смеси в основном несет форма «визуального отпечатка», или определенный набор сигналов массива сенсоров. Для одного вещества при различных концентрациях «визуальные отпечатки» максимумов отличаются только значениями аналитических сигналов пьезосенсоров, при этом их форма не изменяется, если существенно не изменяется чувствительность микровзвешивания отдельных сенсоров. Изменение формы «визуальных отпечатков» максимумов указывает на наличие нового вещества или резкого изменения концентрации одного компонента в смеси, однако идентифицировать его бывает сложно из-за перекрестной чувствительности пьезосенсоров. Более информативным является кинетический «ви-

зуальный отпечаток», который отражает особенности кинетики сорбции веществ на пленке модификатора [158]. На выбранном массиве были получены «визуальные отпечатки» максимальных сигналов сенсоров (рис. 3.7).

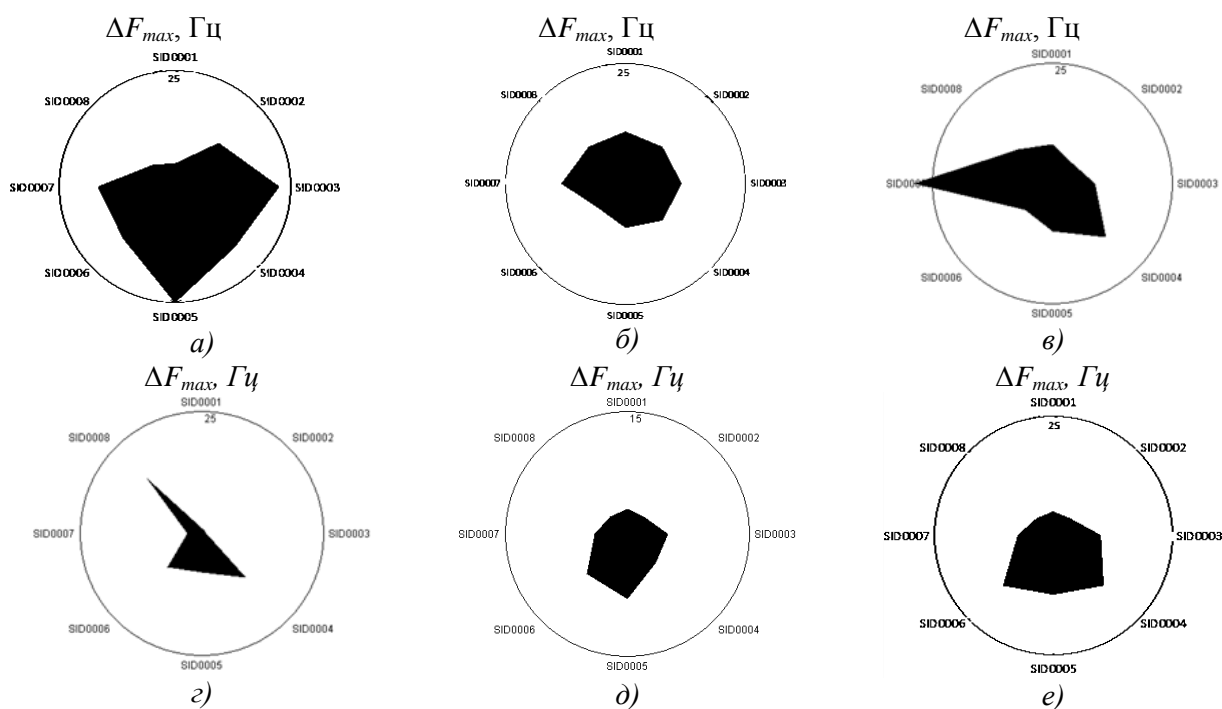


Рис. 3.7. «Визуальные отпечатки» максимальных сигналов пьезосенсоров ( $\Delta F_{\text{макс}}, \text{Гц}$ ) в парах ацетона (а), гексана (б), толуола (в), фенола (г), смеси толуола (д), ацетона (е) с фенолом. По круговой оси указаны номера сенсоров в массиве

Как видно из рис. 3.7, по их форме возможна идентификация индивидуальных веществ-маркеров, однако для смесей паров особенности их формы не сохраняются.

Для идентификации компонентов в смесях использовали параметр эффективности сорбции  $A_{ij}$  [158], наиболее близкий по сути к критерию селективности и зависящий от природы сорбционной системы, способа формирования пленки, ее массы и собственных параметров пьезокварцевых резонаторов (табл. 3.7). За идентификационные принимали параметры, принимающие минимаксные значения для индивидуальных соединений из всей выборки, а также которые отличаются для разных соединений как минимум на  $\pm 0,6$  ед.

Таблица 3.7

Параметры эффективности сорбции для тест-веществ  
высокой концентрации

Тест – вещества	$A_{ij} \pm 0,2$								
	ПФЭ/ ТОФО	ПК/ ПФЭ	ПК с Fe/ПФЭ	ПЭГСб/ ПФЭ	ПЭГФ/ ПФЭ	ПЭГФ/ ТОФО	ПЭГС/ ПФЭ	ПЭГС/ ТОФО	ПЭГСб/ ТОФО
Вода	0,3	<b>5,0</b>	<b>7,0</b>	<b>8,0</b>	<b>10,0</b>	2,5	<b>17,0</b>	4,3	2,0
Пропанол-1	0,3	3,0	3,3	5,3	4,0	1,1	5,7	1,6	1,5
Пропанол- 2	0,4	3,0	4,0	5,3	4,0	1,5	6,0	2,3	2,0
Бутанол-1	0,3	2,3	3,0	4,5	2,8	0,9	4,3	1,4	1,5
Бутанол-2	0,4	1,4	2,2	3,8	2,4	1,0	4,6	1,5	1,6
Ацетон	<b>3,7</b>	1,1	1,1	1,8	1,0	<b>3,5</b>	1,4	<b>4,8</b>	<b>6,7</b>
Ацеталь- дегид	<b>1,5</b>	1,3	1,6	2,3	2,0	3,0	2,4	3,6	<b>3,4</b>
Бензол	<b>3,0</b>	<b>0,4</b>	<b>0,6</b>	<b>0,9</b>	<b>0,5</b>	1,6	<b>0,7</b>	2,1	2,7
Толуол	<b>2,4</b>	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	1,6	<b>0,9</b>	2,1	2,0
Фенол	<b>0,04</b>	2,3	2,0	4,7	2,2	<b>0,08</b>	3,5	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>

\*Выделены значимые параметры.

Учитывая критерии выбора идентификационных параметров, установлено, что раздельное определение толуола и бензола не возможно, что связано с высокой степенью идентичности данных соединений. Идентификационными параметрами для этих соединений, при содержании их более 50 ПДК<sub>с.с.</sub>, являются  $A(\text{ПФЭ/ТОФО})$ ,  $A(\text{ПК/ПФЭ})$ ,  $A(\text{ПК с FeCl}_3)$ ,  $A(\text{ПЭГСб/ПФЭ})$ ,  $A(\text{ПЭГФ/ПФЭ})$  и  $A(\text{ПЭГС/ПФЭ})$ . Ранее оценен полезный вклад в аналитический сигнал массива при сорбции паров бензола и толуола сенсора с пленкой ПФЭ, что согласуется с результатами полученными для идентификационных параметров.

Надежно определить присутствие паров ацетона и ацетальдегида на уровне от 20-30 ПДК<sub>с.с.</sub> возможно по параметрам  $A(\text{ПФЭ/ТОФО})$  и  $A(\text{ПЭГСб/ТОФО})$ , дополнительно для ацетона идентификационными являются параметры  $A(\text{ПЭГФ/ТОФО})$  и  $A(\text{ПЭГС/ТОФО})$ . Идентификационные параметры для ацетона принимают значения больше 3, тогда как аналогич-

ные параметры, которые являются идентификационными и для фенола тоже, имеют значения меньше 1.

### 3.2.4 Оценка возможности детектирования паров тест-веществ малых концентраций

На следующем этапе исследования проводили сорбцию разбавленных паров выбранных тест-веществ в пределах концентраций до 10 ПДК<sub>с.с.</sub>. По результатам сорбции рассчитали коэффициенты селективности ( $S_{селек.}$ ) пленок (табл. 3.8) и параметры эффективности сорбции, аналогично расчетам для концентрированных паров. Данные параметры позволят оценить зависимости данных параметров от концентраций и возможности детектирования паров веществ малых концентраций на данном массиве, а следовательно, правильность его выбора.

Ранее было установлено, что пленки проявляют селективность к определенным веществам на фоне толуола, если коэффициенты селективности сорбента к парам аналитов на порядок отличается от 1,0.

Таблица 3.8

Коэффициенты селективности ( $S_{селек.}$ ) пленок на электродах ПКР в массиве к парам тест-веществ малых концентраций, стандарт – толуол.

Тест-вещества	ПВ	ПК	ПК с Fe	ПЭГСб	ПЭГФ	ПДЭГС	ПФЭ	ТОФО
Толуол	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Вода	0,2	0,5	0,5	0,6	1,2	1,0	<b>0,04*</b>	0,4
Пропанол-1	0,5	1,0	1,0	1,3	1,7	1,2	0,3	1,1
Пропанол-2	0,5	0,9	0,9	1,2	1,2	1,1	0,2	1,3
Бутанол-1	0,5	0,9	0,9	1,2	1,2	1,2	0,2	1,1
Бутанол-2	0,5	0,8	0,8	1,0	1,2	1,0	0,2	1,3
Ацетон	0,6	1,6	1,3	1,2	1,5	1,2	0,8	0,6
Ацетальдегид	0,6	1,4	1,2	1,6	1,8	1,6	0,6	0,7
Бензол	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,0	1,2	1,1
Стирол	0,5	0,9	0,8	0,8	1,3	1,2	0,5	0,6
Фенол	0,4	0,7	0,6	0,8	0,9	0,9	<b>0,1</b>	2,3

\* – выделены коэффициенты для систем, позволяющих селективно определять аналиты.

При сорбции разбавленных паров тест-веществ по величинам  $S_{селек.}$  выбранные пьезосенсоры характеризуются низкой чувствительностью и малоотличимыми значениями коэффициентов селективности ко всем изученным аналитам и для них величины коэффициентов селективности к изученным

ЛЛС близки между собой. Это может затруднить их определение. Для проверки возможности детектирования тест-веществ низких концентраций рассчитали параметры эффективности сорбции (табл. 3.9).

Установлено, что идентификационные параметры и их значения для бензола и толуола не зависят от их содержания, тогда как для фенола значения идентификационных параметров эффективности сорбции значительно ниже относительно значений параметров для концентрированных паров.

Также идентификационным параметром для ацетона на уровне 10 ПДК<sub>с.с.</sub> является параметр  $A_{(ПЭГСб/ТОФО)}$ , для стирола –  $A_{(ПЭГФ/ТОФО)}$ .

Таблица 3.9

Параметры эффективности сорбции для тест-веществ  
малых концентраций

Тест – вещества	$A_{ij} \pm 0,2$								
	ПФЭ/ ТОФО	ПК/ ПФЭ	ПК с Fe/ПФЭ	ПЭГСб/ ПФЭ	ПЭГФ/ ПФЭ	ПЭГФ/ ТОФО	ПЭГС/ ПФЭ	ПЭГС/ ТОФО	ПЭГСб/ ТОФО
Вода	0,2	<b>9,0</b>	<b>10,0</b>	<b>13,0</b>	<b>21,0</b>	<b>3,5</b>	<b>23,0</b>	3,8	2,2
Пропанол-1	0,4	2,3	3,3	4,5	4,8	1,8	4,7	1,8	1,7
Пропанол-2	0,3	2,6	3,6	5,2	4,2	1,3	5,4	1,7	1,6
Бутанол-1	0,3	2,4	3,6	5,0	4,2	1,2	5,2	1,4	1,4
Бутанол-2	0,3	2,2	3,0	4,4	4,0	1,1	4,8	1,3	1,2
Ацетон	2,0	1,3	1,4	1,4	1,4	2,9	1,5	3,0	<b>2,9</b>
Бензол	1,8	<b>0,6</b>	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>	<b>0,7</b>	1,3	<b>0,8</b>	1,5	1,6
Толуол	1,7	<b>0,6</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	<b>0,7</b>	1,2	<b>1,0</b>	1,6	1,5
Стирол	1,3	1,1	1,3	1,4	1,8	<b>2,4</b>	2,4	3,2	1,9
Фенол	0,1	3,3	3,7	5,7	5,0	<b>0,5</b>	6,7	<b>0,6</b>	<b>0,5</b>

\*Выделены значимые параметры.

Далее в идентичных условиях детектировали смеси при различном содержании наиболее сильно мешающих друг другу аналитов. По результатам детектирования индивидуальных соединений с учетом содержания компонентов в смесях, постулируя аддитивность сорбции, рассчитывали значения  $A_{ij}^{теор}$  – условные прогнозирующие параметры (табл. 3.10). И далее по результатам детектирования смесей рассчитывали реальные идентификационные

параметры  $A_{ij}^{\text{практ}}$ , приведенные в табл. 3.10. Однако выбранные идентификационные параметры оказались ограничено информативны и не позволяют идентифицировать в смеси пары толуола и фенола разной концентрации. Кроме того, практически для всех смесей с фенолом  $A_{ij}^{\text{теор}}$  и  $A_{ij}^{\text{практ}}$  существенно различаются, по-видимому, вследствие неаддитивной сорбции, что затрудняет детектирование его паров в смеси по выбранным ранее параметрам. Однако по параметру  $A(\text{ПЭГСб/ТОФО})$ , который выбран в качестве идентификационного, практически во всех изученных смесях можно надежно идентифицировать ацетон.

Таблица 3. 10

Практически полученные ( $A_{ij}^{\text{практ}} \pm 0.2$ ) и теоретически рассчитанные ( $A_{ij}^{\text{теор}}$ ) параметры эффективности сорбции для смесей тест-веществ

Покрывтия сенсоров	ПЭГСб/ТОФО		ПК с Fe/ПФЭ		ПЭГСб/ПФЭ		ПЭГФ/ПФЭ	
	$A_{ij}^{\text{практ}}$	$A_{ij}^{\text{теор}}$	$A_{ij}^{\text{практ}}$	$A_{ij}^{\text{теор}}$	$A_{ij}^{\text{практ}}$	$A_{ij}^{\text{теор}}$	$A_{ij}^{\text{практ}}$	$A_{ij}^{\text{теор}}$
Анализируемые смеси (мг/м <sup>3</sup> )								
Смесь толуола с ацетоном (0.16 : 1.74)	2,2	2,8	0,5	1,4	<b>1,4</b>	<b>1,4</b>	1,8	1,4
Смесь фенола с ацетоном (0.019 : 9.6)	1,5	2,9	1,0	1,4	<b>1,5</b>	<b>1,4</b>	2,5	1,4
Смесь фенола с толуолом (0.021 : 0.16)	2,5	1,4	<b>1,0</b>	<b>1,1</b>	<b>1,7</b>	<b>1,5</b>	2,7	1,2
Смесь фенола с ацетоном (0.038 : 1,74)	3,0	1,5	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>	2,0	1,0	<b>1,7</b>	<b>1,5</b>
Смесь фенола, ацетона, толуола (0.041 : 1.74 : 0.22)	<b>2,5</b>	<b>2,7</b>	0,7	1,4	<b>1,7</b>	<b>1,4</b>	2,3	1,4

\*Выделены параметры, расчетные и практические значения которых совпадают для анализируемых смесей.

Сравнивая значения параметров эффективности сорбции для тест-веществ различных концентраций, установлено, что вне зависимости от концентрации вещества на данном массиве возможна его идентификация, однако определение их в смеси по этому параметру практически не возможно. Ранее



было установлено (п. 3.2.3), что по форме «визуального отпечатка» максимальных сигналов сенсоров идентификации аналитов в смеси также затруднена.

Поэтому для надежной идентификации паров легколетучих органических соединений и принятия решения о присутствии указанных веществ малых концентраций дополнительно изучены особенности полного выходного сигнала пьезосенсора – хроночастотограммы и кинетические «визуальные отпечатки» сигналов (рис. 3.8), которые являются наиболее информативными и лучше отражают качественный состав смесей. Так, для всей выборки тест-веществ наиболее индивидуальным является кинетический «визуальный отпечаток» сигналов сенсоров для фенола и, что важно, особенности раскручивающейся формы «визуального отпечатка» сохраняются при его сорбции из смесей, в отличие от «визуальных отпечатков» максимумов (рис. 3.8-а).

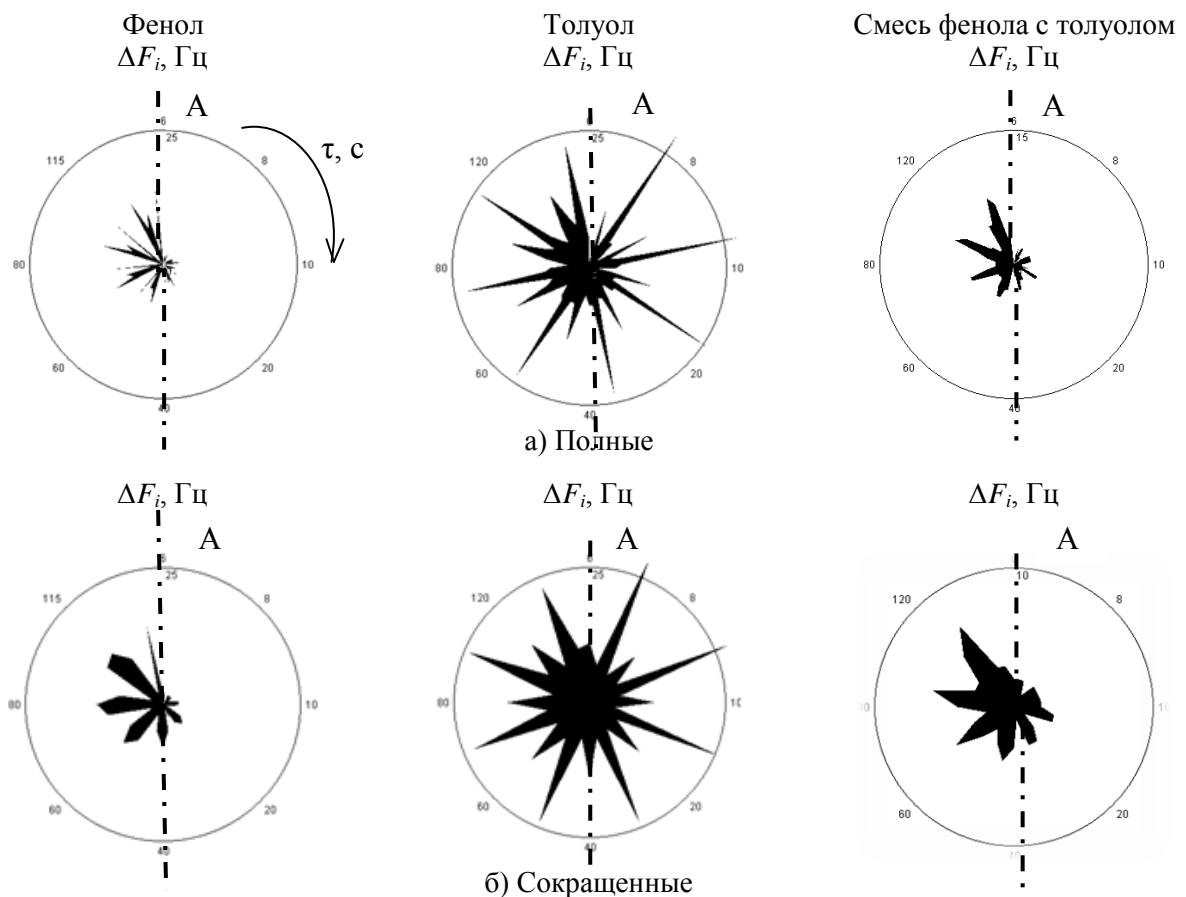


Рис. 3.8. Кинетические «визуальные отпечатки» сигналов пьезосенсоров в парах фенола и толуола и их смеси.

На выбранном массиве пьезосенсоров по полученной аналитической информации обрабатывали алгоритм регистрации откликов для обеспечения наибольшего различия «визуальных отпечатков». Матрица всех откликов из-

мерительных элементов состояла из 960 чисел. Для устранения избыточности и сжатия исходной матрицы выбирали наиболее информативные отклики пьезосенсоров с учетом кинетики сорбции паров индивидуальных веществ и их смесей для формирования сокращенного кинетического «визуального отпечатка», который применяли для идентификации легколетучих органических соединений (рис. 3.8-б).

Для удобства интерпретации вида полных и сокращённых кинетических «визуальных отпечатков» откликов пьезосенсоров, как отображения исходной и наиболее полной аналитической информации «пьезоэлектронного носа», предложен кинетический коэффициент  $Y_i$  [124, 145]. Коэффициент  $Y_i$  характеризует кинетику сорбции веществ-маркеров на выбранных покрытиях и отражает особенности взаимодействий в системе сорбат–сорбент, определяемые энергией связей между молекулами «сорбат–сорбтив» ( $E_{s-sv}$ ) и «сорбтив–сорбтив» ( $E_{sv-sv}$ ) [184]. Величину  $Y_i$  предложено рассчитывать как отношение сигналов пьезосенсора в конечный (через 120 с) и начальный (через 5 с) моменты измерения:

$$Y_{120/5} = \Delta F_{120} / \Delta F_5,$$

где  $\Delta F_5$  и  $\Delta F_{120}$  – изменение частоты колебаний пьезосенсора при сорбции вещества на 5 и 120 с соответственно, Гц.

Установлено, что при сорбции паров фенола для наиболее информативных пьезосенсоров  $Y_{120/5} > 2.0$ , что связано с накопительной сорбцией в пленку сорбента (табл. 3.9). Такая сорбция отражается в раскручивающейся форме геометрической фигуры кинетического и сокращенного кинетического «визуальных отпечатков», а для толуола  $Y_{120/5}$  близок к 1 – симметричная форма фигуры кинетического и сокращенного «визуального отпечатка» относительно оси А (рис. 3.8 - а, б). Если  $Y_{120/5} < 1$ , то  $E_{s-sv} < E_{sv-sv}$ ; если  $Y_{120/5} > 1$ , то  $E_{s-sv} > E_{sv-sv}$ ; если  $Y_{120/5} \approx 1$ , то  $E_{s-sv} \approx E_{sv-sv}$  [193].

Кинетический коэффициент сорбции  $Y_{120/5}$  рассчитан также для модельных смесей. Считали, что вещество идентифицируется в смеси, если зна-

чение  $Y_{120/5}$  для наиболее информативных пьезосенсоров совпадает с таковым для индивидуального вещества в пределах критерия совпадения:

$$d = 3s,$$

где  $s$  – среднеквадратическое отклонение.

Возможность идентификации фенола оценивали на примере смесей его с ацетоном и толуолом (табл. 3.11). В смеси с ацетоном возможно определение фенола по  $Y_{120/5} = 2,4 \pm 0,2$  (для сенсора с полиэтиленгликоль себацинатом более чем при 500-кратном избытке ацетона). При этом определению фенола не мешает 10-кратный избыток толуола (табл. 3.11). Видно, что параметр  $Y_{120/5}$  является более информативным для решения задач идентификации.

Так как параметр  $Y_{120/5}$  рассчитывали по хроночастотограмме, то надежность его определения зависит от воспроизводимости выходных кривых сенсоров. Многочисленными экспериментами установлено, что все используемые сорбенты сорбируют аналиты обратимо и в течение как минимум 100 актов сорбции–десорбции форма выходных кривых пьезосенсоров существенно не изменяется. Изменяются абсолютный отклик сенсора  $\Delta F_{max}$  и интегральная характеристика – площадь под хроночастотограммой каждого сенсора. При этом относительная погрешность измерения этих величин не превышает 10 % для самых активных сенсоров. В связи с этим кинетический коэффициент  $Y_{120/5}$  является более воспроизводимым критерием, по сравнению с другими параметрами пьезокварцевого микровзвешивания.

Дополнительно оценили зависимость кинетического коэффициента сорбции  $Y_{120/5}$  от концентрации паров анализируемых веществ. Так на примере сорбции паров ацетона были построены градуировочные графики для значимых сенсоров в выбранном массиве (рис. 3.9).

Таблица 3.11

Кинетический коэффициент ( $Y_{120/5} \pm 0,2$ ) для некоторых тест-веществ низких концентраций и их смесей ( $n = 4, P = 0,95$ )

Вещества и смеси (мг/м <sup>3</sup> )	Сорбционные покрытия					
	ПЭГСб	ПЭГФ	ПК	ПФЭ	ТОФО	ПК с FeCl <sub>3</sub>
Бензол	1,0	1,7	2,1	0,8	0,9	1,7
Толуол	1,3	1,9	2,7	0,8	1,1	2,5
Фенол	<b>2,4</b>	2,4	<b>4,5</b>	2,5	<b>5,6</b>	<b>3,7</b>
Ацетон	1,0	2,0	2,7	0,8	0,9	2,3
Ацетальдегид	1,3	2,3	2,5	2,8	1,3	2,5
Спирты	1,2	2,2	3,5	1,1	1,0	3,1
Стирол	1,1	1,8	2,6	0,8	1,0	1,9
Смесь толуола с ацетоном (0.16 : 1.74)	1,3	3,2	<b>3,0</b>	1,0	1,3	<b>1,8</b>
Смесь фенола с ацетоном (0.019 : 9.6)	<b>3,0</b>	4,8	1,0	2,0	2,2	2,7
Смесь фенола с толуолом (0.021 : 0.16)	<b>2,3</b>	3,4	2,0	1,8	1,4	2,8
Смесь фенола с ацетоном (0.038 : 1.74)	<b>2,0</b>	5,0	1,8	1,4	2,3	2,7
Смесь фенола, ацетон, толуола (0.041: 1.74 : 0.22)	1,3	3,1	2,0	1,4	1,4	2,3

Установлено, что в зоне низких концентраций (меньше 9,0 мг/м<sup>3</sup>) значения  $Y_{120/5}$  различны практически для всех сенсоров, что может быть связано с низкой энергией связи молекул разбавленных паров аналита в системе «сорбат–сорбтив» ( $E_{s-sv}$ ) и «сорбтив–сорбтив» ( $E_{sv-sv}$ ) и мешающим влиянием компонентов воздуха. Даная зависимость прослеживается для всех из рассмотренных тест-веществ, следовательно, для идентификации низких концентраций паров данный параметр не надежен и не является одномерным.

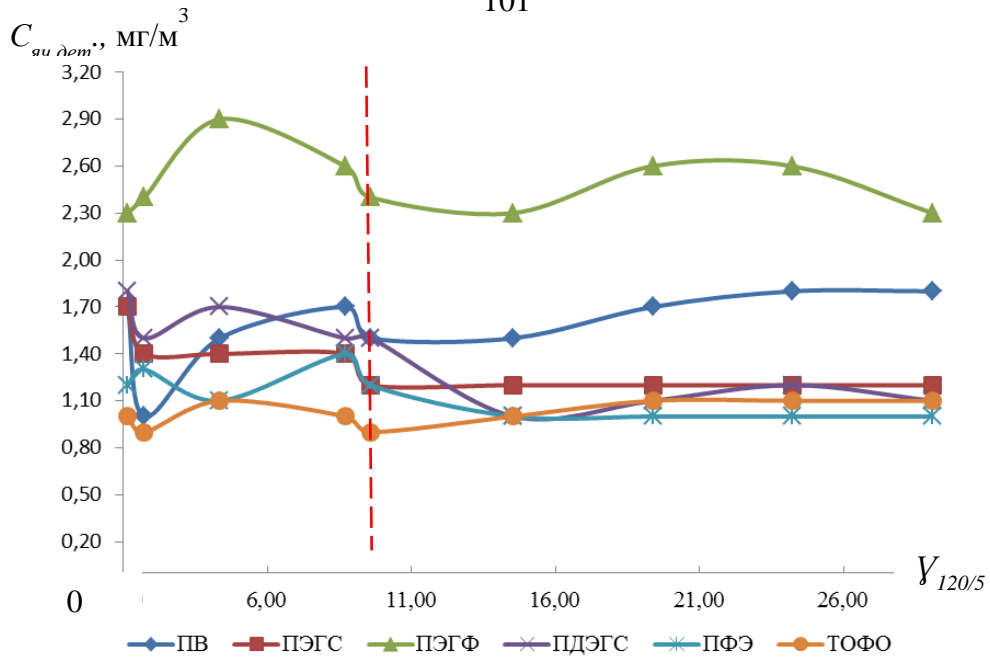


Рис. 3.9. Графики зависимости кинетического коэффициента сорбции  $Y_{120/5}$  сенсоров от концентрации паров ацетона

Для концентрированных паров тест-веществ значения кинетического коэффициента сорбции различны в пределах допустимой погрешности ( $\pm 0,2$ ).

Для надежной идентификации тест-веществ дополнительно с помощью программы «Little Birds» рассчитывали геометрические параметры фрагментов фигуры «визуальных отпечатков» максимальных сигналов сенсоров  $m_{ijn}$  и  $\alpha_{ijn}$ , отражающие особенности взаимодействия газов и паров с тремя различными пленками сорбентов одновременно, что позволяет, в зависимости от природы пленок, использовать их как более специфические интегральные характеристики взаимодействия, выраженные в числовой форме (табл. 3.12) [163].

С помощью выбранных параметров возможно надежно идентифицировать пары ацетона и фенола. Возможность идентификации паров тест-веществ оценивали на примере модельных смесей (табл. 3.13). В смеси с ацетальдегидом возможно определение фенола по  $\alpha_{812} = 4,2 \pm 0,2$  (по сочетанию сигналов сенсоров с пленками ТОФО, ПВ и ПК) более чем при 300-кратном избытке ацетальдегида. Определение ацетона в смеси с бензолом возможно по  $m_{781} = 2,2 \pm 0,1$  (по сочетанию сигналов сенсоров с пленками ПФЭ, ТОФО и ПВ).

Таблица 3.12

Геометрические параметры фрагментов фигуры «визуальных отпечатков» ( $m_{ijn} \pm 0,1$ ) и ( $\alpha_{ijn} \pm 0,2, \text{rad}$ ) для некоторых тест-веществ, их смесей,  $i, j, k$  – нумерация сенсоров в массиве

Вещества и смеси (мг/м <sup>3</sup> )	Геометрические параметры фрагментов фигуры «визуальных отпечатков»							
	$m_{678}$	$\alpha_{678}$	$m_{781}$	$\alpha_{781}$	$m_{812}$	$\alpha_{812}$	$m_{345}$	$\alpha_{345}$
Бензол	0,991	1,523	1,852	2,633	1,000	3,020	1,000	1,594
Толуол	1,045	1,739	1,730	2,640	1,000	2,920	1,068	1,708
Фенол	<b>0,601</b>	<b>4,523</b>	1,022	<b>0,168</b>	<b>3,802</b>	<b>4,240</b>	0,737	1,773
Ацетон	1,442	2,128	<b>2,074</b>	2,740	0,342	3,560	1,000	1,885
Ацетальдегид	2,590	2,689	1,502	2,403	0,446	3,619	0,928	1,566
Стирол	2,612	2,810	1,334	2,239	0,721	3,484	0,811	1,974
Смесь бензола и фенола (0,3 : 0,002)	0,971	1,344	1,940	2,598	1,188	2,934	0,959	2,110
Смесь бензола, ацетальдегида и фенола (0,3:1,6:0,002)	0,927	1,043	1,956	1,231	0,779	3,078	1,000	1,480
Смесь стирола и бензола (0,03:0,3)	1,013	0,735	1,95	1,231	1,174	2,497	1,020	1,903
Смесь ацетона и бензола (0,8:0,1)	0,921	0,776	<b>2,199</b>	1,311	0,595	3,068	0,989	1,478
Смесь стирола и толуола (0,03:0,09)	0,940	1,055	1,864	1,222	1,000	2,788	0,954	2,032
Смесь ацетальдегида и фенола (0,3: 0,002)	1,715	<b>3,316</b>	1,287	0,712	0,943	<b>4,096</b>	0,924	1,946

Таким образом без сложных алгоритмов обработки данных, по сочетанию значений параметров  $A_{ij}$ ,  $Y_{120/5}$ ,  $m_{ijn}$  и  $\alpha_{ijn}$ , возможно получить качественную информацию о составе смеси. То есть, не только максимальные отклики сенсоров ( $\Delta F_{max}$ , Гц), но и рассмотренные параметры должны входить в итоговую матрицу результатов микровзвешивания, так как несут определенную аналитическую информацию.

### 3.2.5 Идентификация соединений по параметру эффективности сорбции с применением РГК

Выбранный массив сенсоров характеризуется максимальным числом идентификационных параметров для детектирования индивидуальных паров

аналитов. Однако, применение параметра эффективности сорбции для идентификации компонентов в смеси ограничено. Потому дополнительно проводили МГК-моделирование полученной матрицы параметров для ортогонализации данных и увеличения независимости переменных. С учетом того, что исследовали пары веществ на уровне микроконцентраций, при создании МГК-модели учитывали также дополнительные идентификационные параметры (табл. 3.13).

Таблица 3.13

Идентификационные параметры ( $A_{ij} \pm 0,2$ ) для тест-веществ на выбранном массиве сенсоров ( $n = 3, P = 0,95$ )

Параметр $A_{ij}$	Сорбаты (С, мг/м <sup>3</sup> )		
	Ацетон (8,9)	Толуол (0,21)	Фенол (0,04)
$A_{23} (\Delta F_{(ПК)}/\Delta F_{(ПКсFeCl3)})$	-	1,5	0,2
$A_{37} (\Delta F_{(ПКсFeCl3)}/\Delta F_{(ПФЭ)})$	-	0,3	1,6
$A_{38} (\Delta F_{(ПКсFeCl3)}/\Delta F_{(ТОФО)})$	-	-	0,8
$A_{48} (\Delta F_{(ПЭГС6)}/\Delta F_{(ТОФО)})$	3,0	-	0,6
$A_{58} (\Delta F_{(ПЭГФ)}/\Delta F_{(ТОФО)})$	4,0	-	-
$A_{67} (\Delta F_{(ПДЭГС)}/\Delta F_{(ПФЭ)})$	-	0,3	2,8
$A_{68} (\Delta F_{(ПДЭГС)}/\Delta F_{(ТОФО)})$	4,0	-	-

Для определения значимости параметров при решении задач идентификации исследовали смеси растворителей различного состава (таблица Приложения 4) с вариацией тест-веществ по концентрации (0,02-0,04 мг/м<sup>3</sup> – для фенола, 0,1-0,3 мг/м<sup>3</sup> – для толуола, 2-10 мг/м<sup>3</sup> – для ацетона). Диапазон концентраций аналитов соответствует пределам обнаружения их на выбранном массиве сенсоров, что соответствует ПДК<sub>с.с.</sub> – для толуола, 10 ПДК<sub>с.с.</sub> – для фенола и ацетона. Данные смеси разбили на 2 выборки – обучающую (№ 5-11) и проверочную (№ 1-4, 12,13).

Параметры, являющиеся идентификационными, для разбавленных в 60 раз относительно насыщения паров растворителей, включили в матрицу данных. Матрицу идентификационных параметров для ортогонализации данных и увеличения независимости параметров обработали методом главных компонент с центрированием и вращением.

Установлено, что оптимальным является использование 6 главных компонент с объясненной дисперсией 98 % (значения нагрузок параметров для ГК таблица 5, Приложение).

Согласно алгоритму по определению значимых идентификационных параметров по полученным значениям счетов для главных компонент построили регрессию на закодированный состав модельных смесей. Для определения значимости главных компонент проранжировали их в соответствии с коэффициентами корреляции (табл. 3.14).

Установлено, что значимость главных компонент для разных веществ различна. Для реализации восходящего алгоритма поиска последовательно в модель включали значения счетов для главных компонент в следующем порядке – 2, 4, 5, 1, 6, 3.

Таблица 3.14

Коэффициенты корреляции  $R^2$  главных компонент с закодированным составом модельных смесей

Вещество-маркер	Номер главной компоненты					
	1	2	3	4	5	6
Толуол	0,06903	0,9458	0,5162	0,0904	0,5399	0,2244
Ацетон	0,5256	0,0543	0,1308	0,8002	0,0082	0,4858
Фенол	0,06903	0,0029	0,0002	0,0052	0,5398	0,0115

Оценку значимости главных компонент проводили по сумме квадратов ошибок (табл. 3.15).

Таблица 3.15

Сумма квадратов ошибок (SSE) модели и рассчитанный критерий Фишера ( $F_{\text{расч.}}$ ) для главных компонент в регрессии на состав модельных смесей

№ ГК	Фенол		Ацетон		Толуол		$F_{\text{крит.}}$
	SSE	$F_{\text{расч.}}$	SSE	$F_{\text{расч.}}$	SSE	$F_{\text{расч.}}$	
2	0,7892	-	0,8501	-	0,3944	-	-
1	0,7636	0,05	0,7214	0,27	0,0323	<b>16,82</b>	10,13
5	0,7611	0,06	0,1225	8,91	0,0259	<b>21,34</b>	5,41
4	0,4926	0,91	0,1224	0,00	0,0176	0,79	4,12
6	0,2008	<b>4,88</b>	0,1216	0,01	0,0153	0,26	4,12
3	0,7554	-0,61	0,1208	0,02	0,0223	-0,37	3,48



Установлено, что значимыми для данных веществ являются 1, 2, 5 и 6 главные компоненты (значения рассчитанных критериев Фишера больше критического выделены жирным, табл. 3.15). По значениям нагрузок для значимых главных компонент выбраны идентификационные параметры, максимально влияющие на модель. Для 1 ГК максимальная нагрузка соответствует параметру  $A_{ij}$  для отношения сенсоров ПЭГФ/ТОФО, для 2 ГК – ПКсFeCl<sub>3</sub>/ТОФО, ПЭГСб/ТОФО, для 5 ГК – ПДЭГС/ТОФО, ПДЭГС/ПФЭ, для 6 ГК – ПК/ПКсFeCl<sub>3</sub>, ПКсFeCl<sub>3</sub>/ПФЭ.

По данным идентификационным параметрам с учетом рассчитанных по обучающей выборке критериев совпадения в смесях из проверочной выборки проводили идентификацию толуола, ацетона и фенола (табл. 3.16).

Таблица 3.16

Рассчитанные значения идентификационных параметров  $A_{ij}$  и критериев  $d$  для модельных смесей из проверочной выборки и некоторых тест-веществ

Номер смеси	$A_{23}^{\max}$	$A_{37}^{\max}$	$A_{38}^{\max}$	$A_{48}^{\max}$	$A_{58}^{\max}$	$A_{67}^{\max}$	$A_{68}^{\max}$
1	1,0	<b>0,4</b>	<b>0,8</b>	0,2	2,4	<b>0,8</b>	1,6
2	0,8	<b>0,4</b>	<b>0,8</b>	<b>0,3</b>	1,8	<b>0,7</b>	1,2
5	0,6	0,9	1,4	0,1	<b>2,8</b>	1,3	2,0
6	<b>0,5*</b>	1,0	1,6	0,2	<b>2,8</b>	1,3	2,0
12	<b>0,5</b>	<b>1,3</b>	2,0	<b>0,6</b>	2,5	<b>2,0</b>	<b>3,0</b>
13	0,7	1,0	1,5	<b>0,5</b>	<b>3,5</b>	<b>2,0</b>	<b>3,0</b>
Толуол	0,8	<b>0,4</b>	1,3	2,3	1,8	<b>0,5</b>	1,5
Хлороформ	0,7	0,6	0,4	1,4	1,1	0,9	0,8
Фенол	<b>0,2</b>	1,6	<b>0,8</b>	<b>0,5</b>	0,3	<b>2,5</b>	0,5
$d$	0,3	0,2	0,3	0,3	1,2	0,8	1,0

\* – жирным выделены значения параметров  $A_{ij}$  для смесей, совпадающие с идентификационными в пределах критерия  $d$ .

Установлено, что по совокупности всех идентификационных параметров фенол правильно обнаружен во всех смесях, ацетон идентифицирован в четырех из шести смесей, толуол обнаружен только в двух смесях из пяти, что свидетельствует о невысокой чувствительности параметров для ацетона и толуола. Однако для тест-веществ не наблюдается ложно положительных результатов, что говорит о специфичности идентификационных параметров, следовательно по их совокупности возможно увеличение чувствительности обнаружения тест-веществ в смесях.

По результатам моделирования для смесей из обучающей выборки установлено, что с применением регрессии на значимые главные компоненты ошибка составляет 20-30 %, что является удовлетворительным для тест-систем, поэтому если прогнозируемое значение  $X$  в пределах отклонения больше 0,70, вещество считали идентифицируемым. Результаты прогнозирования состава для модельных смесей из проверочной выборки представлены в табл. 3.17.

Таблица 3.17

Предсказанные ( $X_{\text{пред.}}$ ) и референтные ( $X_{\text{реф.}}$ ) значения закодированного состава смесей с применением регрессии на значимые главные компоненты

№ смеси	Ацетон			Толуол			Фенол		
	$X_{\text{пред.}}$	$\pm\Delta X$	$X_{\text{реф.}}$	$X_{\text{пред.}}$	$\pm\Delta X$	$X_{\text{реф.}}$	$X_{\text{пред.}}$	$\pm\Delta X$	$X_{\text{реф.}}$
1	<b>1,15</b>	0,26	1	<b>1,40</b>	0,21	1	<b>0,70</b>	0,25	1
2	<b>1,60</b>	0,31	1	<b>1,28</b>	0,30	1	0,36	0,55	1
5	<b>0,72</b>	0,20	1	<b>0,94</b>	0,17	1	<b>0,83</b>	0,18	1
6	<b>0,70</b>	0,21	1	<b>0,86</b>	0,17	1	<b>0,83</b>	0,17	1
12	<b>0,61</b>	0,32	1	0,02	0,27	0	<b>1,24</b>	0,29	1
13	0,36	0,26	1	<b>0,61</b>	0,22	1	<b>1,18</b>	0,28	1
Толуол	-0,18	0,10	0	<b>0,65</b>	0,15	1	0,26	0,15	0
Хлороформ	-0,86	0,59	0	-0,30	0,29	0	0,31	0,16	0
Фенол	-0,70	0,39	0	-0,80	0,36	0	<b>0,60</b>	0,46	1

Установлено, что с помощью регрессии на значимые главные компоненты толуол идентифицирован правильно во всех смесях (выделено жирным табл. 3.17), однако ацетон и фенол не обнаружены в некоторых смесях, при этом погрешность идентификации фенола больше, чем ацетона и толуола, что может быть связано с недостаточностью обучающей выборки. Улучшить свойства модели можно при увеличении объема обучающей и проверочной выборки.

Таким образом, применение регрессий на значимые главные компоненты по идентификационным параметрам позволяет идентифицировать детектируемые тест-вещества в модельных смесях с достаточной надежностью и специфичностью. При этом наиболее значимыми и информативными малых концентраций тест-веществ являются параметры  $A_{ij}$  для соотношений сенсо-

ров ПДЭГС/ТОФО, ПЭГФ/ТОФО, ПЭГСб/ТОФО, ПДЭГС/ПФЭ, ПК/ПКсFeCl<sub>3</sub>, ПКсFeCl<sub>3</sub>/ПФЭ, ПКсFeCl<sub>3</sub>/ТОФО.

На основании всех полученных данных составлена сводная таблица параметров для надежной идентификации концентрированных и разбавленных паров выбранных тест-веществ (табл. 3.18).

Для всех изученных аналитов, относящихся к наиболее распространенным легколетучим органическим примесям полимеров различной природы на выбранном массиве сенсоров с инъекционным вводом пробы воздуха возможна надежная идентификация бензола/толуола, ацетона и высоконадежное определение фенола на уровне как малых, так и больших концентраций до 10 ПДК<sub>с.с.</sub>, так как для него по откликам массива установлено 4 вида идентификационных параметров  $A_{ij}$ ,  $V_i$ ,  $m_{ijn}$  и  $\alpha_{ijn}$ . Таким образом, положительно оценивается возможность идентификации указанных аналитов в воздухе. При этом минимально-достаточным является набор сенсоров ПФЭ, ТОФО, ПЭГСб/ПЭГС/ПЭГФ, ПК с FeCl<sub>3</sub> (ПК).

Таблица 3.18

## Идентификационные параметры для ЛОС полимеров по результатам ПКМ при инъекции паров

№ <sub>п/п</sub>	Аналит	Уровень содержания, мг/м <sup>3</sup> (ПДК <sub>с.с.</sub> -50 ПДК <sub>с.с.</sub> )	$A_{ij} \pm 0,2$	$\gamma_i \pm 0,2$	$m_{ijn} \pm 0,1$	$\alpha_{ijn} \pm 0,2$	Примечание
1	Стирол	0,02 (10 ПДК <sub>с.с.</sub> )	ПЭГФ/ТОФО = 2,4	Не определены			–
2	Фенол	0,04 (11 ПДК <sub>с.с.</sub> )	ПФЭ/ТОФО = 0,04 ± 0,02 ПЭГС/ТОФО = 0,1 ± 0,02 ПЭГФ/ТОФО = 0,08 ± 0,02 ПЭГСб/ТОФО = 0,2 ± 0,02	ПВ = 10,7 ПК = 13,5 ПК с FeCl <sub>3</sub> = 12,5 ПЭГСб = 11,4 ПЭГС = 7,2 ПФЭ = 5,5 ТОФО = 56,3	(ТОФО:ПВ:ПК) = 12,6 (ПЭГС:ПФЭ:ТОФО) = 0,2	(ПК:ПК с FeCl <sub>3</sub> :ПЭГСб) = 3,3 (ПЭГСб:ПЭГФ:ПЭГС) = 0,9	Загружено детектирование в смеси в присутствии ацетона
		0,002 (ПДК <sub>с.с.</sub> )	ПЭГС/ТОФО = 0,6 ПЭГФ/ТОФО = 0,5 ПЭГСб/ТОФО = 0,5	ПК = 4,5 ПЭГСб = 2,4 ТОФО = 5,6	(ПФЭ:ТОФО:ПК) = 4,5	(ТОФО:ПВ:ПК) = 4,2	
3	Бензол/ Толуол	5,5 (50 ПДК <sub>с.с.</sub> )/ 1,8 (3 ПДК <sub>с.с.</sub> )	ПК/ПФЭ = 0,6 / 0,6 ПК с FeCl <sub>3</sub> /ПФЭ = 0,7 / 0,8 ПЭГСб/ПФЭ = 0,9 / 0,9 ПЭГФ/ПФЭ = 0,7 / 0,7 ПЭГС/ПФЭ = 0,8 / 1,0	≈ 1 (не информативен)	Не информативные для этих соединений		Раздельно определить не возможно, высока степень идентификации паров не зависимо от содержания
4		0,27 (3 ПДК <sub>с.с.</sub> )/ 0,1 (ПДК <sub>с.с.</sub> )	ПФЭ/ТОФО = 3,0 / 2,4 ПК/ПФЭ = 0,4 / 0,5 ПК с FeCl <sub>3</sub> /ПФЭ = 0,6 / 0,6 ПЭГСб/ПФЭ = 0,9 / 0,8 ПЭГФ/ПФЭ = 0,5 / 0,7 ПЭГС/ПФЭ = 0,7 / 0,9				
5	Ацетальдегид	1,5 (15 ПДК)	ПЭГСб/ТОФО = 3,4	Не установлены			–
6	Ацетон	9,6 (30 ПДК <sub>с.с.</sub> )	ПФЭ/ТОФО = 3,7 ПЭГФ/ТОФО = 3,5 ПЭГСб/ТОФО = 6,7	Не установлены			–
		0,5 (1,5 ПДК <sub>с.с.</sub> )	ПЭГСб/ТОФО = 2,9		ПФЭ:ТОФО:ПВ = 2,2		
7	Изо-С <sub>3</sub> -С <sub>4</sub>	ПДК <sub>с.с.</sub> -15 ПДК <sub>с.с.</sub>	Не установлены				
8			В условиях инъекционного ввода РГФ над полимерами или воздуха не идентифицируются				
9	С <sub>3</sub> -С <sub>4</sub>	ПДК <sub>с.с.</sub>					

### 3.2.6 Возможность проведения количественного анализа на выбранном массиве сенсоров

На основании полученных результатов, установлено, что параметры пригодные для идентификации паров в модельных смесях, существенно не зависят от уровня их содержания, поэтому построение изотерм сорбции выбранного массива проводили в широком диапазоне концентраций базовых аналитов. По полученным данным не только можно выделить зону линейности, но и определить предел обнаружения отдельных аналитов в смеси массивом сенсоров (рис. 3.10).

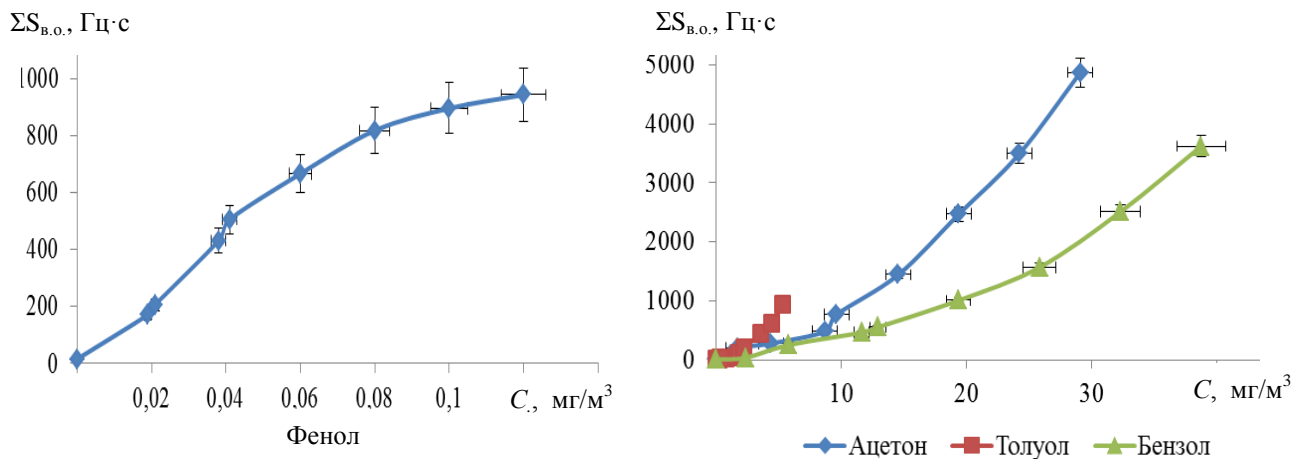


Рис. 3.10 Зависимости площади «визуальных отпечатков» сигналов сенсоров от концентрации паров аналитов в ячейке детектирования

Установлено, что при равнократном разбавлении насыщенных паров (при 20 °С) аналитов концентрации их в ячейке детектирования существенно различаются, поэтому градуировочные зависимости в широком диапазоне концентраций существенно различаются и не линейны.

Сопоставим чувствительность изотерм сорбции для выбранных аналитов в зоне концентраций, когда содержание их в ячейке детектирования примерно равно. Для всех аналитов установлен общий вид функций  $\Sigma S_{B,O} = kc + b$ . Значения  $k$  определяют чувствительность микровзвешивания отдельных паров массивом пьезосенсоров «Polymers». Для аренов-изомеров этот параметр существенно различается (табл. 3.19) и достигает максимального

значения для толуола и минимальное для фенола. Равная чувствительность микровзвешивания отмечается к парам бензола и ацетона.

Таблица 3.19

Значения чувствительности микровзвешивания паров массивом пьезосенсоров и энергии межмолекулярных взаимодействий в системе «аналит-аналит»

Аналиты	$k$ , Гц·с	$E_{sv-sv}$ , а.е.э.
Ацетон	15,3	0,004342
Бензол	15,2	0,000128
Толуол	23,8	0,000083
Фенол	6,5	0,013108

Для объяснения такой закономерности проведены квантово-химическое моделирование полуэмпирическим методом (AM1) для расчета энергии межмолекулярных взаимодействий в системе «аналит-аналит» (табл. 3.19). Установлено, что чем больше  $E_{sv-sv}$  (для систем «фенол-фенол»), тем меньше сродство к выбранному массиву сорбентов. Такая зависимость установлена только для соединений одного гомологического ряда.

На основании таких расчетов можно предположить, что первичную информацию о чувствительности микровзвешивания возможно получить по результатам квантово-химических расчетов  $E_{sv-sv}$  паров аналитов. Проверим эту гипотезу на системах с парами этилацетата и хлороформа. Результаты расчетов чувствительности и  $E_{sv-sv}$  представлены ниже

	$k$ , (Гц·с)	$E_{sv-sv}$ , а.е.э.
Этилацетат	61,7	0,010686
Хлороформ	82,7	0,001077

Полученные результаты позволяют сократить эксперимент по оценке эффективности и чувствительности микровзвешивания, которые в первом приближении, без учета особенностей взаимодействия, можно оценить по результатам квантово-химических расчетов  $E_{sv-sv}$ .

Оценить вклад кинетики взаимодействия в суммарный аналитический сигнал при проведении количественного анализа позволяет сопоставление площадей «визуальных отпечатков» - построенных по максимальным откликам сенсоров,  $S_{B.O.}^{\max}$ , Гц<sup>2</sup>, и кинетических  $\Sigma S_{B.O.}$ , Гц·с (рис. 3.11).

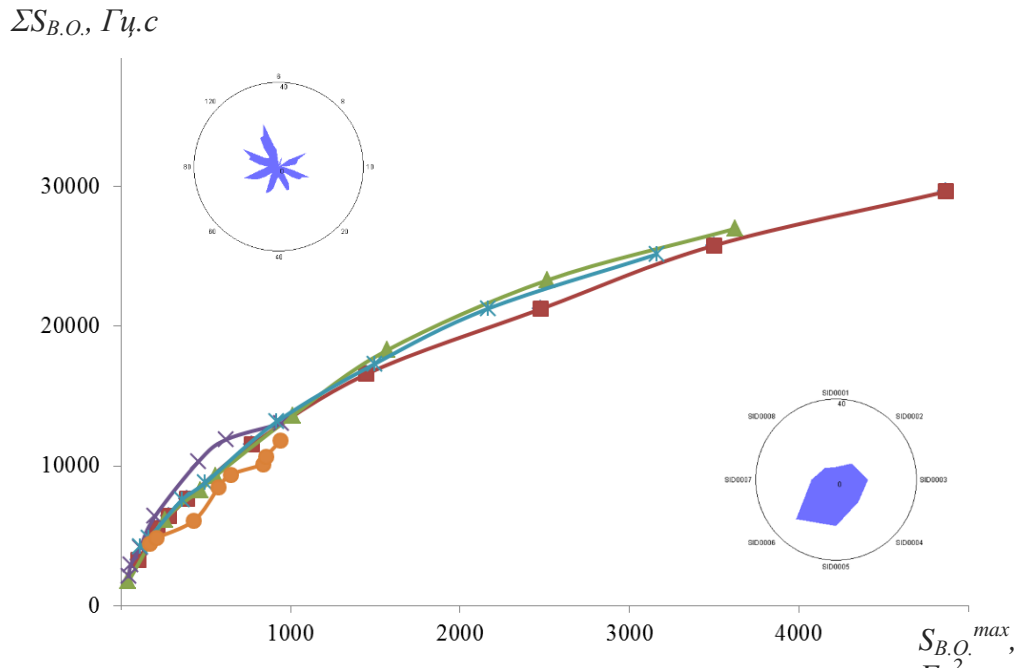


Рис. 3.11 Корреляция площадей «визуальных отпечатков» кинетических ( $\Sigma S_{B,O}$ ) и максимумов ( $S_{B,O}^{max}$ ) при сорбции паров аналитов в широком диапазоне концентраций

■ — Ацетон; ● — Фенол; ▲ — Бензол; ✕ — Толуол; \* — Этилацетат

Нелинейный характер зависимости  $\Sigma S_{B,O} = f(S_{B,O}^{max})$  отражает изменения в системе «аналит-пленка модификатора». В том числе, изменения в структуре, как поверхности пленки, так и объема при переходе от адсорбции к абсорбции. Как следствие изменяется кинетика сорбционно-десорбционных взаимодействий, что отражается на параметрах выходных кривых сенсоров и времени регенерации системы. Это в свою очередь отражается на корректности связи фиксируемых откликов в системе и концентрации паров аналитов. Если для малых концентраций (сильно разбавленные пары) различия не значимы, то по мере увеличения концентрации аналитов в ячейке детектирования возрастает влияние совокупности всех процессов на микровзвешивание паров. Эти закономерности проявляются во всех изученных системах с активными растворителями (рис. 3.11). Из этого следует, что уравнение Зауэрбрея в классической форме нельзя применять для решения задач количественного анализа, то есть рассчитывать массу абсорбата по значениям  $\Delta F_{max}$ . Наиболее корректным откликом являются  $S_i$  и  $\Sigma S_{B,O}$  для массива сенсоров с полимерными пленками.

Это подтверждается нелинейной зависимостью между двумя интегральными характеристиками «электронного носа»  $\Sigma S_{B,O}$ , рассчитанными для

«визуальных отпечатков» максимальных сигналов сенсоров  $-S_{B.O.}^{max}$  и кинетических полных (без наложения оптимизирующей маски) «визуальных отпечатков»  $-\Sigma S_{B.O.}$ .

Далее оценивали область охвата концентраций аналитов, которые могут определяться по сигналам отдельных сенсоров и всем массивом (рис. 3.12). Установлено, что область надежного определения выбранных соединений существенно различаются для отдельных сенсоров в массиве и для анализа достаточно определить площадь «визуального отпечатка» для единичного сенсора, проявляющего наибольшую чувствительность к определяемому аналиту, что соответствует ранее полученным результатам (п. 3.1.1)

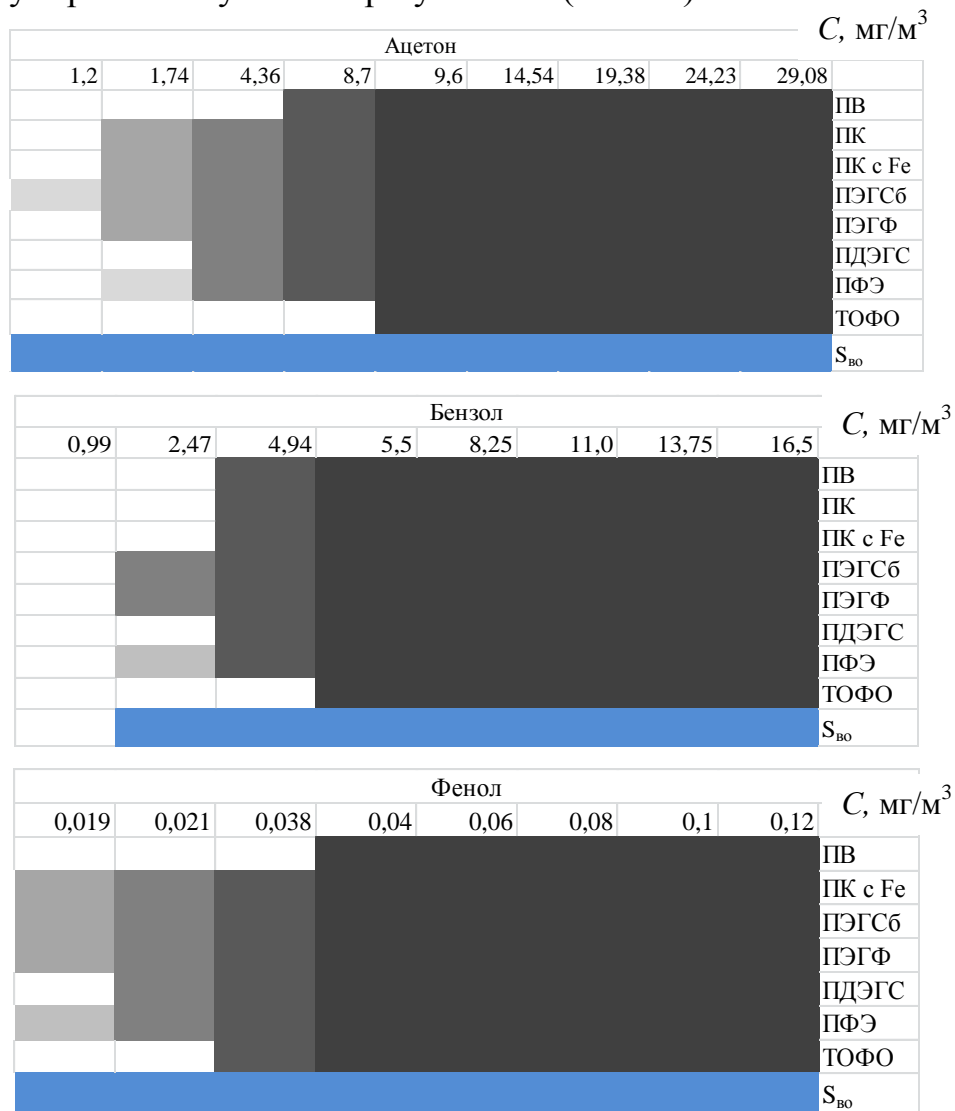


Рис. 3.12. Пределы обнаружения и диапазоны концентраций единичных сенсоров и всего массива для некоторых аналитов.



На основании проведенных исследований была сформирована таблица основных количественных характеристик микровзвешивания массивом сенсоров паров тест-веществ (табл.3.20). Полученные данные позволяют провести как качественный анализ по значениям чувствительности отдельных сенсоров к парам некоторых аналитов, так и количественные, по суммарной площади всех сигналов сенсоров в массиве.

На основании полученных данных оценена возможность минимизации числа сенсоров в массиве с учетом значений чувствительности каждого сенсора к парам тест-веществ (табл. 3.21)

Таблица 3.21

Сенсоры проявляющие наибольшую чувствительность к парам некоторых тест-веществ

Тест-вещества	ПВ	ПК	ПК с Fe	ПЭГСб	ПЭГФ	ПДЭГС	ПФЭ	ТОФО
Ацетон				+	+	+	+	
Бензол	+		+*	+			+	
Толуол	+		+	+			+	
Этилацетат				+			+	
Фенол			+	+	+	+		+

\* – выделены поля сенсоров, по сочетанию сигналов которых возможна идентификация тест-веществ

Таким образом, для реализации качественного и количественного анализа РГФ и воздуха по определению легколетучих органических соединений полимеров минимально достаточны сенсоры: ПФЭ, ТОФО, ПЭГСб/ПЭГФ/ПЭГС, ПК с FeCl<sub>3</sub>.

Таблица 3.20

## Основные количественные характеристики микровзвешивания массивом сенсоров паров тест-веществ

Параметры	Сорбенты								$\Sigma S_{B.O.}$
	Пч.В.	Пч.К	Пч.К. с FeCl <sub>3</sub>	ПЭГСб	ПЭГФ	ПДЭГС	ПФЭ	ТОФО	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Ацетон</b>									
$R^2$	0,98	0,99	0,98	0,99	0,99	0,98	0,98	1,0	0,99
$k$	0,392	0,639	0,691	1,796	<b>2,477*</b>	1,375	1,476	0,627	210,103
$[C_{\min} - C_{\max}]$	8,7-29,1	8,7-29,1	8,7-29,1	1,2-29,1	1,7-29,1	4,4-29,1	1,7-29,1	9,6-29,1	9,6-29,1
$S_{\text{пред.}}$ $\Delta F_{\text{нас}}/C_{\text{нас}}$	0,41	0,77	0,96	1,96	<b>2,68</b>	1,62	1,62	0,62	167,2
Предел обнаружения, мг/м <sup>3</sup> (3 $\sigma$ )	4,4	4,4	4,4	1,0	1,2	1,7	1,4	8,7	0,6
<b>Бензол</b>									
$R^2$	0,99	0,97	0,98	0,99	1,0	0,99	0,99	0,98	0,97
$k$	1,225	1,008	0,812	2,931	2,110	1,470	<b>4,294</b>	1,527	272,201
$[C_{\min} - C_{\max}]$	4,9-16,5	4,9-16,5	4,9-16,5	2,5-16,5	2,5-16,5	4,9-16,5	2,5-16,5	5,5-16,5	5,5-16,5
$S_{\text{пред.}}$ $\Delta F_{\text{нас}}/C_{\text{нас}}$	1,21	1,15	1,39	3,11	2,6	1,94	<b>4,42</b>	1,52	219,5
Предел обнаружения, мг/м <sup>3</sup> (3 $\sigma$ )	2,5	2,5	2,5	1,5	1,5	3,9	1,0	14,9	1,3
<b>Толуол</b>									
$R^2$	0,99	1,0	0,99	0,98	0,92	0,98	0,98	0,96	0,98
$k$	2,235	1,129	1,275	5,515	2,257	1,545	<b>9,329</b>	2,714	223,635
$[C_{\min} - C_{\max}]$	2,2-5,3	3,5-5,3	2,2-5,3	1,8-5,3	3,5-5,3	2,2-5,3	1,6-5,3	2,2-5,31	1,8-5,3
$S_{\text{пред.}}$ $\Delta F_{\text{нас}}/C_{\text{нас}}$	2,26	1,69	1,69	5,65	3,01	2,45	<b>8,85</b>	3,01	178,55
Предел обнаружения, мг/м <sup>3</sup> (3 $\sigma$ )	1,6	3,1	-	1,7	2,6	5,0	0,8	2,1	0,8

Продолжение таблицы 3.21

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Этилацетат</i>									
$R^2$	0,99	0,99	0,97	0,99	1,0	0,99	0,99	0,99	0,98
$k$	0,841	0,845	0,523	2,582	2,721	1,305	<b>3,372</b>	1,079	221,937
$[C_{\min} - C_{\max}]$	5,3-17,8	5,3-17,8	5,9-17,8	1,1-17,8	2,7-17,8	1,1-17,8	1,1-17,8	5,9-17,8	5,9-17,8
$S_{\text{пред.}} \Delta F_{\text{нас}}/C_{\text{нас}}$	0,84	1,01	1,01	2,75	2,93	1,69	<b>3,54</b>	1,07	177,66
Предел обнаружения, мг/м <sup>3</sup> (3 $\sigma$ )	2,7	4,1	5,3	1,0	1,0	4,1	1,0	5,9	0,5
<i>Фенол</i>									
$R^2$	-		0,83	-	0,86				
$k$	-	-	32,163	-	65,644	-	-	-	4550,031
$[C_{\min} - C_{\max}]$	0,041-0,12	-	0,019-0,12	0,019-0,12	0,019-0,12	0,021-0,12	0,019-0,12	0,038-0,12	0,04-0,12
$S_{\text{пред.}} \Delta F_{\text{нас}}/C_{\text{нас}}$	48,4	32,26	129,03	225,8	137,1	209,7	88,7	459,7	7601,4
Предел обнаружения, мг/м <sup>3</sup> (3 $\sigma$ )	0,021	0,019	0,019	0,018	0,018	0,019	0,010	0,027	0,006
<i>Хлороформ</i>									
$R^2$	0,98	0,97	0,99	0,97	0,98	0,96	0,96	0,95	0,97
$k$	1,108	0,727	0,804	4,299	2,57	2,331	<b>4,324</b>	2,377	1092,771
$[C_{\min} - C_{\max}]$	3,1-51,1	3,1-51,1	3,1-51,1	3,1-51,1	3,1-51,1	3,1-51,1	3,1-51,1	3,1-51,1	17,0-51,1
$S_{\text{пред.}} \Delta F_{\text{нас}}/C_{\text{нас}}$	1,08	0,72	0,94	3,94	2,61	2,15	<b>3,84</b>	2,04	720,06
Предел обнаружения, мг/м <sup>3</sup> (3 $\sigma$ )	2,0	3,1	3,1	2,5	1,0	3,1	1,0	2,0	2,0

\* – выделены значения чувствительности сенсоров, которые вносят максимальный вклад в аналитический сигнал массива при анализе выбранных тест-веществ

### 3.3 Обоснование срока службы газовых пьезосенсоров при детектировании паров органических соединений

Одним из ограничений широкого применения приборов на основе сенсоров является во многих случаях отсутствие регламентирования режимов их поверки и замены. Разработка таких нормативов зависит от оценки времени эксплуатации, определяемого дрейфом базовой линии сенсоров и стабильностью сорбционных свойств пленок. Дрейф базовой линии и сигналов сенсоров возникает по многим причинам: старение чувствительного покрытия сенсора, изменение условий хранения (температура, влажность), сильный химический фон при эксплуатации, вплоть до отравления, недостаточная регенерация пленок после взаимодействия. Для увеличения сроков эксплуатации сенсоров, с одной стороны, ведутся поиски новых устойчивых модификаторов, но при этом зачастую снижается чувствительность и селективность детектирования целевых аналитов. С другой стороны, применяют разнообразные алгоритмы обработки выходных данных для учета дрейфа и продления времени до поверки, в тех случаях, когда сенсор является наиболее информативным, например, корректировка базовой линии посредством математического моделирования и удаления компонентов дрейфа из аналитических данных [194].

Важным допущением при использовании алгоритмов компенсации дрейфа является то, что дрейф сигналов сенсоров должен иметь определенное направление, так как предполагается, что сенсоры одинаково реагируют на изменение влажности, температуры и других условий эксплуатации.

Одним из возможных направлений применения массивов газовых пьезосенсоров является экспресс-контроль состояния объекта в режиме мониторинга, анализ разливов и утечек вредных веществ, что связано с детектированием широкого диапазона концентраций различных паров соединений. Поэтому необходимо учитывать изменения основных эксплуатационных параметров массива пьезосенсоров: шум, допустимый дрейф за время измерения, что особенно важно при экспресс-анализе «на месте», так как рост шума в системе приведет к увеличению значимого сигнала. Поскольку для массива

пьезосенсоров существует несколько выходных сигналов – это относительное изменение частоты колебания каждого пьезосенсора, площадь «визуальных отпечатков» откликов всех сенсоров в дискретное или за полное время измерения, то при разработке методик анализа с их применением важно иметь внутренние показатели для оценки состояния пьезосенсоров и соответственно надежности результатов. Это необходимо для снижения вероятности различного рода ошибок, быстрого реагирования на изменение состояния сенсоров вплоть до их замены, изменения условий регенерации системы, вплоть до применения усиленной продувки, корректировки величины шума при принятии решения или применения более сложных математических алгоритмов, которые учитывают дрейф конкретного набора пьезосенсоров.

Многомерные методы компенсации дрейфа сложные, так как должны учитывать нелинейные эффекты и информацию от всех сенсоров. Существует много методов коррекции дрейфа многомерными методами на основе адаптивных фильтров, теории идентификации систем, коррекции компонент, нелинейные подходы [195-197]. Многие работы посвящены учету дрейфа сенсоров для уменьшения погрешности при количественном анализе и распознавании веществ [198-200]. Исследований по оценке возможности длительного применения массива пьезосенсоров при проведении только качественного анализа или сравнения проб на основе расчетных параметров сигналов измерительных элементов практически не проводилось.

Поэтому необходимо оценить допустимое время эксплуатации пьезосенсоров с различными покрытиями для детектирования и идентификации паров легколетучих органических соединений в смеси в широком диапазоне концентраций с учетом компенсации их дрейфа.

### 3.3.1 Алгоритм выбора критериев для возможной корректировки дрейфа базовой линии сенсоров

Для оценки дрейфа базовой линии пьезосенсоры нагружали парами тест-веществ в широком диапазоне концентраций ( $C$ , мг/м<sup>3</sup>): арены – толуол (0,2 –

5,3), активные растворители пленок выбранных сорбентов: ацетон (1,2 – 29,0), хлороформ (2,0 – 52,5). Для оценки метрологических параметров идентификации аналитов исследовали сорбцию их модельных газо-воздушных смесей с низкими концентрациями. Формировали массив пьезосенсоров и в течение 450 дней пары каждого вещества детектировали с различным интервалом времени (от 1 до 20 дней). Пьезосенсоры нагружали в различной последовательности, как парами индивидуальных соединений, так и их смесями. Дополнительно для усиления химического фона при оценке дрейфа пьезосенсоров проводили сорбцию паров бензола, фенола, этилацетата различной концентрации в ячейке детектирования.

Для коррекции дрейфа базовой линии сенсоров использовали подход [201], основанный на корректировке матрицы данных ( $X$ ) с применением метода главных компонент. Выбранный метод компенсации дрейфа заключается в удалении из матрицы данных компонентов дрейфа сенсоров ( $X_{\text{кор}} = X - X \cdot p \cdot p^T$ ). Вектор дрейфа ( $p$ ) соответствует значениям первой главной компоненты матрицы нагрузок, полученной при обработке матрицы откликов сенсоров методом главных компонент с полной перекрестной проверкой (The Unscrambler X v.10.0, CAMO Software), в парах референсного газа (при однонаправленном дрейфе) или нескольких веществ (при разнонаправленном дрейфе). Данный метод компенсации дрейфа выбран потому, что подходит для коррекции сигналов пьезосенсоров при старении пленок в процессе эксплуатации в парах ограниченного числа соединений.

Для оценки срока службы газовых сенсоров и учета влияния изменения их характеристик на получаемую аналитическую информацию рассмотрим массив из 4-х пьезосенсоров с разными по свойствам и природе пленками.

Пьезосенсоры после сушки выдерживали в эксикаторе для полного удаления остаточного растворителя из пленок и формирования их поверхности в близких к рабочим условиям (температура, влажность). Пьезосенсоры считали готовыми к эксплуатации, когда базовая частота их колебаний ( $F_{\text{пл}}$ , Гц) без нагрузки в закрытой ячейке детектирования варьировалась в пределах от

1 до 5 Гц в минуту. В зависимости от природы сорбента и растворителя время выхода на рабочее состояние варьировалось от 1 недели до нескольких месяцев (рис. 3.13, зона I). Установлено, что для наиболее активных чувствительных покрытий пьезосенсоров стабилизация пленки может происходить до 3 месяцев.

Изменение сорбционных характеристик пленок пьезосенсоров в процессе эксплуатации влияет, прежде всего, на их аналитические сигналы ( $\Delta F_{max,i}$ , Гц) и, как следствие, на интегральный показатель массива, рассчитываемый по совокупности всех сигналов – площадь «визуальных отпечатков», что влияет на погрешность количественного анализа. При изменении аналитических сигналов пьезосенсоров будут также изменяться расчетные параметры, с помощью которых возможно проведение качественного анализа.

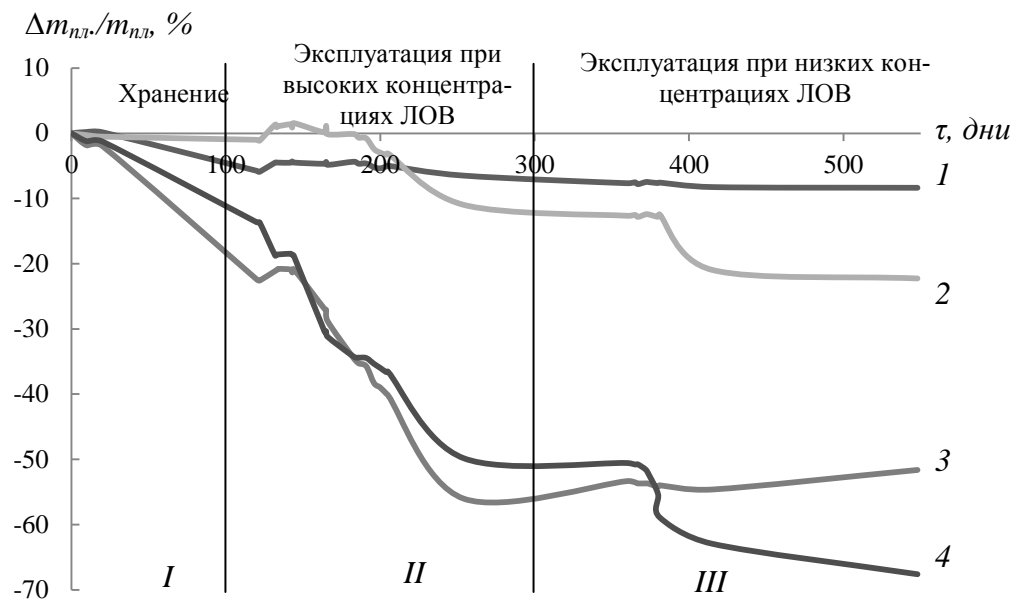


Рис. 3.13. Дрейф базовой линии пьезосенсоров с пленками ПЭГСб (1), ПДЭГС (2), ПФЭ (3), ТОФО (4) при сорбции паров органических веществ во времени

Таким образом, при изменении первичных данных – откликов массива сенсоров при сорбции веществ – все сигналы системы, на основе которых принимается решение, будут содержать ошибку. Поэтому рассмотрим изменения, связанные с главным фактором, влияющим на аналитическую инфор-

мацию массива пьезосенсоров в газовых средах – концентрацией детектируемых соединений [194]. Поскольку пленки на электродах ПКР имеют малую толщину, то при фронтальном режиме напуска паров соединений в ячейку детектирования наибольшие изменения с чувствительным слоем происходят в условиях больших содержаний ЛОС и особенно не индифферентных к пленкам, то есть паров соединений, которые применялись при формировании пленок – растворителей сорбентов.

### 3.3.2 Оценка дрейфа базовой линии пьезосенсоров при сорбции концентрированных паров ЛОС

Пьезосенсоры экспонировали в парах исследуемых веществ с высокими концентрациями (1,8 мг/м<sup>3</sup> для толуола, 9,7 мг/м<sup>3</sup> для ацетона, 18 мг/м<sup>3</sup> для хлороформа), для тренировки сформированных пленок, при которой возможны конформационные перестройки, в результате происходит стабилизация их структуры, обеспечивающая воспроизводимость сорбции паров.

Известно, что отклик пьезосенсора при сорбции паров веществ зависит от абсолютного (базового) значения частоты колебания пьезокварцевой пластины ( $F_0$ , Гц) [202], массы и устойчивости пленки сорбента, покрывающей электроды резонатора, изменение которой влияет на аналитический сигнал. Кроме того, наибольшие изменения пленок покрытий связаны с их селективностью. Изученные сорбенты по уменьшению селективности и увеличению сорбционной активности располагаются в ряд: ПФЭ < ПЭГСб  $\approx$  ПДЭГС < ТОФО. При жестких условиях эксплуатации сенсора, в парах органических веществ близких к насыщенным, потеря массы пленки ( $\Delta m_{пл} * 100\% / m_{пл}$ ) за относительно короткий промежуток времени, около полугода эксплуатации, значительная (рис. 3.13, зона II). При этом эффективность изменения массы пленки, как первичной характеристики стабильности свойств сенсора, зависит от природы сорбента. С увеличением молекулярной массы и вязкости полимеров в этом режиме эксплуатации повышается стабильность работы пьезосенсоров на их основе.



Установлено, что в зависимости от природы пленки дрейф базовой линии пьезосенсоров различен. Наиболее стабильными являются полимерные пленки на основе сополимеров полиэтиленгликоля (себагината, сукцината), благодаря равномерному покрытию электродов и образованию вязко-упругой пленки, легко десольватирующей при сушке. При эксплуатации сенсоров на их основе в жестких условиях в течение полугода дрейф базовой линии составил около 1 кГц и потеря массы пленок не более 10 % (линии 1 и 2, рис. 3.13). Для пленок с более сложной полимерной структурой, например, с сопряженными бензольными кольцами (полифениловый эфир), дрейф базовой линии существенно больше (около 8 кГц), что связано со сложными конформационными перестройками в пленке сорбента в процессе взаимодействия с парами органических веществ, разрушением и потерей ее массы до 60 % (линия 4, рис. 3.13). Для сорбентов с неполимерной структурой и малым размером молекул дрейф базовой линии также значителен – около 5 кГц за полгода эксплуатации, что связано с удалением части пленки (до 50 %) вместе с парами органических веществ при многократных актах сорбции-десорбции (линия 3, рис. 3.13). Поэтому для стабилизации поверхности пленок необходима тренировка сенсоров в парах исследуемых веществ. При столь существенных изменениях масс пленок при экстремальной нагрузке парами органических соединений различной природы критически изменяются аналитические сигналы пьезосенсоров, что может приводить к неверной интерпретации результатов не только при решении задач количественного анализа, но и при идентификации паров, сорбируемых пленками модификаторов всего набора пьезосенсоров.

Тем не менее, при значительном дрейфе базовой линии пьезосенсоров возможны ранжирование и классификация веществ с применением алгоритмов обработки многомерных данных, например, метода главных компонент. На рис. 3.14 представлен график счетов МГК-модели для откликов массива пьезосенсоров при многократном взаимодействии концентрированных паров соединений с пленкой сорбента в течение 200 дней.

Как видно на рис. 3.14, результаты первичной сорбции веществ после изготовления сенсоров можно выделить внутри групп (выделены пунктиром), что свидетельствует о необходимости предварительной тренировки, и о значительных изменениях в пленках сорбентов в начале эксплуатации. При этом абсолютные отклики сенсоров меняются более чем в 3 раза, следовательно, проведение количественного анализа по ним сопряжено с большими погрешностями и по сигналам отдельных, наиболее селективных сенсоров, невозможно.

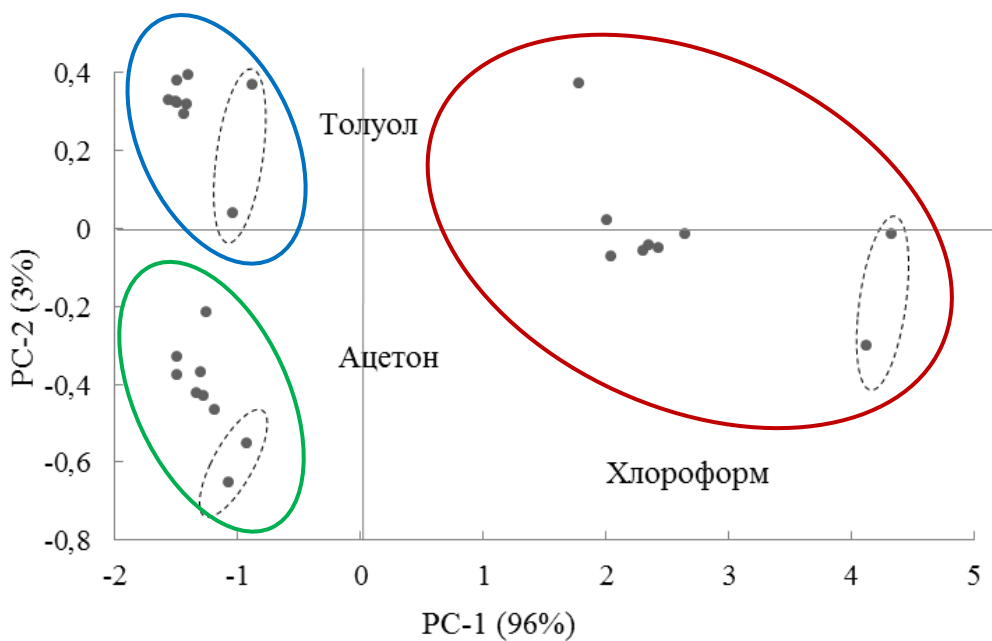


Рис. 3.14. График счетов МГК-модели при сорбции концентрированных паров веществ

После 150 дней эксплуатации пьезосенсоров в концентрированных парах ЛОВ наблюдается стабилизация их откликов, при этом изменение масс сорбентов в течение еще 50 дней незначительные (менее 3 %, рис. 3.13). Следовательно, даже при сорбции концентрированных паров ЛОВ после тренировки пленок сорбентов наступает период стабильной работы сенсоров и возможно проведение количественного анализа по сигналам как отдельных сенсоров, так и по их совокупности. Длительность этого периода, определяется помимо концентрации аналитов и условий эксплуатации, сорбционной емкостью и селективностью пленки [194].

### 3.3.3 Оценка дрейфа базовой линии пьезосенсоров при сорбции микроконцентраций паров ЛОВ

После тренировки селективных пленок сорбентов на электродах можно выделить период относительно стабильной работы сенсоров (рис. 3.13, зона III) при сорбции разбавленных паров веществ, что актуально при исследовании реальных объектов, где концентрации органических веществ близки к уровню микроколичеств. При эксплуатации в парах органических веществ в диапазоне концентраций  $0,1 - 50 \text{ мг/м}^3$  в воздухе в течение полугода для сенсоров с различными пленками дрейф базовой линии не превышал 1-2 кГц.

В зоне относительной стабильности базовой линии сенсоров возможно применение их длительный период (более 1 года). В этот период наиболее сильно изменяются сигналы сенсоров с пленками активных сорбентов (ТОФО, ПДЭГС), при этом изменение их масс на электродах достигает 15 % (рис. 3.13). Это означает, что использование их сигналов по отдельности или в совокупности с сигналами других сенсоров, например, в виде площади «визуального отпечатка» сигналов массива сенсоров, для количественного анализа увеличивает погрешность определения. Применение сенсоров, для которых дрейф незначителен и изменение массы менее 5 %, например, ПЭГСб, ПФЭ, для количественной оценки содержания паров соединений обеспечивает лучшую воспроизводимость результатов.

Однако, при стабильных незначительных изменениях сигналов сенсоров при использовании их длительный период (более 1 года) ухудшается способность массива сенсоров к классификации веществ на группы, и тем более их идентификации, особенно, при обучении массива по нескольким веществам в начале эксплуатации.

### 3.3.4 Влияние дрейфа сигналов пьезосенсоров на результаты идентификации аналитов

При наличии дрейфа базовой линии пьезосенсоров наблюдается дрейф их сигналов, и он тем больше, чем сильнее изменяются свойства пленки мо-

диффикатора ПКР. Следовательно, дрейф сигналов сенсоров будет влиять на все параметры, рассчитываемые на их основе, в том числе идентификационные. Для решения задач идентификации с применением пьезосенсоров ранее предложено использовать параметры эффективности  $A_{ij}$  и кинетические коэффициенты сорбции  $Y_i$ . Одним из ограничений этих параметров, которые рассчитываются по абсолютным откликам сенсоров, является старение пленок модификаторов ПКР в процессе эксплуатации, и как следствие, изменение их сорбционных свойств. Однако, при однонаправленном дрейфе сигналов сенсоров, рассчитанные параметры могут сохранять свое значение более длительные период, несмотря на существенные изменения абсолютных сигналов сенсоров.

Для оценки влияния дрейфа сигналов сенсоров с различными по природе покрытиями в процессе эксплуатации на правильность идентификации соединений были рассчитаны параметры эффективности  $A_{ij}$  сорбции для ацетона, толуола, хлороформа. В табл. 3.22 представлены рассчитанные значения параметров эффективности  $A_{ij}$  сорбции в отдельные дни эксплуатации, а так как данный параметр зависит от концентрации аналитов, то приведены значения для одинакового (60-тикратного) разбавления насыщенных паров веществ в ячейке детектирования.

Установлено, что наблюдается постепенное увеличение значений для параметров эффективности сорбции  $A_{ij}$  для соотношений сигналов сенсоров с пленками ПЭГСб/ПДЭГС, ПЭГСб/ТОФО, ПДЭГС/ТОФО, ПФЭ/ТОФО в парах ацетона, толуола, хлороформа (табл. 3.22). Установленная тенденция изменения этих параметров  $A_{ij}$  связана с тем, что дрейф пленки ТОФО по сравнению с остальными более значительный, а поскольку фаза относится к специфическим сорбентам, то уменьшение сигнала сенсора с этой пленкой происходит быстрее, чем для сенсоров с другими пленками. Значения параметров эффективности сорбции  $A_{\text{ПЭГСб/ПФЭ}}$ ,  $A_{\text{ПДЭГС/ПФЭ}}$  в процессе эксплуатации уменьшаются, что связано с более быстрыми изменениями сигналов с пленками ПЭГСб, ПДЭГС по сравнению с ПФЭ, при этом изменения значений

параметров  $A_{ij}$  для паров толуола меньше (табл. 3.22), чем для паров ацетона и хлороформа.

Таблица 3.22

Параметры эффективности сорбции ( $A_{ij} \pm 0,2$ ) для паров соединений высокой концентрации ( $n=3, P=0,95$ )

Вещества (С, мг/м <sup>3</sup> )	Время эксплуатации, дни	$A_{ij}$ (i/j)					
		ПЭГСб/ ПДЭГС	ПЭГСб/ ПФЭ	ПЭГСб /ТОФО	ПДЭГС /ПФЭ	ПДЭГС/ ТОФО	ПФЭ/ ТОФО
Ацетон (9,7)	2	0,8	2,6	2,1	1,8	1,6	0,8
	100	0,9	1,5	1,6	1,6	1,8	1,1
	130	1,1	1,5	2,2	1,3	2,0	1,5
	140	1,1	1,5	2,7	1,3	2,4	1,9
	170	1,2	1,1	2,8	1,0	2,4	2,5
	250	1,0	1,1	3,3	1,1	3,3	3,2
Толуол (1,8)	2	1,6	1,0	1,7	0,5	0,8	1,7
	100	1,8	0,7	1,3	0,4	0,7	1,8
	130	2,1	0,7	1,4	0,3	0,7	2,1
	140	2,7	0,6	1,5	0,2	0,5	2,4
	170	2,0	0,6	1,6	0,3	0,8	2,9
	250	1,5	0,8	2,3	0,5	1,5	3,0
Хлороформ (17,5)	2	1,3	1,3	1,3	1,0	0,7	0,9
	100	1,4	1,2	0,9	0,9	0,8	0,8
	130	1,5	1,1	1,2	0,8	0,9	1,1
	140	1,5	1,2	1,3	0,8	0,9	1,1
	170	1,6	1,0	1,4	0,6	0,8	1,4
	250	1,6	1,1	1,6	0,7	1,0	1,4

С учетом погрешности эксперимента значения некоторых параметров сорбции можно считать постоянными в течение выбранного периода эксплуатации, а именно: для паров ацетона –  $A_{\text{ПЭГСб/ПДЭГС}}$ ,  $A_{\text{ПДЭГС/ПФЭ}}$ , для паров толуола –  $A_{\text{ПЭГСб/ПФЭ}}$ ,  $A_{\text{ПДЭГС/ПФЭ}}$ , для паров хлороформа –  $A_{\text{ПЭГСб/ПДЭГС}}$ ,  $A_{\text{ПЭГСб/ПФЭ}}$ ,  $A_{\text{ПДЭГС/ПФЭ}}$ ,  $A_{\text{ПДЭГС/ТОФО}}$ . Однако значения данных параметров эффективности сорбции не являются минимальными или максимальными для паров аналитов, и различия между значениями параметров  $A_{ij}$  для исследуемых веществ менее трех стандартных отклонений, следовательно, они не относятся к идентификационным для этих веществ.

В зоне относительной стабильности базовой линии сенсоров, при сорбции разбавленных паров веществ, параметры эффективности сорбции  $A_{ij}$  для веществ изменяются незначительно (табл. 3.23).

Таблица 3.23

Параметры эффективности сорбции  $A_{ij} \pm 0,2$  для паров соединений низкой концентрации ( $n=3, P=0,95$ )

Вещество (С, мг/м <sup>3</sup> )	Время эксплуатации, дни	$A_{ij}$ (i/j)					
		ПЭГСб/ ПДЭГС	ПЭГСб/ ПФЭ	ПЭГСб/ ТОФО	ПДЭГС/ ПФЭ	ПДЭГС/ ТОФО	ПФЭ/ ТОФО
Ацетон (4,4)	260	1,0	1,1	3,3	1,1	3,3	3,2
	350	1,1	1,1	3,3	1,0	3,1	3,0
	380	1,2	1,2	3,5	1,0	3,0	3,0
	415	1,1	1,2	3,2	1,1	2,8	2,6
	550	1,2	1,2	3,0	1,0	2,6	2,6
Толуол (0,8)	260	1,5	0,8	2,3	0,5	1,5	3,0
	350	1,5	0,7	2,1	0,5	1,4	2,9
	380	1,7	0,7	1,9	0,4	1,2	2,7
	415	1,9	0,7	1,9	0,4	1,0	2,8
	550	2,1	0,7	1,9	0,3	0,9	3,0
Хлороформ (7,4)	260	1,6	1,1	1,6	0,7	1,0	1,4
	350	1,7	1,0	1,4	0,6	0,8	1,4
	380	1,6	0,9	1,6	0,6	1,0	1,7
	415	1,8	1,0	1,7	0,5	0,9	1,8
	550	1,8	1,0	1,9	0,6	1,0	1,8

Установлено, что практически все параметры эффективности сорбции  $A_{ij}$  в пределах погрешности эксперимента имеют постоянные значения для исследуемых веществ (табл. 3.23), исключения составляют  $A_{\text{ПЭГСб/ПДЭГС}}$  для толуола,  $A_{\text{ПДЭГС/ТОФО}}$  и  $A_{\text{ПФЭ/ТОФО}}$  для ацетона. Это связано тем, что для формирования пленок ПЭГСб, ТОФО растворяли в толуоле и ацетоне соответственно, что усилило сродство сорбентов к парам данных растворителей. Следует отметить, что значения параметров  $A_{ij}$ , которые значительно изменялись при сорбции концентрированных паров, при сорбции разбавленных паров изменяются незначительно и согласуются со значениями для последних измерений эксплуатации в жестких условиях. Например, параметр  $A_{\text{ПЭГСб/ТОФО}}$  при сорбции паров ацетона изменился с 1,6 до 3,3, а при сорбции разбавленных паров равен  $3,2 \pm 0,2$ . Кроме того, при стабильности парамет-

ров эффективности сорбции, некоторые из них могут считаться идентификационными – для паров ацетона:  $A_{\text{ПЭГСб/ТОФО}} = 3,3 \pm 0,2$ ,  $A_{\text{ПДЭГС/ПФЭ}} = 1,2 \pm 0,2$ ,  $A_{\text{ПДЭГС/ТОФО}} = 3,2 \pm 0,8$ ; для паров толуола  $A_{\text{ПЭГСб/ПФЭ}} = 0,7 \pm 0,2$ , для паров хлороформа идентификационных параметров из выбранных сенсоров не установлено.

Поскольку одним из условий применения параметров  $A_{ij}$  и  $Y_i$  в качестве идентификационных является их независимость от концентрации аналита, рассчитаны идентификационные параметры  $A_{ij}$  для паров ацетона и толуола при различных концентрациях (рис. 3.14).

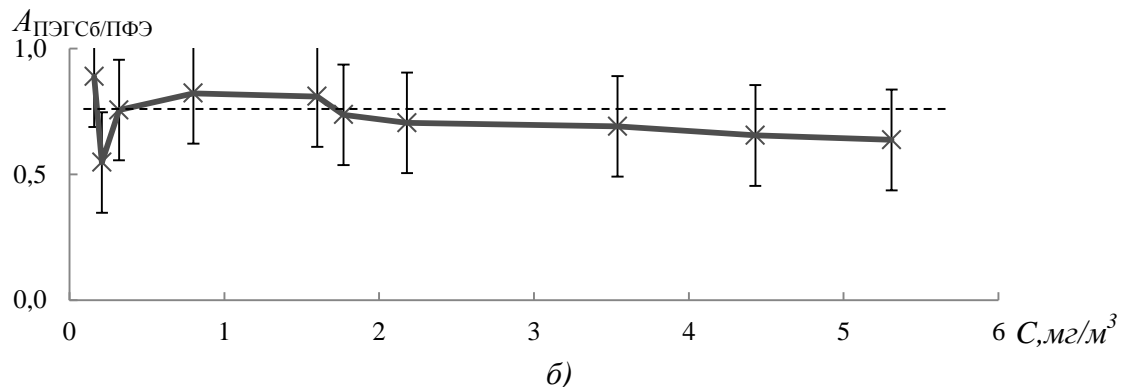
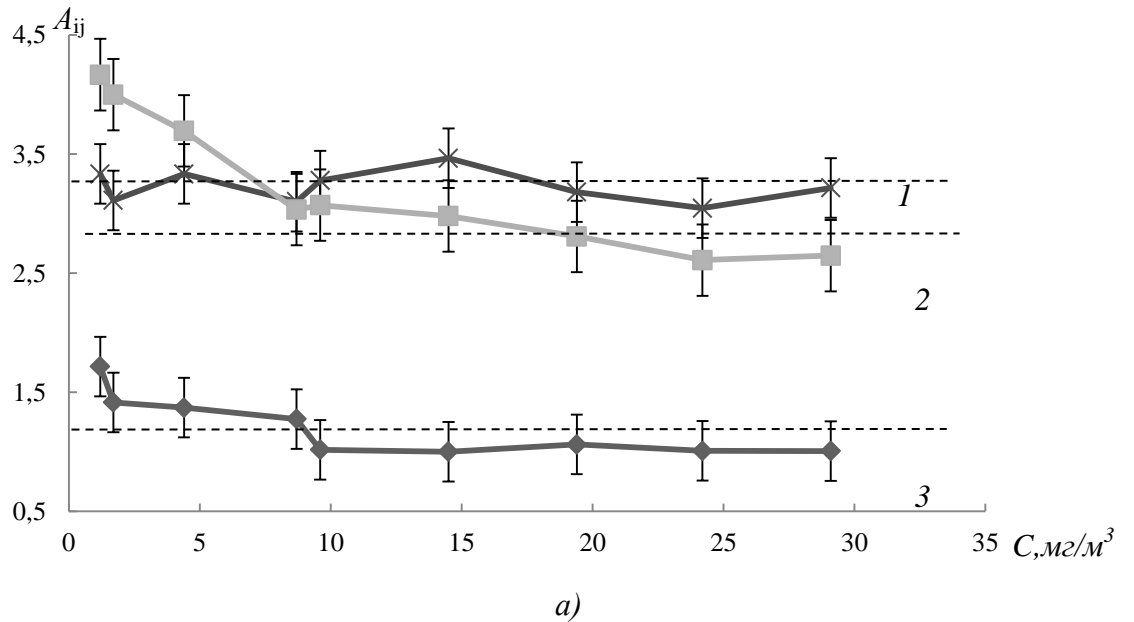


Рис. 3.14 Зависимость идентификационных параметров  $A_{\text{ПЭГСб/ТОФО}}$  (1),  $A_{\text{ПДЭГС/ТОФО}}$  (2),  $A_{\text{ПДЭГС/ПФЭ}}$  (3) от концентрации паров ацетона (а),  $A_{\text{ПЭГСб/ПФЭ}}$  от концентрации паров толуола (б).

Для проверки возможности идентификации паров ацетона и толуола, а также для оценки предела обнаружения их по выбранным параметрам, про-

анализированы газо-воздушные модельные смеси, в качестве мешающего компонента добавлены пары фенола, при различном соотношении концентраций, на уровне микросодержаний. По рассчитанным параметрам эффективности сорбции в смесях идентифицирован ацетон и толуол (табл. 3.24).

Таблица 3.24

Идентификационные параметры эффективности сорбции  $A_{ij}$  для модельных смесей ( $n=3$ ,  $P=0,95$ )

Состав смеси, мг/м <sup>3</sup>			Параметр $A_{ij}$ (i/j)		
Толуол	Ацетон	Фенол	ПЭГСб/ПФЭ	ПЭГСб/ТОФО	ПДЭГС/ПФЭ
0,22	8,7	0,02	<b>1,0*</b>	2,0	0,8
0,33	9,6	0,04	<b>1,0</b>	1,8	0,7
0,22	9,6	0,04	<b>1,0</b>	2,3	0,8
0,33	8,7	0,02	1,2	2,3	1,6
0,22	8,7	0,04	1,4	2,2	<b>1,3</b>
0,33	9,6	0,02	1,4	2,2	<b>1,3</b>
0,22	9,6	0,02	1,3	2,2	<b>1,3</b>
0,33	8,7	0,04	1,3	<b>2,4</b>	<b>1,2</b>
0,16	1,7	0	1,4	2,2	<b>1,4</b>
0	1,7	0,02	1,5	1,5	2,5
0,16	0	0,02	1,7	<b>2,5</b>	2,3
0	1,7	0,04	2,0	<b>3,0</b>	2,0
0,22	1,7	0,04	1,7	<b>2,5</b>	2,0
Критерий совпадения $d$			0,3	0,8	0,3

\* - жирным выделены значения параметров  $A_{ij}$ , близкие к идентификационным в пределах критерия совпадения

Установлено, что толуол правильно идентифицирован в трех смесях из одиннадцати, при этом обнаружение носит случайный характер и не связано с концентрациями других компонентов. По совокупности идентификационных параметров ацетон обнаружен в 8-ми смесях, однако для одной смеси по параметру  $A_{\text{ПЭГСб/ТОФО}}$  наблюдается ложноположительный результат.

Установлены пределы обнаружения паров толуола и ацетона по идентификационным параметрам эффективности сорбции  $A_{ij}$  с применением подхода [203], основанного на построении кривых эффективности экспоненциального распределения и расчета их параметров в программе Mathematica 8.0. Для ацетона предел обнаружения по совокупности параметров  $A_{\text{ПЭГСб/ТОФО}}$ ,  $A_{\text{ПДЭГС/ТОФО}}$ ,  $A_{\text{ПДЭГС/ПФЭ}}$  составил 11,5 мг/м<sup>3</sup>, для толуола по параметру



$A_{\text{ПДЭГСб/лФЭ}} = 0,6 \text{ мг/м}^3$ . Поскольку в анализируемых смесях концентрации веществ ниже предела обнаружения, то наблюдаемые ложноотрицательные и ложноположительные результаты носят случайный характер [194].

### 3.3.5 Влияние дрейфа сигналов пьезосенсоров на кинетический коэффициент сорбции для идентификации веществ

Ранее показано, что кинетический коэффициент сорбции  $Y_i$  может использоваться для идентификации соединений по особенностям взаимодействия веществ с пленкой сорбента, сохраняющимся при сорбции их смесей. Одним из условий применения коэффициента  $Y_i$  в качестве идентификационного является его независимость от концентрации аналита. Поэтому изучен характер выходных кривых сорбции и изменения величин  $Y_i$  для широкого диапазона концентраций толуола и ацетона (табл. 3.25).

Таблица 3.25

Кинетические коэффициенты сорбции  $Y_i$  для веществ и модельных смесей ( $n=3$ ,  $P=0,95$ )

Состав смеси, мг/м <sup>3</sup>			Параметр $Y_i \pm 0,1$		Ацетон С, мг/м <sup>3</sup>	$Y_{\text{ТОФО}} \pm 0,1$	Толуол, С, мг/м <sup>3</sup>	$Y_{\text{ПДЭГС}} \pm 0,1$
Толуол	Ацетон	Фенол	ПДЭГС	ТОФО				
0,22	8,7	0,02	<b>1,0*</b>	<b>1,2</b>	8,9	2,0	0,16	0,8
0,33	9,6	0,04	<b>1,1</b>	<b>1,0</b>	13,3	1,0	0,22	0,9
0,22	9,6	0,04	<b>1,1</b>	<b>1,0</b>	33,3	1,2	0,33	0,8
0,33	8,7	0,02	<b>1,1</b>	<b>1,0</b>	66,6	1,2	0,80	0,8
0,22	8,7	0,04	<b>0,6</b>	<b>0,8</b>	74,0	1,1	1,62	0,9
0,33	9,6	0,02	<b>0,6</b>	0,7	110	1,1	1,77	0,7
0,22	9,6	0,02	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>	148	1,0	2,23	0,8
0,33	8,7	0,04	<b>0,6</b>	<b>0,8</b>	185	1,0	3,64	0,9
0,16	1,7	0	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>	222	1,0	4,40	0,9
0	1,7	0,02	0,4	0,5			5,32	0,9
0,16	0	0,02	<b>0,5</b>	0,7				
0	1,7	0,04	0,3	0,4				
0,22	1,7	0,04	<b>0,5</b>	0,7				
Критерий совпадения $d$			0,3	0,3				

\* - жирным выделены значения коэффициентов  $Y_i$ , близкие к идентификационным в пределах критерия совпадения

Установлено, что в широком диапазоне концентраций индивидуальных веществ кинетический коэффициент сорбции  $Y_i$  остается постоянным в пределах погрешности эксперимента. Для паров толуола идентификационное значение  $Y_{\text{ПДЭГС}} = 0,8 \pm 0,1$  для всего изученного диапазона концентраций (0,16-5,32 мг/м<sup>3</sup>). Для паров ацетона идентификационное значение  $Y_{\text{ТОФО}} = 1,1 \pm 0,1$  для диапазона концентраций 1,7 – 29,1 мг/м<sup>3</sup>. Установлено, что по параметру стабильности сорбции  $Y_{\text{ПДЭГС}}$  толуол идентифицирован правильно во всех смесях, ацетон – по параметру  $Y_{\text{ТОФО}}$  только в 8 смесях, однако в 4-х смесях концентрация ацетона меньше значительно исследуемого диапазона, поэтому его идентификация по параметру стабильности сорбции в данных смесях менее надежна. При этом присутствие фенола в низкой концентрации не влияет на результаты идентификации толуола и ацетона.

Рассчитаны метрологические характеристики, как для методики с бинарным откликом [203], для обнаружения веществ с применением идентификационных параметров  $A_{ij}$  и  $Y_i$  при эксплуатации сенсоров в течение 1,5 лет (табл. 3.26).

Таблица 3.26

Метрологические характеристики идентификации ацетона и толуола по совокупности параметров  $A_{ij}$  и  $Y_i$ .

Вещество	Метрологические характеристики, %			
	Чувствительность	Специфичность	Надежность	Эффективность
Ацетон	89	50	39	87
Толуол	91	100	91	92

Установлено, что идентификация паров ацетона и толуола как в воздухе, так и в газо-воздушных смесях ЛОВ по совокупности параметров  $A_{ij}$  и  $Y_i$  характеризуется высокой чувствительностью и эффективностью. Специфичность обнаружения ацетона невелика, однако для тест-методов чувствительность и специфичность на уровне 50 % является приемлемой. Для толуола метрологические характеристики высокие, что позволяет оценить предложенный подход верным [194].

Следует отметить, что использовать корректировку дрейфа сигналов сенсоров многомерными методами, чтобы рассчитать параметры стабильности и эффективности сорбции невозможно, так как эти методы работают и изменяют всю матрицу данных одновременно. В данном случае для идентификации веществ при длительной работе сенсоров наиболее приемлемо проводить поверку сенсоров по чистому веществу. Однако, алгоритмы компенсации дрейфа сигналов сенсоров возможно использовать для решения задач классификации с применением методов хемометрики.

### 3.3.6 Применение алгоритма компенсации дрейфа сигналов сенсоров при увеличении времени эксплуатации для классификации веществ на группы

Исследовали возможность классификации веществ на группы с учетом компенсации дрейфа сигналов сенсоров с помощью метода главных компонент. Чтобы усложнить задачу и приблизить ее к реальным условиям, проводили сорбцию паров веществ еще в течение 6 мес., таким образом, общее время эксплуатации сенсоров составило 2 года.

Предположение о возможности компенсации дрейфа сигналов сенсоров с помощью математических алгоритмов основано на том, что при длительном использовании сенсоров для сорбции нескольких тест-веществ наблюдаемый дрейф сигналов является однонаправленным и его направление можно учесть при обработке данных. Для классификации веществ на группы с применением массива сенсоров традиционно используют матрицу данных, состоящую из сигналов нескольких сенсоров для каждой пробы из выборки. При обработке этой матрицы данных ( $X$ ) методом главных компонент определяют направление дрейфа для сигналов всех используемых сенсоров по его вектору ( $p$ ), численно соответствующему значениям полученной матрицы нагрузок для первой главной компоненты. Умножая вектор дрейфа на исходную матрицу данных, получаем матрицу, соответствующую дрейфу сигналов сенсоров ( $X \cdot p \cdot p^T$ ). Далее эта часть вычитается из исходной матрицы данных, в

результате остается скорректированная матрица данных ( $X_{\text{кор}}=X-X \cdot p \cdot p^T$ ), по которой проводят классификацию проб, например, с применением кластерного анализа.

Матрицу данных, сформированную из сигналов сенсоров при сорбции аналитов, разделили на два набора – тестовый и проверочный. В каждый набор входили результаты сорбции веществ различной концентрации, при этом в обучающий набор включены преимущественно сигналы сенсоров в начальный период эксплуатации (зона II, рис. 3,13) и 20 измерений при относительно стабильной работе сенсоров (зона III, рис. 3,13). В проверочный набор входили сигналы сенсоров после 300-го дня эксплуатации и результаты 10-ти случайных измерений по сорбции концентрированных паров веществ, не вошедших в обучающий набор. Матрицу сигналов сенсоров в парах токсикантов за два года обрабатывали методом главных компонент (рис. 3.15).

На графике счетов (рис. 3.15) представлены основные направления изменения сигналов сенсоров по исследуемым веществам (для толуола – пунктир с точкой, для хлороформа – пунктир и для ацетона – точками) и основное направление дрейфа (утолщенная стрелка), построенное методом сцепленной диагонализации.

Установлено, что направление дрейфа сигналов сенсоров для всех веществ за время эксплуатации различное. Наиболее значительные изменения сигналов сенсоров наблюдаются для паров хлороформа, следовательно, для распознавания хлороформа дрейф сенсоров за длительный период эксплуатации наиболее критичен. Кроме того, направление дрейфа сигналов сенсоров в парах ацетона и толуола сильно различаются, следовательно, применение корректировки дрейфа по рефересному газу будет не достаточно, поэтому для определения вектора дрейфа использовали метод сцепленной диагонализации.

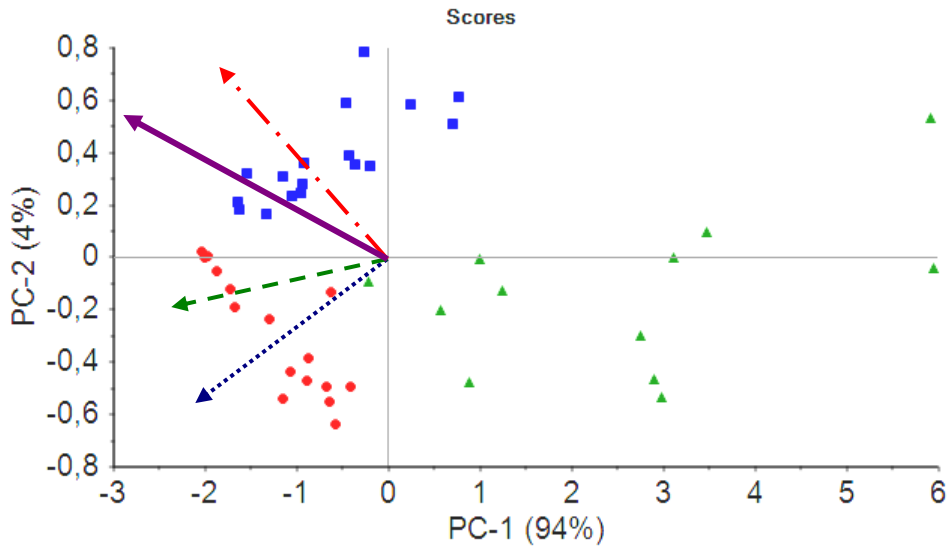


Рис. 3.15 График счетов МГК модели на обучающем наборе данных: проекции результатов сорбции ацетона обозначены квадратом, по сорбции толуола – кругом, по сорбции хлороформа – треугольником

Полученный вектор дрейфа применили для коррекции входной матрицы данных проверочной выборки по описанному подходу [201]. Для оценки результатов корректировки сигналов сенсоров провели кластерный анализ методом К-средних с оценкой расстояния по Чебышеву по результатам анализа проб из проверочной выборки с учетом и без учета дрейфа сигналов сенсоров (табл. 3.26).

Таблица 3.26

Результаты классификации проб из проверочной выборки

Вещество	Процент правильно классифицированных образцов	
	Без учета дрейфа	С учетом дрейфа
Ацетон	64	100
Толуол	93	93
Хлороформ	80	100

Как видно из табл. 3.26, компенсация дрейфа с помощью метода главных компонент значительно улучшает результаты классификации для ацетона и хлороформа при длительной эксплуатации сенсоров, в том числе с учетом сильных нагрузок высокими концентрациями веществ. Таким образом, возможно применение массива сенсоров с различными пленками для ранжи-

рования и классификации веществ в течение 2-х лет, но только с учетом компенсации дрейфа.

В результате проведенных расчетов, установлено, что полуколичественный анализ по отдельным значениям сигналов пьезосенсоров с пленками ПЭГСб, ПФЭ, ТОФО, ПДЭГС и площади «визуального отпечатка» сигналов массива сенсоров возможен при незначительном дрейфе базовой линии сенсоров (1-5 кГц) и потере массы пленок сорбентов на электродах ПКР не более 5 %, что соответствует 2-м мес. эксплуатации при нагрузке высокими концентрациями тест-веществ и 1-му году при сорбции разбавленных паров ЛОВ. Для решения задач классификации возможно применение массива 4-х пьезосенсоров с учетом компенсации дрейфа их сигналов в течение 2-х лет эксплуатации, включая полгода работы в жестких условиях (сорбция высоких концентраций тест-веществ). При стабильной работе сенсоров и потере массы пленок сорбентов на электродах ПКР в пределах 15 % возможна идентификация веществ по параметрам эффективности  $A_{ij}$  и кинетическим коэффициентам сорбции  $Y_i$  в течение 1 года при сорбции микроколичеств веществ. В жестких условиях эксплуатации идентификация веществ помощью расчетных параметров массива пьезосенсоров невозможна [194].

Общие рекомендации по применению сорбентов различной природы в качестве покрытий пьезосенсоров приведены на рис. 3.16.

Следует отметить, что при эксплуатации сенсоров дольше указанных на рис. 3.16 сроков возможно проведение качественного и количественного анализа после поверки пьезосенсоров по стандартам веществ и корректировки градуировочных линий, параметров эффективности и стабильности сорбции.



Рис. 3.16 Длительность эксплуатации пьезосенсоров при сорбции паров органических соединений

### Обобщение результатов 3 главы

Сформирован универсальный массив сенсоров для многоканального анализатора газов «МАГ-8» с пленками: ПВ, ПК, ПК с  $\text{FeCl}_3$ , ПЭГСб, ПЭГФ, ПДЭГС, ПФЭ, ТОФО. Массив позволяет детектировать ароматические соединения (бензол, толуол, фенол, стирол), алифатические спирты ( $\text{C}_2\text{--C}_4$ ) нормального и изомерного строения, кетоны (ацетон) и альдегиды.

Оценены основные эксплуатационные характеристики массива «Polymers» и показана приемлемость традиционных аналитических сигналов – максимальных откликов сенсоров ( $\Delta F_{max}$ , Гц), площади кинетического «визуального отпечатка» ( $\Sigma S_{\text{в.о.}}$ , Гц с), а также особенности геометрии «визуальных

отпечатков» максимальных сигналов сенсоров и кинетических для сравнения содержания выбранных аналитов в объектах анализа.

Определены идентификационные параметры эффективности сорбции для конкретных аналитов. Предложены новые параметры, которые позволяют высоко надежно решить задачи идентификации. Впервые предложены и обоснованы кинетические коэффициенты сорбции  $Y_i$ , геометрические параметры фрагментов фигуры «визуальных отпечатков» максимальных сигналов сенсоров  $m_{ijn}$  и  $\alpha_{ijn}$ , для расчета которых разработана программа «Little Birds» для идентификации отдельных изученных легколетучих веществ в смесях.

Показана возможность применения хемометрических алгоритмов обработки данных (кластерный анализа, МГК) анализатора газов «МАГ-8» с для идентификации отдельных классов соединений в газовых смесях. Показана возможность дифференцирования состава сложных смесей с содержанием аналитов на уровне микроконцентраций.

Впервые обоснован срок службы газовых пьезосенсоров при детектировании паров органических соединений различных концентраций. Рассмотрены особенности дрейфа базовой линии пьезосенсоров с различными по природе покрытиями при длительной эксплуатации в парах органических соединений при содержании их в широком диапазоне концентраций. Оценено влияние стадии компенсации дрейфа сигналов пьезосенсоров при длительной эксплуатации на результаты качественного анализа.

На основании полученных данных разработан алгоритм анализа полимерсодержащих материалов и воздуха закрытых помещений (рис. 3.17).

Алгоритм представлен для решения различных задач анализа на основе применения массива с условным названием «Polymers» с полным и сокращенным набором сенсоров («Polymers<sup>mini</sup>»). Такой подход объясняется расширением возможностей анализа и осуществлении как в лаборатории (8 сенсоров), так и в режиме «на месте» (4 сенсора).



Микропримеси

Изделия							
Фенолформальдегидные пластики	ДВП, ДСП, МДФ и т.п. (фенолформальдегидные смолы)			Полистирольные пластики	ПВХ Пластики	ПВХ-пластизоли	
Фенол Формальдегид Ацетальдегид Метанол, Бутанол-1 Бензол, Тoluол	Формальдегид, Фенол Метанол, Аммиак			Стирол Метанол, Бутанол-1 Формальдегид Бензол, Тoluол Этилбензол	Винил хлористый, Ацетальдегид Ацетон, Метанол Пропанол-1, Пропанол-2 Бутанол-1, Бутанол-2 Бензол, Тoluол Диоктилфталат		
Анализ в лаборатории → Массив сенсоров «E-nose» (1-2 года) → проверка по тест-веществам							
1. ПВ	2. ПК	3. ПК с Fe	4. ПЭГСб	5. ПЭГФ	6. ЦДЭГС (ПЭГС)	7. ПФЭ	8. ТОФО

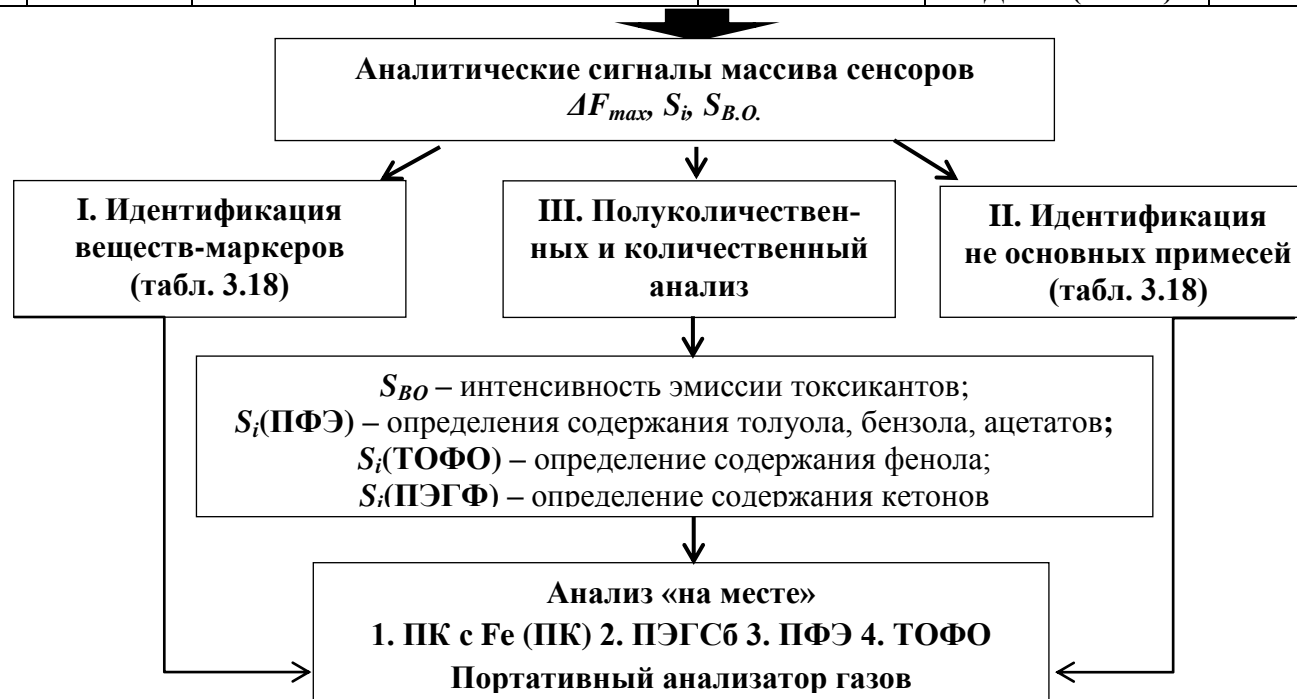


Рис. 3.17. Алгоритм анализа полимерных и полимерсодержащих материалов при инжекторном вводе РФФ.

#### **ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОЦЕНКИ УРОВНЯ ЭМИССИИ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Стандартные методики определения уровня эмиссии мономеров и вспомогательных соединений из полимерных материалов (одорометрические исследования, методы газовой хроматографии), включают многостадийную подготовку пробы, трудоемкие операции с использованием широкого набора реактивов и лабораторной посуды, приборов, часто длительны, имеют ограничения по уровню количественного определения веществ [63-65].

При рутинном анализе и, особенно в режиме «на месте», во внелабораторных условиях, доминирующее значение приобретает время проведения всех операций, поэтому актуальна разработка более простых, менее реактивовозатратных способов оценки уровня эмиссии загрязняющих веществ в воздух из бытовых изделий, которые могут стать источниками экологической опасности. Быстрая оценка уровня эмиссии мономеров из полимерных изделий возможна по составу равновесной газовой фазы (РГФ) над ними, а в помещении – вблизи поверхности.

Сенсорные системы удобны и просты в эксплуатации по сравнению с газовыми хроматографами, что позволяет применять их в лабораториях для быстрой оценки состава РГФ и уровня эмиссии легколетучих соединений из полимерных материалов. Применение сложных методов математической обработки матрицы экспериментальных данных - методов хемометрики – позволяет получить детальную аналитическую информацию о влиянии различных факторов на достоверность полученных результатов, а так же составить математическую модель для ранжирования образцов на группы опасности.

На основании установленных особенностей сорбции паров отдельных легколетучих органических соединений разработаны и широко апробированы новые способы оценки уровня эмиссии токсичных соединений из полимерных материалов, основанные на пьезокварцевом микровзвешивании массивом пьезосенсоров РГФ над ними [204-212].

С учетом литературного обзора, на основании теоретических исследований и практических результатов доказана возможность применения многоканального анализатора газов «МАГ-8» для оценки уровня эмиссии ЛОС и безопасности широкого набора полимерсодержащих материалов и готовых изделий. Главное условие применения – правильная пробоподготовка с учетом видов изделий, которые разделяют на несколько групп:

1. Цельно-блоковые полимерные изделия (оконные рамы, игрушки из пластмасс, коробки для компакт дисков и т.п.).
2. Изделия на основе полимерных композиций (ДВП, МДФ, ДСП и т.п.).
3. С полимерными пленками или не блочные (обои, искусственная кожа, пластизоль).
4. Воздух в локальных очагах над изделиями или в помещении.

Пробоподготовка в большинстве случаев, согласно ГОСТам, приводит к разрушению образца. Возможен анализ и без разрушения. Разработан комплекс способов анализа полимеров и изделий из них, а также воздуха закрытых помещений (рис. 4.1).

При анализе полимерных материалов, применяли массив сенсоров с различными алгоритмами (уровнями) обработки данных измерения. На первом уровне возможно получение самой общей информации о состоянии образца с ранжированием на 2 группы – есть искомый признак (вещество-маркер) или нет. На втором уровне обработки данных можно получить более детальную информацию о состоянии образца с ранжированием на несколько групп в зависимости от уровня эмиссии токсичных соединений полимерных материалов. Третий уровень обработки данных позволяет максимально дифференцировать пробы на группы по типу пластика и оценить опасность изделия.

**СПОСОБЫ АНАЛИЗА ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ  
НА МНОГОКАНАЛЬНОМ АНАЛИЗАТОРЕ ГАЗОВ «МАГ-8»**

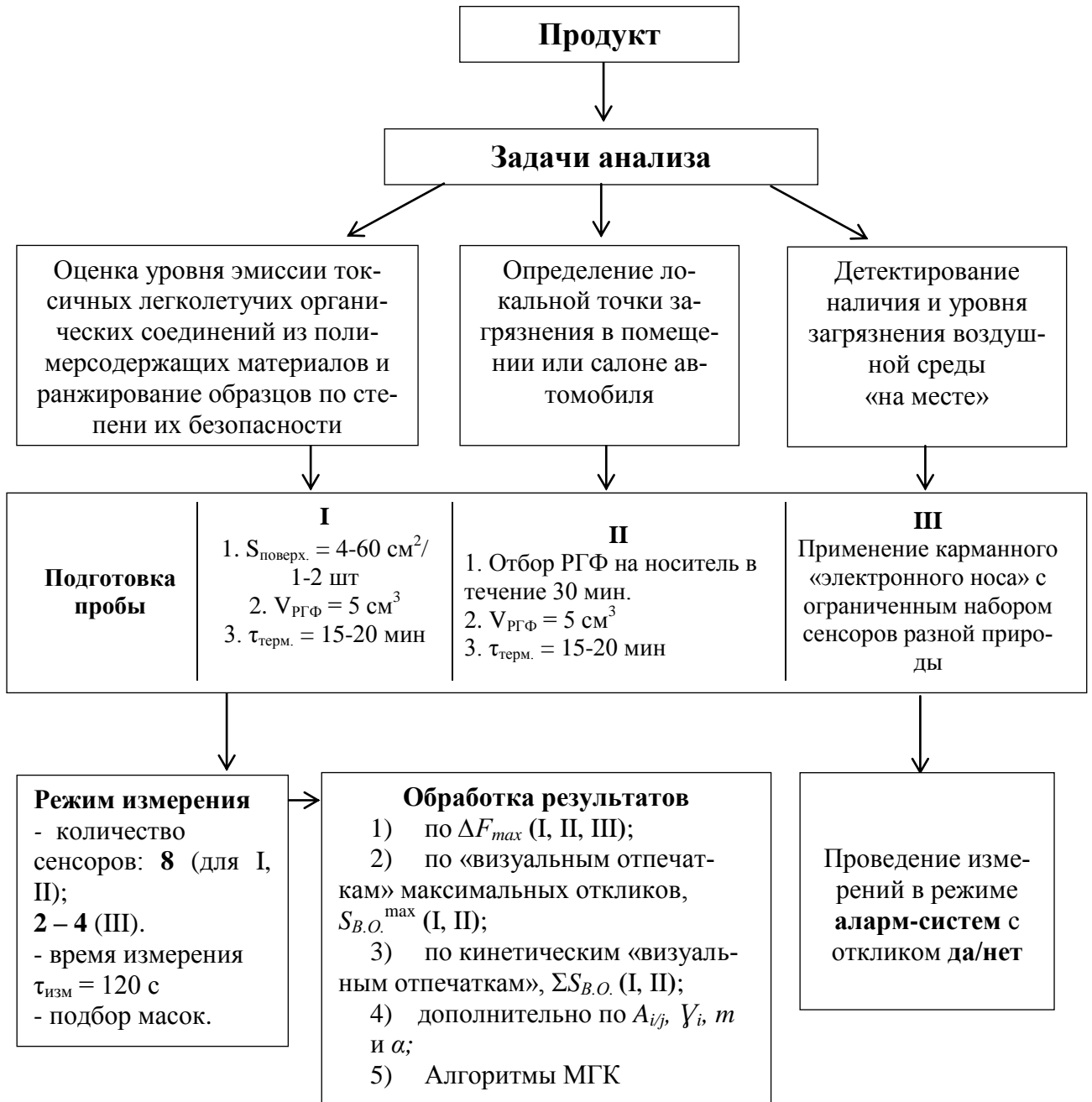


Рис.4.1. Схема проведения анализа полимерсодержащих материалов и воздуха закрытых помещений

Продemonстрируем разработанную методологию анализа некоторых видов полимерных материалов по содержанию в РГФ над ними специфических веществ, и оценки уровня эмиссии их из изделий, определения источников локального загрязнения замкнутых помещений.

#### **4.1 Разработка способа идентификации вида пластмасс по специфическим веществам в РФ над ними**

В состав полимерных материалов могут вводиться отвердители, пластификаторы, стабилизаторы и другие вспомогательные вещества, также в их составе кроме макромолекул и добавок могут присутствовать остатки незаполимеризованных мономеров, катализаторы полимеризации или поликонденсации, продукты деструкции. Мономеры реактивны и биологически агрессивны – они способны поражать кожу и слизистые оболочки, некоторые из них обладают аллергенным действием, влияют на печень, репродуктивную функцию, могут индуцировать канцерогенез. Пластификаторы токсичны. При использовании пластмассовых изделий почти всегда вероятно их выделение. Количество пластификаторов в полимерных материалах может достигать 60 %.

Важное гигиеническое значение имеют процессы деструкции и старения полимерных материалов, так как эти явления связаны с выделением в окружающую среду вредных химических веществ. Процесс деструкции и старения полимерных материалов протекают под воздействием определенных факторов окружающей среды, важнейшими из которых являются окисление (влияние кислорода воздуха).

Пластмассы способны выделять в окружающую среду вещества, оставшиеся или образовавшиеся в полимерах при их синтезе, а также в процессе производства, хранения, распределения, потребления и утилизации [213]. К наиболее опасным легколетучим компонентам полимерных изделий относят стирол, ксилол, фенол, винилхлорид, формальдегид [10, 11]. Постоянная эмиссия этих соединений, относящихся соответственно ко II и I классу опасности, нарушают экологический климат в закрытом помещении. Содержание свободных токсичных и опасных соединений (мономеры, остатки растворителя) в изделиях из полимерных материалов, контактирующих с пищей, строго нормировано [179]. Однако, на сегодняшний день контроль эмиссии токсичных веществ необходим для пластмасс любого назначения. Санитар-

но-гигиеническая характеристика безопасности изделия включает комплекс показателей, определяющих потенциальную опасность полимерных материалов для здоровья человека и их соответствие гигиеническим требованиям, которые предъявляют к материалам и изделиям конкретного назначения. Санитарно-гигиенические свойства полимерных материалов определяют с помощью органолептических, санитарно-химических и токсикологических методов исследований. Органолептические исследования должны установить, выделяются ли из материала в окружающую среду (воздух, вода) пахучие вещества или привкусы, которые могут быть обнаружены с помощью органов чувств. Запах определяют по 6-балльной шкале. Интенсивность запаха выше 2-х баллов не допускается в любых видах изделий для потребителей любой возрастной категории. Санитарно-химические исследования направлены на установление выделяющихся из полимерных материала низкомолекулярных веществ. Санитарно-химические исследования проводят с помощью моделирования реальных условий эксплуатации изделий в контакте со специальными средствами, имитирующими реальные условия. Ориентировочной величиной для предварительного суждения о возможности контакта полимерного материала с окружающей средой могут служить предельно допустимые концентрации (ПДК) веществ, мигрирующих в модельные смеси. Токсикологические исследования, которые проводят в несколько этапов, выявляют токсическое действие на организм выделяющихся из полимерных изделий низкомолекулярных веществ. Первичная оценка заключается обычно в проведении кратковременных опытов на животных. С точки зрения токсикологии наибольшую опасность для здоровья представляют входящие в состав пластмасс пластификаторы [62, 213, 214].

На сегодняшний день особое внимание уделяют газохроматографическим методам определения экотоксикантов в строительных материалах.

Сложное аппаратное оформление и зачастую многостадийная подготовка проб этих методов повышают продолжительность измерения, что уменьшает вероятность их применения для серийного анализа. Сенсорная

оценка органолептических показателей (вкус, запах) проводится специально обученными экспертами, что не исключает субъективизма, несмотря на существующие статистически обоснованные методы их обработки.

На основании ранее полученных и систематизированных результатов разработан способ идентификации вида пластмасс по специфическим веществам в РГФ над ними с применением многоканального анализатора газов «МАГ-8».

В качестве объектов исследования выбраны образцы изделий непищевых пластмасс бытового назначения из наиболее распространенных в быту 3-х видов полимеров (фенолформальдегидных, стирольных и винилхлоридных): 3 коробки для CD и DVD дисков различного производства (Образцы 1-3), полистирол высокого давления (образец 4), фрагмент оконного блока из ПВХ (образец 5), упаковка от чая (образец 6), деталь от пылесоса (образец 7), ПВХ-пластизоль (образец 8).

*Подготовка проб к анализу.* Образцы изделий мелко измельчали согласно ГОСТ 11235-75 и среднюю пробу массой 5,00 г помещали в индивидуальный пробоотборник, термостатировали при температуре  $20 \pm 2$  °С в течение 30 мин для насыщения газовой фазы легколетучими соединениями. Далее отбирали РГФ объемом  $3,0 \text{ см}^3$  в индивидуальный газовый шприц и вводили в ячейку детектирования. Продолжительность детектирования – 2 мин.

Для каждого вида пластмасс характерен свой состав РГФ и специфические вещества-маркеры: фенол (фенолформальдегидные), стирол (полистирольные), ацетон (винилхлоридные). Для оценки уровня эмиссии ЛОС из полимерных материалов, помимо целевых компонентов, учитывали присутствие других веществ в составе РГФ, таких как спирты, толуол, бензол (рис. 3.17, стр. 138).

Исследования проводили на ранее выбранном массиве «Polymers», который формировали с учетом необходимости отдельного детектирования органических соединений полимеров.

В качестве аналитической информации многоканального анализатора газов «МАГ-8» применяли максимальные отклики пьезосенсоров  $\Delta F_{max}$ , Гц, «визуальные отпечатки» максимальных откликов массива пьезосенсоров; площадь «визуальных отпечатков» –  $S_{B.O.}^{max}$ , Гц·с., идентификационные параметры  $A_{ij}$ ,  $Y_i$ ,  $m_{ijn}$  и  $\alpha_{ijn}$ .

В идентичных условиях получены «визуальные отпечатки» максимальных откликов пьезосенсоров в РФФ над образцами пластмасс (рис. 4.2) и рассчитаны площади полных «визуальных отпечатков», которая в наибольшей степени коррелирует с содержанием всех компонентов в равновесной газовой фазе над образцами пластмасс, которые могут сорбироваться на выбранных пленках сорбентов.

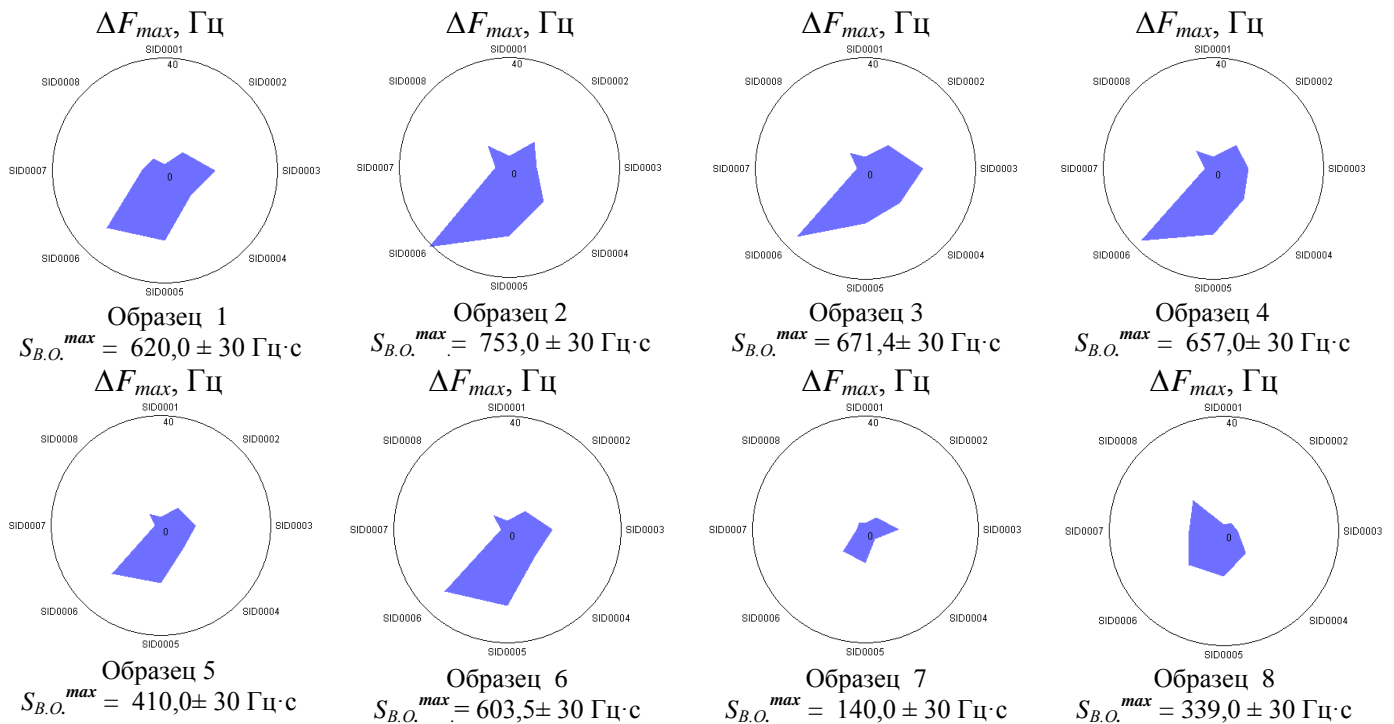


Рис. 4.2. «Визуальные отпечатки» максимальных сигналов сенсоров в РФФ над стружкой полимерными материалами

Установлено, что по форме «визуальных отпечатков» максимальных сигналов сенсоров идентификация веществ в составе РФФ над полимерами затруднена. С учетом значений площадей «визуальных отпечатков» возможно условно разделить образцы на 3 группы по уровню эмиссии соединений: I



группа ( $S_{B.O.}^{max} > 500$  Гц·с) – образцы 1, 2, 3, 4, 6; II группа ( $S_{B.O.}^{max}$  от 300-500 Гц·с) – образцы 5, 8 и III группа ( $S_{B.O.}^{max} < 300$  Гц·с) – образец 7.

Первичная аналитическая информация анализатора газов для изучения состава РГФ над пластмассами малоинформативная. Поэтому для получения информации о составе РГФ над пробами применяли идентификационные параметры  $A_{ij}$  и  $Y_i$  и дополнительно рассчитывали параметры  $m_{ijn}$  и  $\alpha_{ijn}$  (табл. 4.1 и таблицы 6-9, Приложение), значения которых сопоставляли с ранее полученными параметрами для индивидуальных тест-веществ и их смесей (табл. 3.7-3.11).

На основании полученных данных по совокупности идентификационных параметров, с высокой вероятностью образцы 1, 2, 3, 6, 7 можно отнести к фенолформальдегидным пластикам, по наличию в РГФ паров фенола, специфического вещества-маркера для данного вида пластмасс, образец 4 – к полистирольным, а 8 – поливинилхлоридным пластикам. Идентификация полимера, из которого изготовлен образец 5, затруднена.



Для проверки правильности интерпретации результатов проводили газохроматографический анализ образцов 2-6, 8 на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором при нескольких температурных режимах отбора пробы: от 30 до 100 °С с шагом в 10 °С.<sup>1</sup>

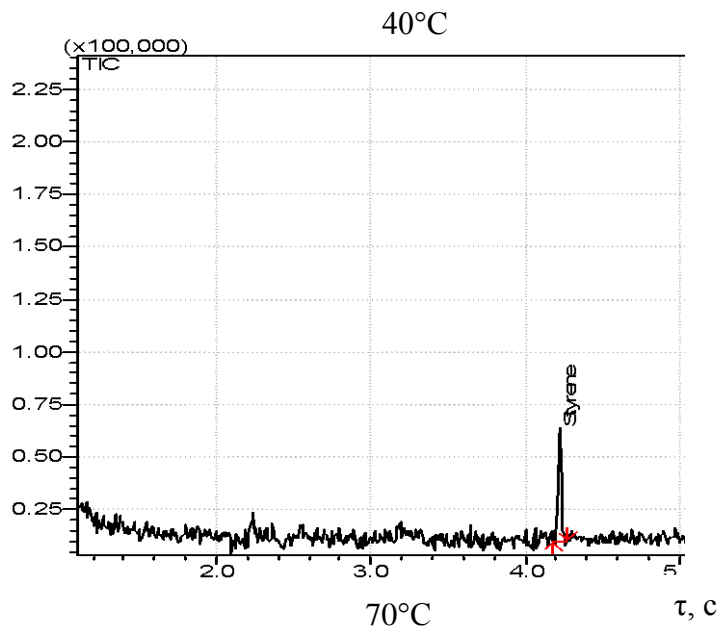
Установлено, что значимые результаты на хроматограмме зафиксированы для пробы 4 только при нагреве пробы до 70 °С. При этой температуре заметно эмитируют стирол, толуол, соединения бензола и ксилола, их гомологи и производные (рис. 4.2). Отметим, что методом пьезокварцевого микровзвешивания данные соединения детектируются уже при температуре 20 °С.

Для образцов 2,3 и 6 установлено присутствие фенола в этих образцах, что подтвердило правильность установления вида пластика с применением сенсоров (рис. 2 и табл. 10, Приложение). Для образца 8 установлено присутствие кетона, что характерно для винилхлоридных пластмасс, тогда как для 5 образца с применением газовой хроматографии также затруднена идентификация вида полимера по наличию специфических веществ-маркеров (рис. 2, Приложение).

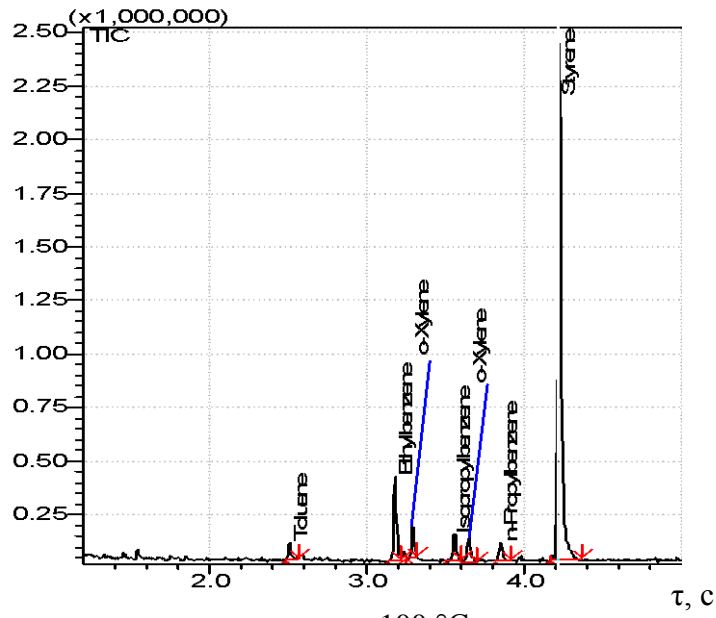
Дополнительно в качестве альтернативной для определения фенола в полимерных изделиях применена методика фотометрирования его водного экстракта, полученного из полимерной стружки, после реакции с 4-аминоантипирином [64]. Для этого выбрали 2 образца фенолформальдегидных пластмасс (образец 1 и 7), для которых уровень эмиссии ЛОС различен. По площади «визуального отпечатка», являющейся количественной мерой пьезокварцевого микровзвешивания, установлено, что из образца 1 выделяется легколетучих соединений в 4,5 раза больше, чем из образца 6.

---

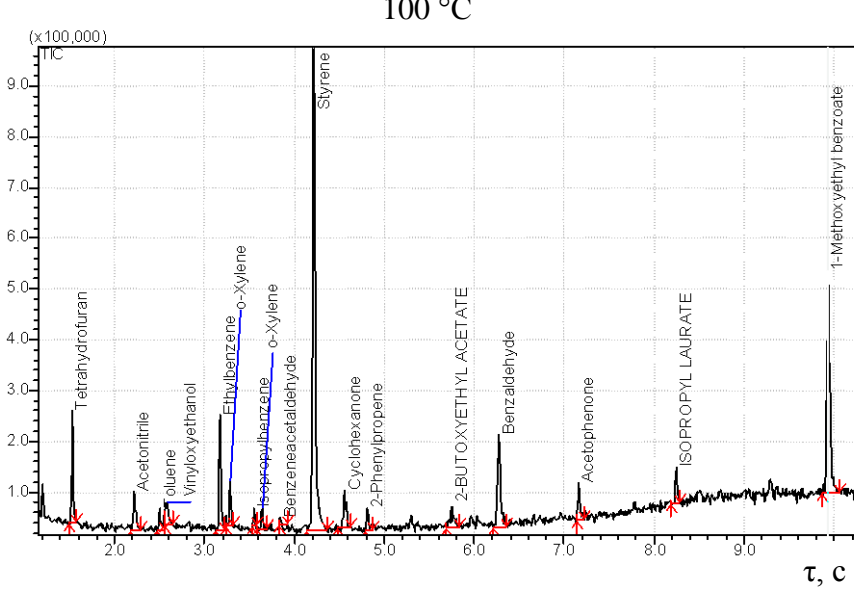
<sup>1</sup> Анализ выполнен научным сотрудником, к.х.н. Силиной Ю.Е.



Идентифицируемые вещества
Стирол



Идентифицируемые вещества
Стирол
Толуол
Этилбензол
o-ксилол
Изопропилбензол
н-пропилбензол



Идентифицируемые вещества
Стирол
Тетрогидрофуран
Ацетонитрил
Толуол
Этилбензол
o-ксилол
Изопропилбензол
Бензоацетальдегид
Циклогексанон
2-фенилпропил
2-бутоксиэтилацетат
Бензоальдегид
Ацетофенон
1-метоксиэтилбензоат

Рис.4.2 – Хроматограммы, полученные при анализе образца полистирольного пластика при 3-х температурных режимах

Содержание фенола определяли методом градуировочного графика и рассчитывали по уравнению:  $S_{B.O.}^{max} = 1959 \cdot C_{\phi} + 35$  ( $R^2 = 0,99$ ),  $C_{\phi}$  – концентрация фенола в газо-воздушной смеси, мг/дм<sup>3</sup>;  $A = 0,53 \cdot C_{\phi}$ ,  $C_{\phi}$  – концентрация фенола в водном растворе, мг/дм<sup>3</sup>. Результаты сравнили со значениями допустимых количеств миграции фенола (ДКМ<sub>ф</sub>) для пищевых пластмасс на основе фенолформальдегидных смол 0.05 мг/дм<sup>3</sup> [179]. Установлено превышение ДКМ<sub>ф</sub> в 7 образце в 2 раза, в образце 1 – в 4.5 раза. Результаты, полученные по стандартной методике и с применением массива сенсоров, представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Сравнение результатов определения фенола в полимерах  
двумя методами

Метод № образца	Спектрометрия по реакции с 4-аминоантипирином		Пьезокварцевое микровзвешивание мас- сивом сенсоров	
	$C_{\phi}$ , мг/м <sup>3</sup>	$m_{\phi}$ в воде, мг	$S_{в.о.}$ , Гц·с	$m_{\phi}$ , мкг
Образец 7	0.11	0.0055	140	0.13
Образец 1	0.23	0.0115	620	0.54
Различие со- держания	в 2.1 раза		в 4.5 раза	

Сравнительная оценка стандартных методов определения микропримесей в полимерах с пьезокварцевым микровзвешиванием и результаты идентификации вида полимера по специфическим веществам-маркерам представлены в таблице 4.4.

С применением сенсоров надежно идентифицируются фенолформальдегидные и полистирольные пластики, также возможно определение ПВХ-пластизоля по наличию в РФФ над образцами специфических веществ-маркеров. Определение вида пластика 5 образца затруднена, что объясняется природой материала (жесткий ПВХ), который является наиболее безопасным материалом.

Идентификация вида полимеров по результатам детектирования веществ-маркеров 3-мя методами

Образцы	Идентифицируемые соединения			Вид полимера
	Пьезокварцевое микровзвешивание массивом сенсоров	Газохроматографический анализ	Молекулярно-абсорбционная спектроскопия	
1	Фенол, ацетон	–	Фенол	ФФ
2	Фенол	Фенол, 2-гексанон	–	ФФ
3	Фенол	Фенол, этиленгликоль	–	ФФ
4	Стирол, спирты	Стирол, толуол, ацетонитрил, этилбензол, о-ксилол и т.д.	–	ПС
5	Спирты	Фенол	–	?
6	Фенол, спирты	Фенол, толуол, этилбензол, стирола, бутанол-1 и т.д.	–	ФФ
7	Фенол	–	Фенол	ФФ
8	Ацетон	Кетон, гексанол, N,N-диметилформамид и т.д.	–	ПВХ

Так как в настоящее время наиболее важным является определение безопасности материалов, то для потребителя в большей степени важны не количественные критерии, а более интуитивно-понятное определение по критерию и степени опасности. Поэтому предложен следующий алгоритм классификации полимерных изделий на группы опасности. Название групп опасности взяты из классификации ТБО. Предлагаются следующие группы опасности:

- I группа – чрезвычайно опасные;
- II группа – высоко опасные;
- III группа – умеренно опасные;
- IV группа – малоопасные;
- V группа – практически неопасные.

Для отнесения изделия к одному из этих групп из идентифицируемых в нем ЛОС выбираем вещество с наивысшим классом опасности, например, если в РФ идентифицируется фенол, толуол, бензол и ацетон, то за основу расчета выбираем фенол. Такой подход является общепринятым при определении опасности воздействия. Так как предлагаемые способы с применением пьезокварцевого микровзвешивания позволяют идентифицировать надежно

фенол, бензол/толуол, ацетон, стирол, ацетальдегид, поэтому по результатам анализа не предоставляется возможным оценка материалов, которые могут быть отнесены к группе «чрезвычайно опасные». Основой для классификации в эту группу являются вещества 1 класса опасности (например, формальдегид, винилхлорид и т.д.). На остальные группы предлагается делить изделия также с учетом содержания опасных веществ в них. Условной границей примем уровень 5 и 10 ПДК<sub>с.с.</sub>. Превышение 10 ПДК<sub>с.с.</sub> для веществ низких классов опасности позволяет отнести изделие к более высокому уровню классификации, с учетом этого предлагается следующие критерии для оценке безопасности изделий из полимеров после детектирования в РФФ ЛОС массивом пьезосенсоров «Polymers» (табл. 4.5).

Таблица 4.5

## Критерии ранжирования образцов на группы опасности

Алгоритм оценки опасности полимеров			
Класс опасности детектируемого соединения	Уровень их содержания (по $\Delta F_{max}$ )	Группы опасности	
2	От 5 ПДК <sub>с.с.</sub> и выше	Высоко опасные	II
3	От 10 ПДК <sub>с.с.</sub> и выше		
3	От 5 ПДК <sub>с.с.</sub> и выше	Умеренно опасные	III
4	От 10 ПДК <sub>с.с.</sub> и выше		
2 или 3	До 5 ПДК <sub>с.с.</sub>	Малоопасные	IV
4	От 5 ПДК <sub>с.с.</sub> и выше		
2 или 3	Ниже уровня ПДК <sub>с.с.</sub>	Практически неопасные	V
4	До 5 ПДК <sub>с.с.</sub>		

В качестве количественных критериев для нахождения концентрации идентифицированных соединений будем использовать максимальные сигналы наиболее специфических сенсоров к выбранным анализам с учетом ранее построенных градуировочных зависимостей (рис. 1, Приложение) и основных количественных характеристик сенсоров при сорбции аналитов (табл 3.21, п.3.2.6). Принятый алгоритм в дальнейшем применен для ранжирования по группам опасности анализируемых образцов изделий из полимерных материалов (табл. 4.6).

Ранжирование образцов изделий из полимерных материалов  
на группы опасности

Образец	Наиболее опасное детектируемое соединение	Класс опасности	$\Delta F_{max}$	$c$ , мг/м <sup>3</sup> (согласно табл. 3.21)	Превышение ПДК <sub>с.с.</sub>	Группа опасности
1	Фенол	2	6	0,015	В 5 раз	II
2	Фенол	2	11	0,02	В 9 раз	II
3	Фенол	2	8	0,019	В 6 раз	II
4	Стирол	2	3	0,01	В 5 раз	II
5	–	–	–	–	–	–
6	Фенол	2	7	0,017	В 5,7 раз	II
7	Фенол	2	3	0,009	В 3 раза	IV
8	Ацетон	4	16	4,36	В 12 раз	III

На основании полученных данных, установлено, что для всех образцов изделий из полимеров наблюдается превышение ПДК<sub>с.с.</sub> по специфическим вещества-маркерам. Для образцов 1-4, 6 по фенолу и стиролу превышение ПДК<sub>с.с.</sub> более чем в 5 раз, что соответствует II группе опасности. Таким образом, все рассмотренные изделия из полимерных материалов являются потенциально опасными для человека.

Применение анализатора газов «МАГ-8» приводит к существенному сокращению времени испытаний (120 с) и получения общей, но важной первичной информации о состоянии образца, не требуют сложной подготовки пробы к анализу, применения вспомогательных реактивов и дорогостоящих устройств.

*Способ апробирован и внедрен в практику ООО МИП «ПолиМирПлюс» для экспертизы изделий непищевых пластмасс бытового назначения. Также данный способ внедрен в лабораторный практикум курса по выбору «Современные методы анализа» для бакалавров, обучающихся по направлению 18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии (профиль ООС и РИПР). Акты внедрения прилагаются (Приложение 2).*



## **4.2 Способ оценки уровня эмиссии ЛОС и безопасности листовых композиционных материалов**

Опасность листовых композиционных материалов (ДСП, ДВП, МДФ и т.п.) и покрытия из фанеры, из которых сделаны некоторые шкафы и столы, в том, что эти материалы выделяют фенол и формальдегид, одни из самых распространённых загрязнителей воздуха в помещениях [215, 216]. После прессовки древесно-стружечные плиты облицовывают пленками, изготовленными из термореактивных полимеров. Такие высокоактивные вещества, как формальдегиды, фенолы, фталаты и полимеры, выделяющиеся из ДСП, являются очень вредными для здоровья человека. Их наличие легко определяется по неприятному запаху [215].

По мнению некоторых специалистов, со временем мебель начинает выделять вредные вещества еще сильнее, поскольку смолы начинают разлагаться. Самым опасным древесным материалом является ДСП, который прессуется в условиях высокой температуры и сильного давления. При этом в мелкую древесную стружку добавляют искусственные (карбамидоформальдегидные или фенолоформальдегидные) смолы в качестве связующего компонента. МДФ – высококачественный (и более дорогой) мебельный материал, получаемый методом горячего прессования древесной пыли без использования токсичных связующих.

Листовые композиционные материалы, используемые при производстве мебели, должны быть покрыты шпоном, ламинированы и защищены слоем ПВХ. Однако данные покрытия также могут выделять не менее опасные токсичные соединения, также опасность представляют клей и мастика, на которых держатся покрытия.

На основании ранее полученных результатов разработан способ оценки уровня эмиссии ЛОС и безопасности листовых композиционных материалов с применением многоканального анализатора газов «МАГ-8».

В качестве объектов исследования для апробации способа оценки безопасности листовых композиционных материалов (ЛКМ) выбрано 12 образцов изделий с различным покрытием и без (табл. 2.3 , стр. 47).

*Подготовка проб к анализу.* Образцы изделий с одинаковой площадью поверхности  $20 \text{ см}^2$  помещали в индивидуальные пробоотборники, выдерживали в течение 15-20 мин при температуре  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  до насыщения воздуха легколетучими органическими соединениями. Далее отбирали РГФ объемом  $3,0 \text{ см}^3$  в индивидуальный газовый шприц и вводили в ячейку детектирования. Продолжительность детектирования – 120 с.

Исследования проводили на ранее выбранном массиве «Polymers», который формировали с учетом необходимости отдельного детектирования органических соединений полимеров.

В качестве аналитической информации многоканального анализатора газов «МАГ-8» применяли максимальные отклики пьезосенсоров  $\Delta F_{max}$ , Гц, «визуальные отпечатки» максимальных откликов массива пьезосенсоров и кинетические; площадь «визуальных отпечатков» –  $S_{B.O.}^{max}$ , Гц·с., идентификационные параметры  $A_{ij}$ ,  $Y_i$ .

В идентичных условиях получены «визуальные отпечатки» максимальных откликов пьезосенсоров в РГФ над образцами ЛКМ (рис. 4.3) и рассчитаны площади полных «визуальных отпечатков». Также дополнительно сравнили площади для каждого образца с чистым воздухом для оценки качественного состава РГФ над материалами и уровня эмиссии ЛОС из них. Рассчитана относительная разность содержания легколетучих органических соединений в РГФ над ЛКМ по сравнению с условно-чистым воздухом (фон) – показатель нагрузки  $\Delta H = (S_{B.O.}^{max}(\text{проба}) - S_{B.O.}^{max}(\text{фон})) * 100 \% / S_{B.O.}^{max}(\text{фон})$ .

Учитывая особенности метода необходимо ввести рамки, которые исключили бы вероятность заведомо ложной идентификаций из-за низкого содержания компонентов в пробе. Так, если для образцов ЛКМ показатель нагрузки меньше 45 %, то уровень эмиссии ЛОС мал и идентификация со-

единений в РФФ над такими изделиями ненадежно и в дальнейших расчетах эти образцы учитываться не будут.

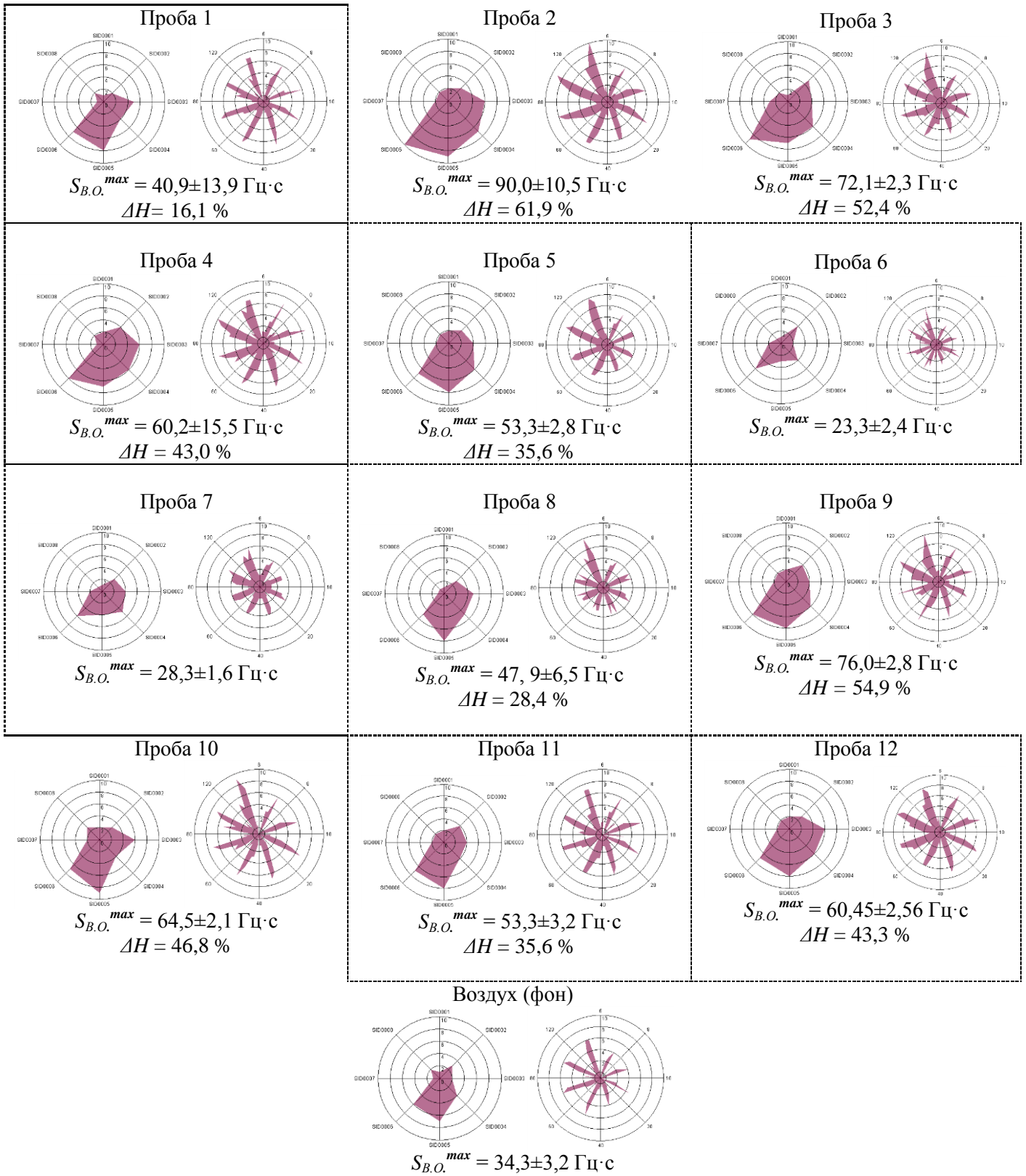


Рис. 4.3. Кинетические «визуальные отпечатки», максимальных сигналов пьезосенсоров в РФФ над листовыми композиционными материалами

По значению показателя нагрузки, установлено, что для образцов 1, 4-8 и 11, 12 уровень эмиссии мал ( $\Delta H \leq 45\%$ ) и они могут быть отнесены к группе «практически неопасные» и в дальнейших расчетах не учитываются.

Наибольшее выделение легколетучих органических соединений установлено для образца 2 ( $\Delta H > 60\%$ ), далее группа образцов 3, 9 и 10 ( $\Delta H$  от 45 до 60 %) – средний уровень эмиссии.

Для отнесения изделия к группам опасности необходимо идентифицировать легколетучие органические соединения, выделяющиеся из образцов листовых композиционных материалов. Поэтому для получения информации о составе РГФ над выбранными образцами сравнивали особенности геометрии кинетических «визуальных отпечатков» и максимумов, применяли идентификационные параметры  $A_{ij}$  и  $Y_i$ . (табл. 4.7 и таблицы 11, 12, Приложение), значения которых сопоставляли с ранее полученными параметрами для индивидуальных тест-веществ и их смесей (табл. 3.7-3.11).

Учитывая частоту повторения соединения по тем или иным идентификационным параметрам и результатам МГК-моделирования идентификации (п. 3.3) установлено, что при высоконадежной идентификации (не менее 3-х совпадений параметров для одного вещества) расчет опасности корректно вести по предложенному ранее алгоритму. При повторяемости по 2-м параметрам надежность идентификации падает и необходимо учитывать присутствие соединений, которые встречаются с той же частотой, что и наиболее опасное соединение. Также при идентификации 2-х наиболее токсичных соединений одновременно, расчет опасности проводили по их совокупности.

На основании полученных данных по совокупности идентификационных параметров, с высокой вероятностью в образце 2 присутствуют фенол, стирол и ацетон, в образце 3 – фенол, стирол и спирты. В РГФ над образцами 9 и 10 идентифицируются спирты, также в образце 9 присутствует ацетон, в образце 10 – фенол.

Вероятность присутствия тест-веществ в образцах листовых композиционных материалов по идентификационным параметрам  $A_{ij}$  и  $Y_i$ .

Образцы	$A_{ij} \pm 0,2$						$Y_i \pm 0,2$		
	ПФЭ/ ТОФО	ПК/ ПФЭ	ПЭГФ/ ПФЭ	ПЭГФ/ ТОФО	ПЭГС/ ПФЭ	ПЭГСб/ ТОФО	ПЭГСб	ПК	ПК с Fe
2	Стирол	Ацетон	Фенол	–	Спирты	Ацетон	–	Бензол	Стирол
3	Стирол	Спирты	Спирты	Спир- ты	–	Ацетон	Фенол	Фенол	Стирол
9	–	Спирты	–	Ацетон	–	Ацетон	–	Спир- ты	Спир- ты
10	–	Ацетон	Спирты	–	–	–	Фенол	Спир- ты	Фенол

Для проверки правильности качественного анализа оценим присутствие фенолов в образцах 2, 3, 9 и 11 по реакции с 4-аминоантипирином. Спектры полученных растворов представлены на рисунке 4.4.

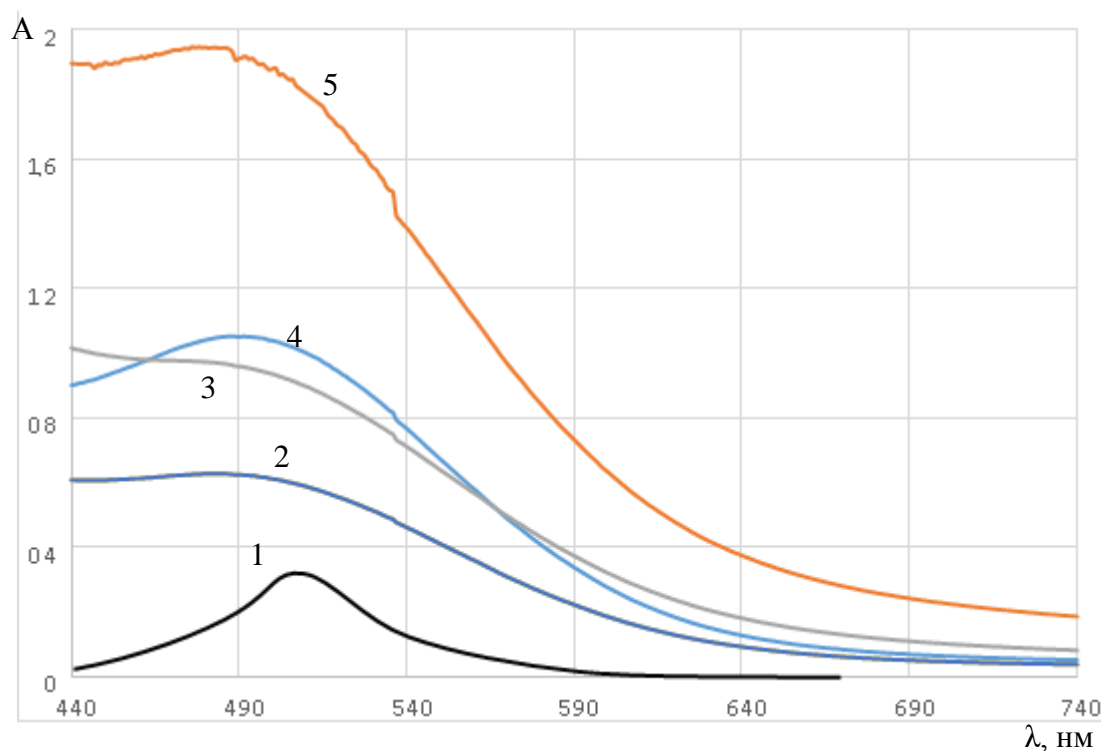


Рис. 4.4. Спектры поглощения комплекса фенола с 4-аминоантипирином (1) и экстрактов из образцов 3 (5), 2 (4), 10 (3), 9 (2)

Характерной особенностью полученных спектров является несоответствие длины волны максимального светопоглощения растворов по сравне-

нию со спектром раствора фенола. Все образцы экстрактов по реакции с 4-аминоантипирином максимально поглощают в диапазоне от 440 до 490 нм. Такой характер спектров свидетельствует о присутствии многих соединений, в том числе образующих комплекс с этим фотометрическим реагентом, однако о каком-либо заметном присутствии фенола в этих пробах сказать трудно. Это объясняется тем, что в воду при получении экстракта переходит значительное количество органических соединений, в том числе средне- и нелетучих, которые определяют полученные спектры. Таким образом, такой способ проверки не является надежным, но позволяет в любом случае определить присутствие всех органических соединений, в том числе, которые могут образовывать окрашенные комплексы: нафтолы, нитрофенолы, аминифенолы, крезолы, 2-4-диоксибензофеноны, пирогаллол, пирокатехин, резорцин, салициловая кислота и хлорфенолы. При этом известно, что органические соединения, которые могут присутствовать в образцах помимо фенолов, в малых концентрациях повышают молярный коэффициент светопоглощения и способствует гипсохромному смещению максимумов с 507 до 460 нм [218]. Так как по результатам пьезокварцевого микровзвешивания идентифицированы ацетон, стирол и другие органические соединения во всех пробах, то можно говорить об этом эффекте. На фоне пирогаллола, пирокатехина и резорцина, присутствующих в древесине, определение ЛОС невозможно. Поэтому и оценка содержания ЛОС, например, фенолов, ошибочна.

По значениям максимальной оптической плотности  $A_{\max}$ , установлено, что наибольшее содержание фенолов в образце 3, затем идут образцы 2 и 10, наименьшее содержание органических соединений в образце 9.

Проведем ранжирование образцов на группы опасности по концентрации наиболее опасных из идентифицированных соединений согласно алгоритму прописанному в п. 4.1 (табл. 4.8). Для этого будем использовать максимальные сигналы наиболее специфических сенсоров к выбранным анализам с учетом ранее построенных градуировочных зависимостей (рис. 1, При-

ложение) и основных количественных характеристик сенсоров при сорбции аналитов (табл 3.21, п.3.2.6).

Таблица 4.8

Ранжирование образцов изделий из композиционных листовых материалов на группы опасности

Образец	Наиболее опасное детектируемое соединение	Класс опасности	Превышение ПДК <sub>с.с.</sub>	Группа опасности
2	Стирол	2	В 18 раз	<b>II</b>
	Ацетон	4	В 5,1 раз	IV
3	Фенол	2	В 2,3 раза	IV
	Стирол	2	В 18 раз	<b>II</b>
9	Ацетон	4	В 4 раза	V
10	Фенол	2	В 3 раза	IV

На основании полученных данных, установлено, что для всех образцов изделий из листовых композиционных материалов наблюдается превышение ПДК<sub>с.с.</sub> по специфическим вещества-маркерам. Для образцов 2 и 3 превышение по стиролу более чем в 15 раз. Таким образом, наиболее опасными из листовых композиционных материалов является фанера и ДВП, которые относятся к группе «высоко опасные». Все остальные образцы из рассмотренных можно отнести к группе «мало опасные» или «практически неопасные».

Если эти группы материалов применять для отделки офисных и жилых помещений, то в течение длительного времени можно предположить эмиссию опасных токсичных веществ, накопление которых приводит к возникновению заболеваний из категории СБЗ. При этом выветривание опасных веществ при старении этих материалов зависит от многих параметров (начальный уровень содержания опасных веществ, пористость и наличие дополнительной обработки, систематичность и интенсивность проветривания, температурный фон) и может быть достаточно длительным от нескольких месяцев до 2-3 лет, что сформирует устойчивый фон экологически неблагоприятного воздействия.

Проверим правильность утверждения, анализируя воздух в офисных и жилых помещениях в конкретных точках на поверхности бытовых и строительных материалов.

#### 4.2.1 Анализ воздуха в замкнутых помещениях

В воздухе жилых помещений определено около 50 химических веществ, мигрирующих из полимерных материалов. Наполненность площади строительными полимерными материалами в обследованных жилых помещениях колеблется от 10 до 100 %, концентрации многих химических загрязнителей превышают установленные гигиенические регламенты в 2–3 раза, а формальдегид, фенол и стирол — в 5–6 раз, нередко в 13–15 раз [16].

На основании ранее полученных результатов по оценке безопасности листовых композиционных материалов и изделий из пластмасс проведен анализ качества воздуха в локальных точках замкнутых помещений с применением многоканального анализатора газов «МАГ-8».

В качестве объектов анализа выбран воздух в офисных помещениях в локальных точках (табл. 2.5 , стр. 48). Места отбора выбраны по следующим критериям:

- 1) материал изделия и возможная эмиссия опасных ЛОС (изделия из полимеров, ДСП, ДВП, МДФ, мебель, ламинат, линолеум);
- 2) рабочее место или место наиболее частого пребывания;
- 3) подоконники – возможные источники повышенной эмиссии из-за подогрева радиаторами и естественным освещением (тепловое излучение солнца).

*Подготовка проб к анализу.* На поверхность предметов интерьера из листовых композиционных материалов и пластика помещали х/б материал однородной структуры и площади контакта. Выдерживали в течение часа для адсорбции ЛОС, выделяющихся из контактирующих поверхностей. Затем бумажные носители помещали в индивидуальные пробоотборники, выдерживали в течение 15-20 мин при температуре  $20 \pm 1$  °С до насыщения воздуха легколетучими органическими соединениями. Далее отбирали РГФ объемом  $3,0 \text{ см}^3$  в индивидуальный газовый шприц и вводили в ячейку детектирования. Продолжительность детектирования – 120 с.



Исследования проводили на выбранном массиве «Polymers». В качестве аналитической информации анализатора газов «МАГ-8» применяли максимальные отклики пьезосенсоров  $\Delta F_{max}$ , Гц, «визуальные отпечатки» максимальных откликов массива пьезосенсоров и кинетические; площадь «визуальных отпечатков» –  $S_{B.O.}^{max}$ , Гц·с, идентификационные параметры  $A_{ij}$ ,  $Y_i$ .

В идентичных условиях получены «визуальные отпечатки» максимальных откликов пьезосенсоров в РФФ над пробами воздуха (рис. 4.5) и рассчитаны площади полных «визуальных отпечатков». В качестве стандарта был выбран воздух в лаборатории после 2-х часового вентилирования с включенной тягой, где не проводятся химические реакции, не хранятся химические реактивы и рассчитан показатель нагрузки  $\Delta H$ .

По значению показателя нагрузки, установлено, что для проб 2 (офисное помещение №1) и 4, 6 (офисное помещение №2) уровень эмиссии мал ( $\Delta H \leq 45\%$ ) и они могут быть отнесены к группе «практически неопасные» и дальнейшие расчеты по ним проводится не будут.

Наибольшее выделение ЛОС установлено для проб воздуха в локальных точках 3, 5 и 12 ( $\Delta H > 75\%$ ), далее группа образцов 1, 7, 8, 9 и 11 ( $\Delta H$  от 60 до 75 %) – средний уровень эмиссии и в меньшей степени проба 10 ( $\Delta H$  от 45 до 60 %).

В офисном помещении № 3 (пробы 9-12) высокий уровень постороннего запаха объясняется свежесделанным ремонтом (меньше 4 дней).

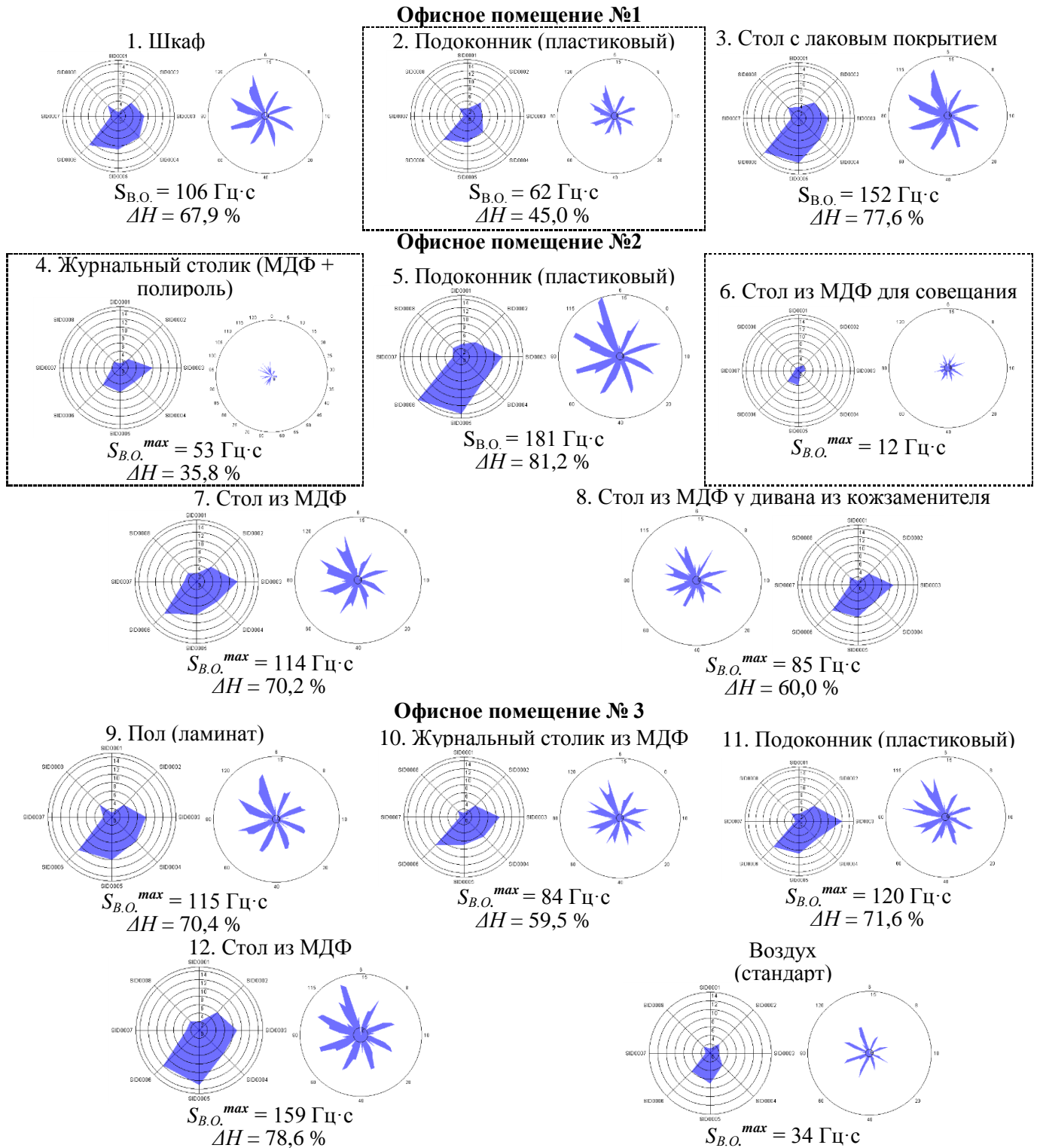


Рис. 4.5. Кинетические «визуальные отпечатки» и максимальных сигналов пьезосенсоров в РФФ над бумажными носителями

Для ранжирования изделий по группам опасности необходимо идентифицировать легколетучие органические соединения, выделяющиеся из образцов листовых композиционных материалов. Поэтому для получения информации о составе РФФ над пробами сравнивали особенности геометрии

«визуальных отпечатков» и применяли идентификационные параметры  $A_{ij}$  и  $Y_i$ . (табл. 4.9 и таблицы 13,14, Приложение), значения которых сопоставляли с ранее полученными параметрами для индивидуальных тест-веществ и их смесей (табл. 3.7-3.11). Выбор идентифицируемых соединений, по которым в дальнейшем рассчитываем опасности, проводили как для ЛКМ (п.4.2).

На основании полученных данных по совокупности идентификационных параметров, с высокой вероятностью в пробах 1, 3, 5, 8, 9, 11 и 12 присутствует фенол и стирол, также в пробах 1, 8 и 11 возможно присутствие спиртов. В пробе 7 идентифицируется ацетон. Идентификация проб воздуха в локальной точке № 10 (офисное помещение №3) затруднена и данную пробу можно отнести к группе «практически неопасные» Эти предположительные загрязнители лишь доля от всех возможных и присутствующих в этих точках, и их количество ограничивается только базовым набором тест-веществ.

Таблица 4.9

Вероятность присутствия тест-веществ в пробах воздуха по идентификационным параметрам  $Y_i$  и  $A_{ij}$ 

Пробы	$A_{ij} \pm 0,2$									$Y_i \pm 0,2$			По форме «ВО» кинетических
	ПФЭ/ ТОФО	ПК/ ПФЭ	ПК с Fe/ПФЭ	ПЭГСб/ ПФЭ	ПЭГФ/ ПФЭ	ПЭГФ/ ТОФО	ПЭГС/ ПФЭ	ПЭГС/ ТОФО	ПЭГСб/ ТОФО	ТОФО	ПК	ПК с Fe	
Офисное помещение №1													
1	Спирты	Спирты	–	–	–	Стирол	Спирты	–	–	Фенол	Фенол	Спирты	Фенол
3	Спирты	Фенол	–	–	Фенол	–	Фенол	Стирол	–	–	Бензол	Спирты	Фенол
Офисное помещение №2													
5	–	Спирты	Фенол	Спирты	Фенол	–	Фенол	–	Ацетон	Фенол	Бензол	Фенол	Фенол
7	–	Ацетон	Спирты	–	–	Ацетон	–	–	–	–	–	Фенол	–
8	–	Спирты	Фенол	–	Спирты	Ацетон	–	Ацетон Стирол	Стирол	Фенол	–	Спирты	Фенол
Офисное помещение №3													
9	Спирты	Спирты	Спирты Фенол	Спирты	Фенол	Стирол	Спирты	–	–	–	–	–	Фенол
10	Спирты	–	–	Фенол	–	–	–	–	–	–	–	–	–
11	Спирты	–	–	Фенол	–	Ацетон	–	–	–	Фенол	–	Спирты	–
12	Стирол	Спирты	Спирты	–	Спирты	–	–	Стирол	Ацетон	–	Бензол	Фенол	Фенол

Образцы	Идентифицируемые соединения
Офисное помещение №1	
2	<b>Фенол*</b> , спирты
3	<b>Фенол</b> , спирты
Офисное помещение №2	
5	<b>Фенол</b> , спирты
7	<b>Ацетон</b>
8	<b>Фенол, стирол, ацетон, спирты</b>
Офисное помещение №3	
9	<b>Фенол</b> , спирты
10	–
11	<b>Фенол</b> , спирты
12	<b>Фенол, стирол, спирты</b>

\* – выделены наиболее опасные соединения

Проведем ранжирование образцов на группы опасности по концентрации наиболее опасных из идентифицированных соединений согласно алгоритму прописанному в п. 4.1 (табл. 4.10). Для этого будем использовать максимальные сигналы наиболее специфических сенсоров к выбранным анализам с учетом ранее построенных градуировочных зависимостей (рис. 1, Приложение) и основных количественных характеристик сенсоров при сорбции аналитов (табл 3.21, п.3.2.6).

Таблица 4.9

Ранжирование проб воздуха в локальных точках помещений на группы опасности

Образец	Наиболее опасное детектируемое соединение	Класс опасности	Превышение ПДК <sub>с.с.</sub>	Группа опасности
Офисное помещение №1				
1	Фенол	2	В 3,8 раз	IV
3	Фенол	2	В 3,8 раз	IV
Офисное помещение №2				
5	Фенол	2	В 3 раз	IV
7	Ацетон	4	В 2,7 раз	V
8	Фенол	2	В 3 раза	IV
	Стирол	2	В 18 раз	II
Офисное помещение №3				
9	Фенол	2	В 3,8 раз	IV
11	Фенол	2	В 3 раза	IV
12	Фенол	2	В 3 раза	IV
	Стирол	2	В 33 раза	II

Во всех офисных помещениях наблюдается превышение ПДК<sub>с.с.</sub> для фенола. Однако в локальной точке 8 (стол из МДФ с полиролью у дивана из кожзаменителя, офисное помещение №2) и 12 (стол из МДФ, офисное помещение №3) завышено содержание стирола более чем в 15 раз, следовательно, данные изделия относятся к группе «высоко опасные». Все остальные можно отнести к группе «малоопасные» или «практически неопасные».

На основании полученных данных анализа листовых композиционных материалов и изделий из жесткого ПВХ как непосредственно с разрушением образца, так и с отбором проб «на месте», а именно в помещении с разной степенью наполненности различными полимерсодержащими изделиями, оценена возможность ранжирования их на группы опасности, как непосред-

ственно при контакте с ними, так и на воздух помещения в целом. Установлено, что практически все изделия на основе листовых композиционных материалов относятся к группе «малоопасные», однако частое пребывание человека в таких помещениях может быть опасными для здоровья человека.

### **4.3 Разработка способа анализа изделий из ПВХ-пластизоля**

На сегодняшний день большое распространение среди пластмасс нашли поливинилхлоридные пластики, что во многом связано с его дешевизной и относительной экологической безопасностью. Изделия из него весьма разнообразные, это и блочные конструкции (пластиковые окна, двери, трубы), листовые (ПВХ-панели), тонкопленочные (обои; клеенки, ПВХ-пластизоли).

В чистом виде ПВХ-полимер безвреден. Вредными могут быть только продукты его разложения (хлор, диоксины, фталаты, и т.д.). Но в чистом виде ПВХ-полимер не используется, так как он полупрозрачен, хрупок и гигроскопичен. Для придания ПВХ эластичности в него зачастую добавляют пластификаторы – фталаты или эфиры фталатов, себацинатов, попадание которых в организм может вызывать поражения печени и почек, снижение защитных свойств организма, бесплодие, рак [218].

За последние годы прослеживается тенденция появления на рынке продаж некачественных и опасных товаров для наиболее незащищенных групп населения – детей. Большая (около 90 %) доля рынка игрушек для детей представлена различными полимерами и резиновыми изделиями, которые производятся из поливинилхлорида (ПВХ), в которых контролируют: ацетальдегид, ацетон, бензол, винилхлорид, диоктилфталат, спирт изобутиловый, спирт изопропиловый, спирт бутиловый, спирт пропиловый, толуол, фенол [179], относящиеся к веществам 1-4 классов опасности, которые воздействуют на организм через органы дыхания и при контакте с ними. Концентрация этих веществ часто превышает допустимые нормы в 100-1000 раз.

Это является причиной часто труднодиагностируемых заболеваний органов дыхания, аллергии, заболевания печени и почек у детей [218].

Наиболее доминирующим показателем безопасности практически всех категорий товаров, а игрушек в особенности, является уровень запаха. В техническом регламенте Таможенного союза «О безопасности игрушек» (ТР ТС 008/2011) прописаны основные требования к игрушкам в целях защиты жизни и здоровья детей и лиц, присматривающих за ними. Так требования гигиенической безопасности игрушек включают органолептические показатели, такие как запах и вкус; санитарно-химические показатели (миграция в модельные среды вредных химических веществ, перечень которых определяется в зависимости от химического состава материала, и нормы выделения вредных химических веществ из игрушек); токсиколого-гигиенические показатели (раздражающее действие на слизистые, индекс токсичности) и др.

Интенсивность запаха игрушки в естественных условиях и водной вытяжке не должна превышать 1 балла в игрушках, предназначенных для детей до 1 года, 2 баллов - для детей старше 1 года. Интенсивность запаха образца и водной вытяжки игрушек для детей старше 3 лет не должна превышать 2 баллов. При этом детьми считается население в возрасте до 14 лет [219].

На сегодняшний день существуют ГОСТы для контроля безопасности игрушек, в которых также прописаны основные требования к детским игрушкам и методы их контроля. Согласно ГОСТ 25779/90 из игрушек, предназначенных для контакта со ртом ребенка и игрушек, предназначенных для детей в возрасте до 3-х лет, не должны выделять мономеры, пластификаторы, ингредиенты резин и продукты их превращения в концентрациях, превышающих допустимые количества миграции (ДКМ) для изделий, контактирующих с пищевыми продуктами [220]. Для контроля безопасности игрушек и определения токсичных соединений, выделяемых игрушками, применяют методы атомно-абсорбционной спектрометрии для контроля содержания тяжелых металлов и хроматографические для определения летучих и нелетучих органических соединений [220, 221]. Однако рассмотренные выше способы и

используемое оборудование, спектрометры различного вида, хроматографы и другие приборы, имеют высокую стоимость, требуют длительного времени для проведения пробоподготовки (стадии предварительного концентрирования, десорбции) и анализа, а также квалифицированный персонал для обслуживания. В мобильном варианте хроматографы не позволяют оценить запах на нужном уровне чувствительности.

Для объективной и быстрой инструментальной оценки безопасности игрушек и изделий из ПВХ-пластизоля разработан способ анализа изделий из ПВХ-пластизоля с применением химических сенсоров для оценки уровня запаха и содержания опасных летучих соединений в детских игрушках.

Для реализации данного способа дополнительно провели обучение массива сенсоров «Polymers» по парам индивидуальных соединений и их смесей; при этом в качестве базового вещества был выбран диоктилфталат, так как доля его высока в составе изделий из ПВХ-пластизоля по сравнению с другими компонентами, но из-за низкой его летучести уровень его эмиссии зависит от температуры и содержания легко летучих растворителей.

Для создания модельных воздушных смесей выбранные ранее тест-вещества объемом 1 мкл наносили на носитель из ПВХ-пластизоля площадью 2 см<sup>2</sup>, который был выбран в качестве внутреннего стандарта, помещали в герметичный пробоотборник и инжестировали в ячейку детектирования «МАГ-8».

В идентичных условиях получены количественные и качественные отклики массива «Polymers» в парах основных тест-веществ, которые контролируются изделиях из ПВХ-пластизолой. В качестве основного аналитического сигнала массива были выбраны площади под кривой пьезосенсоров (табл. 4.10).



Таблица 4.10

Интегральные отклики сенсоров и суммарная площадь «визуального отпечатка» сигналов сенсоров в парах

тест-веществ

ДУМ <sub>3</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	Тест-вещества, образцы	МУНТ	ПК	ПК с Fe	ПЭГСб	ПЭГФ	ПЭГС	ПФЭ	ТОФО	ΣS	ΣS без 4,5,6
3,3	Диоктилфталат 1 мкл	4,4	28	25	60,3	105	157	0,8	107	487,5	165,2
10,0	Диоктилфталат 3 мкл	47,3	16,5	35,2	111,9	332,8	329,8	0,5	163,0	1037	262,5
16,6	Диоктилфталат 5 мкл	124,1	73,5	274,4	776,3	2275,7	2038,2	1,3	1307,3	6871	1780,8
-	Пластизоль	2,3	1,5	5,4	30,1	88,4	62,4	2,3	28,7	221,1	40,2
2,7	Ацетон	8,3	53,0	74,6	135,6	370,5	381,8	2,3	159,8	1185,9	298,5
2,7	Ац-д	11,3	4,8	13,1	71,9	101,9	111,2	5,5	133,3	453	163,0
3,0	Этилацетат	45,9	14,2	49,6	87,3	193,9	137,4	12,7	183,2	724,2	305,6
3,0	Бутилацетат	90,8	56,6	130,9	281,3	288,9	229,3	379,4	442,0	1899,2	1099,7
3,0	Толуол	55,2	75,6	194,9	606,6	916,0	936,7	209,7	705,2	3699,9	1240,6
3,0	Бензол	41,8	58,	106,5	347,7	612,4	668,9	107,9	376,3	2320	691,0
3,0	Стирол	32,9	27,8	110,7	401,2	166,8	153,8	449,1	360,0	1702,3	980,5
3,3	Фенол	16,9	24,3	76,5	793,4	326,2	237,9	81,0	1003,9	2560	1202,6
2,7	Пропанол-2	52,1	15,6	55,0	504,0	233,0	262,2	24,0	815,3	1961,2	962,0
2,7	Бутанол-2	69,6	16,5	89,7	1233,4	183,1	146,2	111,2	7735,0	9584,7	8022,0
2,7	Пропанол	104,8	59,5	142,3	1046,2	326	262,3	85,8	4883,7	7662,0	5314,4
2,7	Бутанол	83,4	70,8	196,1	1285,5	573,3	488,8	84,4	4879,7	7662,0	5314,4
2,3	Гексан	3,2	0,6	4,6	19,1	14,1	80,7	0,8	4,5	127,6	13,7
3,0	Керосин (ДТ)	20,3	6,6	20,0	38,5	55,7	98,0	16,1	79,3	334,5	142,3

Дополнительно был рассчитан условный показатель – допустимый уровень миграции (ДУМ, мг/дм<sup>3</sup>) для каждого вещества, который применялся для оценки безопасности анализируемых проб при сравнении его со стандартным показателем ДКМ, мг/дм<sup>3</sup>. Данный показатель рассчитывали, исходя из плотности выбранных тест-веществ, объема капли тест-вещества и объема ячейки детектирования. На основании полученных данных сенсоры 4, 5 и 6 были выбраны в качестве универсальных, остальные сенсоры проявляют большую специфичность к анализируемым тест-веществам, что учитывалось в дальнейшем при проведении качественного анализа.

Для идентификации аналитов использовали параметр эффективности сорбции  $A_{ij}$ . Выбор идентификационных параметров проводили согласно ранее прописанному алгоритму (п. 3.2.1, 3.2.2) и с применением метода МГК. На основании полученных данных было выбрано 11 основных параметров эффективности сорбции. С учетом особенности сорбции смеси паров диоктилфталата с другими аналитами, при которой наблюдается антагонизм взаимодействия в системе со всеми соединениями, а также с целью минимизации количества данных из всех параметров для дальнейшей идентификации соединений в исследуемых объектах выбрано 5 параметров. Для массива выбранных сенсоров рассчитаны идентификационные параметры для выбранных тест-веществ и их смесей (табл. 4.11).

Для удобства сопоставления идентификационных параметров для анализируемых проб и стандарта представим их в виде лепестковой диаграммы (рис. 4.6) Такое представление результатов для сопоставления качественного состава позволяет существенно упростить задачу сравнения, по сравнению с исходной многопараметрической информацией – «визуальными отпечатками» сигналов массива сенсоров в РФФ над пробами

Таблица 4.11

## Параметры эффективности сорбции для паров тест-веществ

Пробы	$A_{ij} \pm 0,2$				
	МУНТ/ ПчК	МУНТ/ ПФЭ	ПЭГФ/ ПЭГСб	ПЭГСб/ ПчК с Fe	ПчКл с Fe/ ПФЭ
Диоктилфталат	1,7± 0,2	<b>95± 2,0</b>	3,0± 0,2	2,5± 0,2	<b>30-100</b>
Пластизоль	1,5± 0,2	1,0± 0,2	3,0± 0,2	5,7± 0,2	2,3± 0,2
Ацетон	<b>0,2± 0,05</b>	3,6± 0,2	2,7± 0,2	1,8± 0,2	32± 2,0
Ацетальдегид	2,4± 0,2	2,1± 0,2	1,4± 0,2	5,4± 0,2	2,4± 0,2
Этилацетат	3,2± 0,2	3,6± 0,2	2,2± 0,2	1,8± 0,2	3,9± 0,2
Бутилацетат	1,6± 0,2	0,2± 0,05	1,0± 0,2	2,3± 0,2	0,3± 0,05
Толуол	0,7± 0,2	0,3± 0,05	1,5± 0,2	3,2± 0,2	0,9± 0,2
Бензол	0,7± 0,2	0,4± 0,2	1,8± 0,2	3,2± 0,2	1,0± 0,2
Стирол	1,2± 0,2	0,1± 0,05	0,4± 0,2	3,6± 0,2	0,3± 0,05
Фенол	0,7± 0,2	0,2± 0,05	0,4± 0,2	11,0± 0,2	0,9± 0,2
Пропанол-1	1,8± 0,2	1,2± 0,2	0,3± 0,05	7,4± 0,2	1,7± 0,2
Пропанол-2	3,3± 0,2	2,2± 0,2	0,5± 0,2	9,2± 0,2	2,3± 0,2
Бутанол-1	1,2± 0,2	1,0± 0,2	0,5± 0,2	6,6± 0,2	2,3± 0,2
Бутанол-2	4,2± 0,2	0,6± 0,2	0,2± 0,05	<b>13,8± 0,2</b>	0,8± 0,2
Гексан	<b>5,3± 0,2</b>	4,0± 0,2	1,4± 0,2	4,2± 0,2	5,8± 0,2
Дизельное топливо	3,1± 0,2	1,2± 0,2	0,8± 0,2	1,9± 0,2	1,2± 0,2
Диоктилфталат с ацетоном	0,2± 0,05	0,4± 0,2	2,0± 0,2	3,8± 0,2	2,5± 0,2
Диоктилфталат с этилацетатом	2,0± 0,2	0,3± 0,02	1,5± 0,2	2,4± 0,2	0,6± 0,2
Диоктилфталат с ацетальдегидом	0,3± 0,05	0,02± 0,01	1,0± 0,2	3,1± 0,2	0,2± 0,05
Диоктилфталат с бензолом	1,1± 0,2	0,8± 0,2	1,6± 0,2	9,3± 0,2	0,7± 0,2

Наличие соединений в РГФ в образцах изделий считали установленным, если он определялся по 3 из 5 идентификационным параметрам, путем сравнения их для проб и стандартов с допустимой вариацией  $\pm 0,2$  ед. Минимально достаточное число параметров определяли методом МГК-моделирования и на основании алгоритма выбора идентификационных параметров (п. 3.2.1, 3.2.2).

Способ широко апробирован при анализе 35 игрушек из ПВХ-пластизоля и изделий из искусственной кожи.

Продемонстрируем применение данного способа на 10 образцах игрушек из ПВХ-пластизоля различного производства. Характеристика анализируемых образцов представлена в таблице 2.4 (стр. 48).

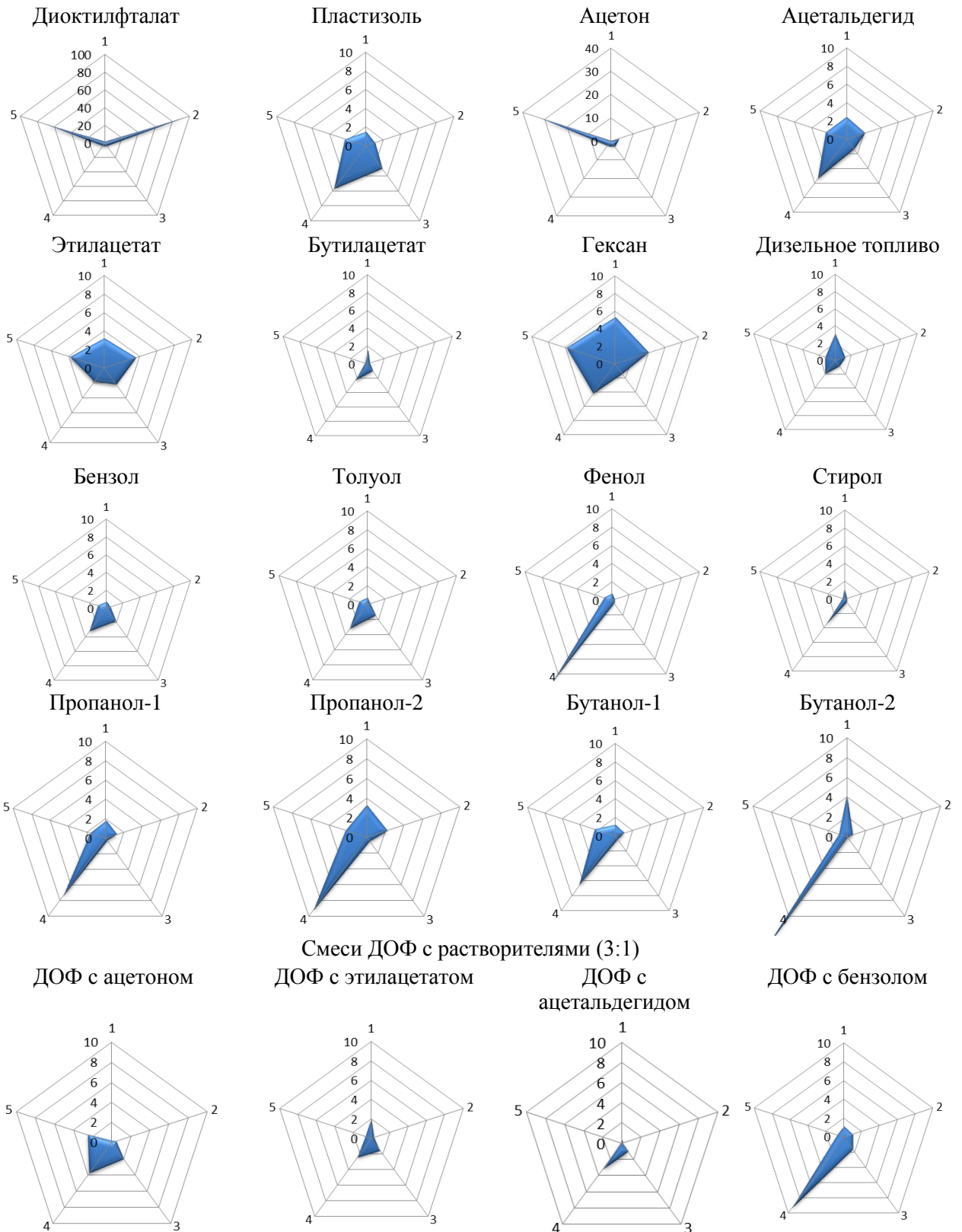


Рис. 4.6. Спектры массовой чувствительности массива сенсоров для тест-веществ и их смесей

*Подготовка проб к анализу* Предварительно все игрушки промывались теплой водой с мылом без запаха и выветривали в течение суток, согласно стандартной методике [220, 222]. Из образцов игрушек 1,2,3,4, 5 и

11 вырезали по 2 образца материала площадью  $2 \text{ см}^2$ , причем анализировали как окрашенные, так и неокрашенные части игрушек. Для остальных игрушек брали навеску массой 2 г. Образцы помещали в герметичные пробоотборники и выдерживали до насыщения РФФ легколетучими соединениями.

Для анализируемых образцов из ПВХ-пластизоля в идентичных условиях оценивались площади под хроночастотограммами каждого сенсора и суммарная площадь «визуального отпечатка» (табл. 4.12). Причем в суммарном аналитическом сигнале не учитывали значения универсальных сенсоров, оценку уровня эмиссии ЛОС проводили только с учетом вклада специфических сенсоров к выбранным парам аналитов.

Таблица 4.12

Площади под хроночастотограммами сенсоров ( $S_i$ , Гц·с) и суммарная площадь «визуального отпечатка» сигналов сенсоров в РФФ над пробами игрушек

Сенсоры с пленками Образцы	$S_i \pm 10$ , Гц·с								
	МУНТ	ПК	ПК с Fe	ПЭГСб	ПЭГФ	ПЭГС	ПФЭ	ТОФО	$\Sigma S \pm 10$ Гц·с (без 4,5 и 6)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Игрушка «Колбаса» (краска)	29	170	226	717	1490	1708	55	839	1317
Игрушка «Колбаса» (пластизоль)	48	140	253	778	1738	1806	71	1014	1525
Игрушка «Сыр» (краска)	19	8	34	163	389	304	15	313	389
Игрушка «Сыр» (пластизоль)	55	37	144	512	1038	935	60	904	1100
Игрушка «Яйцо»	49	152	241	841	1572	1638	76	899	1415
Игрушка «Щенок Бруно» (краска)	10	8	17	58	115	98	5	101	140
Игрушка «Щенок Бруно» (пластизоль)	64	35	91	290	487	475	43	478	712
Игрушка «Солнце»	86	52	162	204	619	481	11	404	715
Игрушка «Фризби»	47,	26	84	227	641	713	1	124	283
Игрушка «Ё-ежик»	68	18	35	169	454	678	6	99	225
Игрушка «Зеленая»	8	33	71	166	477	524	13	79	203
Игрушка «Рыжая»	16	29	62	85	261	297	9	64	180
Игрушка «Петушок» (пластизоль)	2	0,5	1	4	10	20	0,2	2	6
Игрушка «Петушок» (с краской)	5	0,4	11,	58	142	128	0,1	60	77

Параллельно проводили органолептический анализ образцов игрушек. Интенсивность и характер запаха образцов игрушек проводили при температуре, влажности, значения которых соответствуют реальным условиям применения игрушек, и естественном воздухообмене. Интенсивность и характер запаха оценивались 3 специалистами по пятибалльной шкале (табл. 4.13) в соответствии с требованиями [219, 220, 222].

Таблица 4.13

## Определение интенсивности и характера запаха

Номер пробы	Пробы	Уровень органолептической оценки	Характеристика запаха
1	Игрушка «Сыр» (пластизоль)	4	Специфически ароматический, сладковатый, резкий, неприятный
2	Игрушка «Сыр» (краска)	3	Специфически ароматический, сладковатый, резкий, неприятный
3	Игрушка «Колбаса» (пластизоль)	4	Специфически ароматический, сладковатый, резкий, неприятный
4	Игрушка «Колбаса» (краска)	4	Специфически ароматический, сладковатый, резкий, неприятный
5	Игрушка «Яйцо» (пластизоль)	4	Специфически ароматический, сладковатый, резкий, неприятный
6	Игрушка «Щенок Бруно» (пластизоль)	4	Специфически ароматический, сладковатый, резкий, неприятный
7	Игрушка «Щенок Бруно» (краска)	2	Неприятный, старости
8	Игрушка «Солнце»	5	«Специфический, очень резкий, сильный, неприятный, керосиновый»
9	Игрушка «Фрисби»	4	Специфический, резкий, резины, смешанный неприятный»
10	Игрушка «Ё-ежик»	4	Не резкий, заметный, смесь сладкого химического с неприятным»
11	Игрушка «Зеленая»	4	Сладковатый, при вдыхании вызывает раздражение слизистой, сильный, сладкий
12	Игрушка «Оранжевая»	3	Специфический, сладкий, слабый»
13	Игрушка «Петушок» (пластизоль)	0	Практически без запаха
141	Игрушка «Петушок» (краска)	1	Легкий не раздражающий запах

При сопоставлении запаха проб стандарта – нулевой условный стандарт установлено, что данный образец не имеет заметного запаха и в пределах дрейфа прибора ( $\pm 6$  Гц·с) не отличаются от чистого воздуха. Т.е. выбранные изделия из ПВХ-пластизоля (игрушки Воронежской фабрики «Игрушки») соответствуют нормам.

Для всех других исследуемых проб установлен существенный уровень эмиссии (выделения) летучих органических соединений из разных частей изделий. При этом поверхность окрашенная выделяет летучих соединений меньше, чем неокрашенная. Причем для всех из рассмотренных игрушек фирмы «Огонек», а также для игрушки «Солнце» запах показывает высокий уровень выделения летучих органических соединений, который можно условно связать с органолептической оценкой соответствующих не менее, чем 4-5 баллам. Т.е. представленные пробы не соответствуют требуемым нормам безопасности для категории не только заявленной «0+», но и «3+», уровень запаха для которых, согласно ГОСТ 25779-90, не должен превышать 2 балла.

Для идентификации летучих компонентов проб проследим изменения в качественном составе воздуха над частями пластизоля.

Для этого сопоставим наиболее информативные показатели электронного носа – форму кинетических и максимальных «визуальных отпечатков» для анализируемой пробы и модельных проб стандартных соединений, которые могут диффундировать из этой категории материалов (ПВХ-пластизоль).

Установлено различие химического состава выбранных стандартов и исследуемых проб (таблица 15, Приложение). Это однозначно подтверждает присутствие посторонних химических соединений в запахе игрушки. Для распознавания природы этих соединений сравним показатели «электронного носа» для пробы и стандартных веществ различной природы.

По форме «визуальных отпечатков» обоих видов в составе запаха изделий 1,2,3 и 4 с высокой степенью вероятности могут присутствовать пары соединений: ацетальдегид, бутилацетат, этилацетат, толуол, бензол, ацетон, пропанол-2 и диоктилфталат. В остальных образцах – ацетальдегид, бензол, толуол, керосин или аналоги, диоктилфталат.

Для более надежной идентификации соединений, выделяемых игрушками, сопоставим наиболее информативные для решения этой задачи идентификационные показатели «электронного носа» – круговые спектры массовой чувствительности массива сенсоров для анализируемой пробы и тест-

веществ, их смесей, которые могут диффундировать из этой категории материалов (пластизоль).

Установлена идентичность спектров массовой чувствительности для стандарта, анализируемых проб и отдельных выбранных тест-веществ (рис. 4.7). Это однозначно подтверждает присутствие посторонних химических соединений в запахе игрушек.

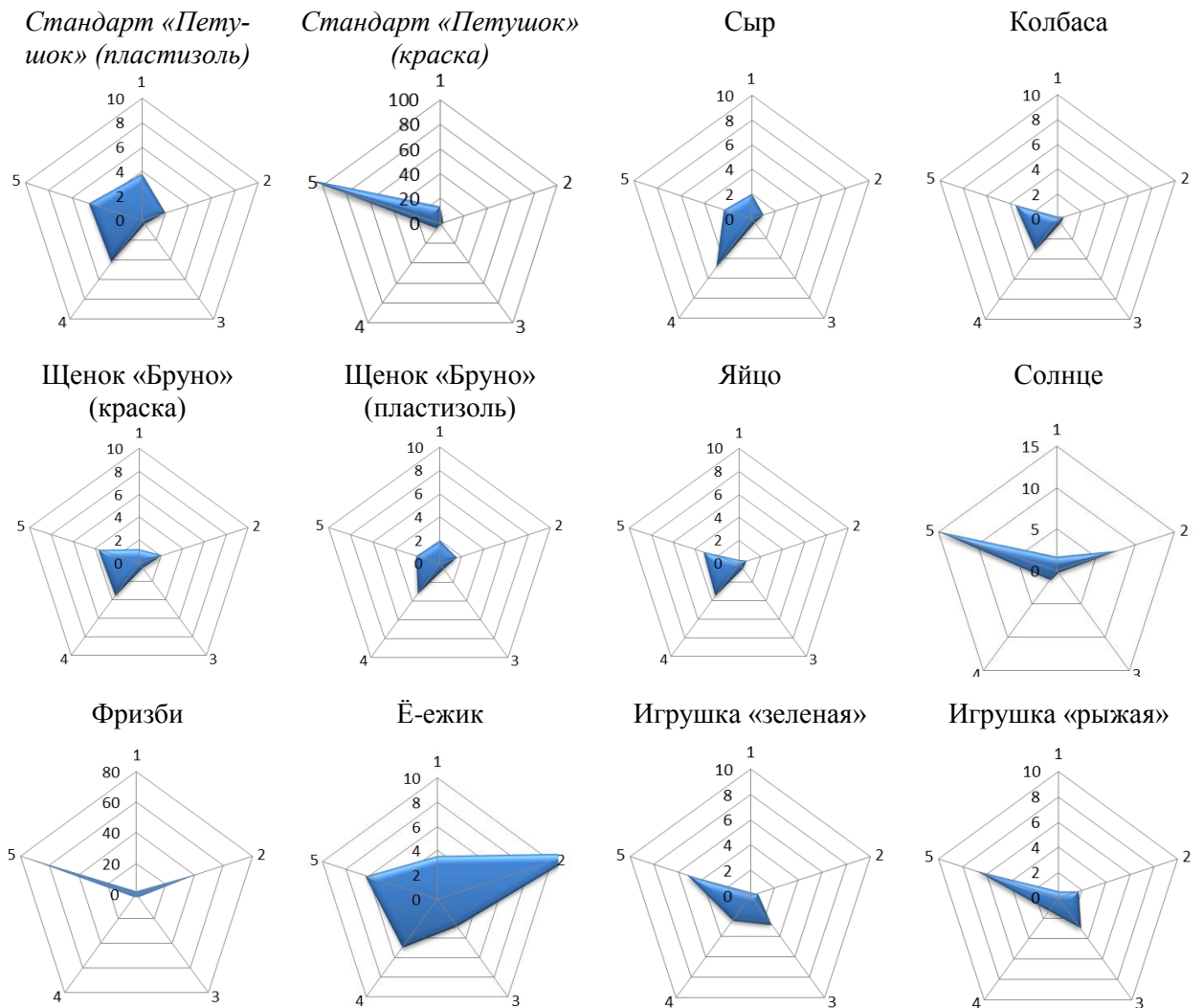


Рис. 4.7. Спектры массовой чувствительности массива сенсоров образцов игрушек.

По идентичности круговых спектров в составе запаха стандарта возможно присутствие паров ацетона, с эмиссией на уровне допустимых, так как значение площади «визуальных отпечатков» значительно ниже, чем для чистых паров идентифицируемых тест-веществ.



В игрушке «Фрисби» зафиксирован высокий уровень эмиссии диоктилфталата – более 10 ДУМ. В игрушке «Солнце» – диоктилфталат, ацетон и неидентифицированные соединения, не входящие в выборку тест-веществ.

Для других образцов игрушек фирмы «Огонек» по данному критерию в РФ присутствуют пары ацетальдегида, бензола, толуола, спирты, смесь диоктилфталата с этими парами, причем их содержание существенно превышает ДКМ, установленное для этих соединений, что отражает значение площади «визуальных отпечатков».

В игрушках резиновых «зеленая» и «рыжая» высокий уровень эмиссии ацетона, ацетатов, диоктилфталата, толуола и неидентифицированные соединения, не входящие в выборку тест-веществ, из группы синтетических ароматизаторов (исходя из качественной оценки при органолептической экспертизе).

Для более надежной идентификации оценим количество идентификационных параметров  $A_{ij}$ , которые совпадают для проб и стандартов (табл. 4.14).

Таблица 4.14

Параметры эффективности для анализируемых образцов игрушек

Пробы	$A_{ij}$				
	<i>МУНТ/ПК</i>	<i>МУНТ/ПФЭ</i>	<i>ПЭГФ/ПЭГСб</i>	<i>ПЭГСб/ПК с Fe</i>	<i>ПК с Fe/ПФЭ</i>
Стандарт «Петушок» (пластик-золь)	3,8	2,0	0,4	4,2	4,5
Стандарт «Петушок» (краска)	13,5	2,0	0,4	5,1	113,0
Сыр (краска)	2,0	1,0	0,4	4,8	2,3
Сыр (пластик-золь)	1,5	1,0	0,5	3,6	2,4
Яйцо	0,3	0,7	0,5	3,5	3,2
Колбаса (пластик-золь)	0,4	0,7	0,5	3,2	4,2
Колбаса (краска)	0,2	0,5	0,4	3,1	3,6
Щенок «Бруно» (краска)	1,2	2,1	0,5	3,5	3,7
Щенок «Бруно» (пластик-золь)	1,9	1,5	0,6	3,2	2,1
Солнце	1,7	7,8	0,3	1,3	15,3
Фризби	43,0	1,7	2,7	2,8	77,6
Ё-ежик	12,3	3,6	4,9	2,7	6,9
Игрушка «зеленая»	0,3	0,6	2,8	2,4	5,3
Игрушка «рыжая»	0,5	1,6	3,0	1,3	6,9

С учетом значений всех идентификационных параметров вероятность присутствия выбранных легколетучих соединений распределена по изделиям следующим образом (табл. 4.15).

Идентифицируемые соединения в РФФ над образцами игрушек из  
ПВХ-пластизоля

Образцы	Идентифицируемые соединения
Стандарт «Петушок»	Спирты
Сыр	Диоктилфталат
Яйцо	Толуол
Колбаса	Бензол
Щенок «Бруно»	Ацетальдегид
Солнце	Диоктилфталат, ацетон, ацетальдегид
Фризби	Диоктилфталат, ацетаты, бензол, гексан
Ё-ежик	
Игрушка «зеленая»	Диоктилфталат, ацетон, ацетальдегид
Игрушка «рыжая»	

Дополнительно в игрушках «зеленая», «рыжая» и «солнце» присутствуют синтетические ароматизаторы, которые не допускаются в изделиях для детей.

Так как уровень миграции ЛОС из пластизоля существенно меняется при незначительной вариации температуры и зависит от индивидуальных характеристик материала, из которых изготовлена игрушка (упругость, толщина, эластичность), поэтому градуировка по стандартным, ранее применяемым методикам, не является корректной. Предложено для этого вида изделий применять способ внутреннего стандарта. Способ заключается в дополнительной оценке отклика массива сенсоров при инъекции на пластизол 1 мкл идентифицированного вещества. По полученным результатам с учетом допустимой концентрации аналитов в воздухе рассчитывается возможное превышение концентраций идентифицируемых соединений в игрушках (табл. 4.16).

Для всех из рассмотренных игрушек установлено значительное в пересчете на идентифицированные соединения (как минимум в 30 раз) превышение допустимого уровня миграции легколетучих соединений в воздух. Такое превышение нормативов приводит к систематическому поражению организма, в отдельных случаях сильнее, чем при нахождении в воздухе рабочей зоны.

Таблица 4.16

## Оценка уровня опасности суммы легколетучих соединений

Пробы	Уровень миграции*, мг/дм <sup>3</sup>	ΣСв.о., Гц.с	ΣСв.о, Гц.с При их содержании допустимого уровня миграции	При равном суммарном присутствии их отклик носа с учетом всех возможных потерь
Стандарт «Петушок»		<b>24</b>	<i>Допустимая норма</i>	
Гексан	2,3	14	-	0,061 На уровне шумов
Диоктилфталат	3,3	165,2	0,001	
Бутилацетат	3,0	1099	0,04	
Бензол	3,0	690	0,02	
Игрушка «Ё-ежик»		225 - 24 = 201	<b>Превышение в 32 раза</b>	
Игрушка «Фрисби»		283 - 24 = 259	<b>Превышение в 42,5 раз</b>	
Диоктилфталат	3,3	165,2	0,001	0,023 На уровне шумов
Ацетон	2,7	300	0,01	
Ацетальдегид	2,7	163	0,012	
Игрушка «Зеленая»		200-24=174	<b>Превышение в 75,7 раз</b>	
Игрушка «Оранжевая»		127-24=100	<b>Превышение в 43,5 раза</b>	
Солнце		715-24=691	<b>Превышение в 300,4 раз</b>	
Диоктилфталат	10,0	262,5	<b>0,0005</b>	0,283 На уровне шумов
Бензол	3,0	691	0,02	
Толуол	3,0	1241	0,25	
Ацетальдегид	2,7	163	0,012	
Сыр		1200-24=1176	<b>Превышение в 416 раз</b>	
Яйцо		1417-24=1393	<b>Превышение в 492 раза</b>	
Колбаса		1526-24=1502	<b>Превышение в 531 раз</b>	
Щенок «Бруно»		710-24=686	<b>Превышение в 242 раза</b>	

Опасность игрушек – очень высокая. Промывание в воде не приводит к заметному уменьшению уровня запаха. Дополнительно в пробах присутствуют синтетические ароматизаторы, которые не допускаются в изделиях для детей.

*Способ апробирован и внедрен в практику ООО «НИИ Суд-Эксперт» как » для экспертизы детских игрушек из пластизоля, поступивших от населения на проверку безопасности, а также и учебный процесс в качестве лабораторного практика. Акты внедрения прилагаются (Приложение 2).*

#### 4.3.1 Применение методов хеометрики для установления корреляции результатов органолептической оценки запаха изделий из полимеров

С применением методов хеометрики построена модель для прогнозирования стандартных органолептических показателей по результатам пьезокварцевого микровзвешивания РГФ над изделиями из ПВХ-пластизоля (детские игрушки).

Органолептическая оценка запаха проводилась в стандартных условиях по требованиям и правилам дегустационной оценки специалистами (не менее 7 человек) с последующим усреднением результатов. Применяли методы определения приемлемости запаха игрушки и описательный (дескрипторный). Результатом оценки приемлемости являлась оцифровка запаха по 6-тибальной шкале (табл. 2.6, стр. 62). Результат описательного метода оценки запаха – присвоение определенных дескрипторов для расшифровки типа запаха набором словарных меток: «химический», «сладкий», «специфический», «старый», «резины», «ароматический», «керосиновый», «другой», «приятный», «неприятный», «резкий», «смешанный» и др. (табл. 4.14). Бальная оценка выраженности каждого из дескрипторов для построения профилей запаха не проводилась. Недостатком описательного метода является невозможность подобрать универсальный набор меток. Для стандартизации подхода из всей совокупности меток выбраны наиболее часто встречающиеся для этой категории образцов – «неприятный», «сладкий», что в определенной степени сужает описательную область для сравнения.

Для оценки уровня эмиссии легколетучих веществ из полимерных детских игрушек предложена следующая схема обработки результатов эксперимента:

1. Выделение доминирующего оттенка (из 2х дескрипторов) запаха по результатам органолептической оценки специалистами («неприятный» и

«сладкий») с помощью ПЛС-модели. По сочетанию этих меток возможен прогноз еще двух: «смешанный», «не заметный».

2. Определение интенсивности запаха в баллах с помощью ПЛС-модели (прогноз оценки приемлемости).

В качестве входных параметров моделирования выбраны полные аналитические сигналы сенсоров - площади под хроночастотограммами  $S_i$ , Гц, и суммарный аналитический сигнал всего массива сенсоров –  $\Sigma S_{в.о.}$  Гцс.

Для моделирования применены результаты анализа 52 игрушек, которые были разделены на обучающий (39 проб) и проверочный (13 проб) наборы.

Для прогнозирования наличия дескрипторов («неприятный», «сладкий», «смешанный», «незаметный») и оценки приемлемости запаха кодировали наличие фиксируемого дегустаторами одного дескриптора («неприятный» или «сладкий») значением 1, отсутствие этих оттенков - 0. Если у игрушки фиксировался незаметный запах (в пределах нормы по баллам 0-2 согласно табл. 2.6., стр. 62), то отсутствие двух выбранных дескрипторов кодировали также двумя 0, если запах игрушки характеризовался как «смешанный», то каждому оттенку запаха присваивали код 1.

Установлено, что для моделирования оптимальным является использование одного фактора с объясненной дисперсией 88 % и ошибкой предсказания в 40 %. Высокая ошибка моделирования связана с тем, что при равной выраженности запаха в рамках принятой дегустационной шкалы (от 0 до 5 баллов) – потребительская оценка запаха - у многих проб различаются наборы дескрипторов. Кроме того, для тест-систем ранжирование даже с 50 % ошибкой является приемлемым.

На графике счетов (рис. 4.8) прослеживается тенденция к увеличению расстоянию между образцами, соответствующему нарастанию сложности характеристики запаха (увеличение числа описательных дескрипторов).

Так образцы в левой части графика скучены, они характеризуются либо отсутствием запаха («не заметный»), либо незначительно выраженным одним оттенком («неприятный» или «сладковатый» запах).

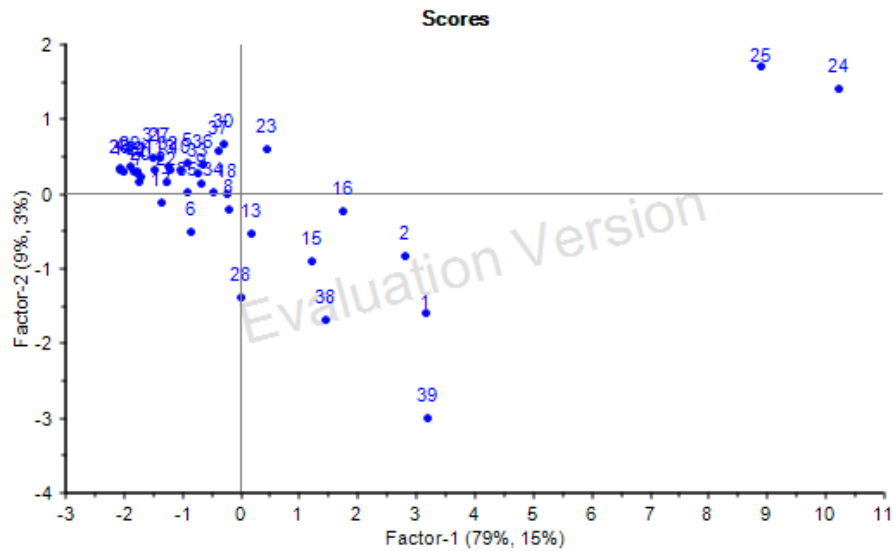


Рис. 4.8 График счетов ПЛС-модели для ранжирования проб по дескрипторам запаха игрушек

Образцы в правой части графика характеризуются сложным комплексным запахом, при этом для 24 и 25 образцов характерна максимальная интенсивность запаха.

Для определения дескриптора запаха строили график нагрузок ПЛС-модели (рис. 4.9).

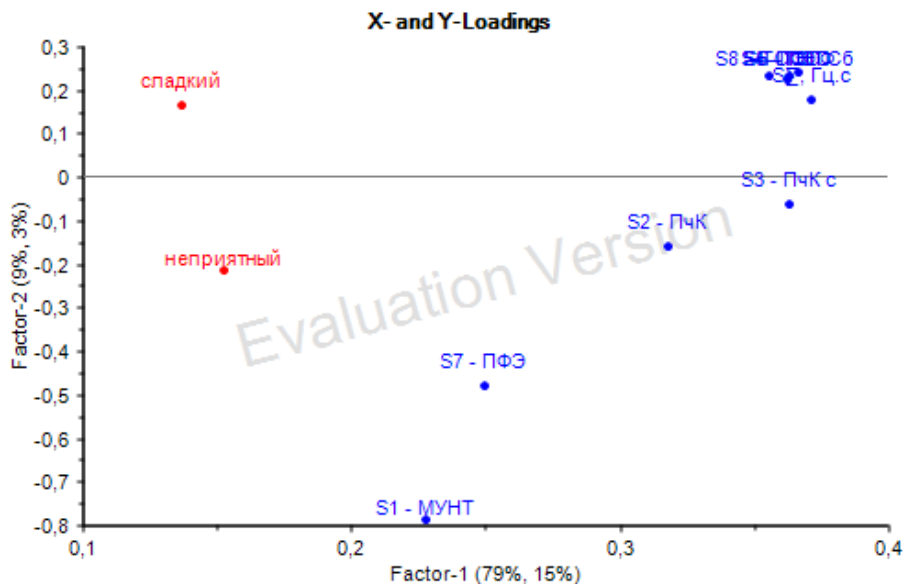


Рис. 4.9. График нагрузок ПЛС-модели для определения дескриптора запаха

По графику нагрузок (рис. 4.9) установлено, что наличие дескриптора «неприятный» в большей степени из набора «Polymers» коррелирует с сигналами сенсоров с пленками МУНТ и ПФЭ, при этом наибольший вклад в мо-

делирование вносят сигналы сенсоров с пленками ПЭГСб, ПЭГС, ТОФО и суммарная площадь, сигналы именно этих сенсоров помогают ранжировать оттенки запахов игрушек внутри групп «неприятный» или «сладкий» (табл. 4.17).

Таблица 4.17

Кодировка дескрипторов и корреляция их с сигналами сенсоров из набора «Polymers»

	«Сладкий»	«Неприятный»	Сенсоры	$S_i, \Sigma S_i$
«Сладкий»	1	0	МУНТ, ПФЭ	Низкие, а $\Sigma S$ высокая
«Неприятный»	0	1	МУНТ, ПФЭ	Высокие
«Незаметный»	0	0	Все	Низкие
«Смешанный»	1	1	ПЭГСб, ПЭГС, ТОФО	Высокие

Согласно этой модели можно грубо по первичной аналитической информации «электронного носа» спрогнозировать органолептические характеристики образцов. Высокие сигналы сенсоров с МУНТ и ПФЭ (одновременно) позволяют говорить о наличии в характеристике запаха образца дескриптора «неприятный», при этом сигналы остальных сенсоров в массиве ( $S_i$ ) могут быть низкими, что говорит об обедненности запаха и отсутствии большого числа разных групп соединений. Высокие отклики остальных сенсоров и значения  $\Sigma S_i$  отражают дескриптор «смешанный» в характеристике запаха пробы. Если фиксируются высокие отклики системы и низкие значения откликов сенсоров с ПФЭ и МУНТ, то для запаха пробы характерен дескриптор «сладкий».

Данную модель применили для прогнозирования дескрипторов запаха «неприятный», «сладкий» для тестового набора (рис. 4.10 – а, б).

Установлено, что только для 7-ми игрушек (выделены на рис. 4.10 - а) прогнозируемые значения выше порогового значения 0,5 по критерию «неприятный» и для 2х игрушек – по критерию «сладкий», следовательно, для них возможно проводить органолептическую оценку в баллах. При этом для трех проб величина отклонения больше, чем ошибка моделирования, что указывает на нетипичность данных проб для модели или наличие экстремальных свойств, не описываемых выбранными дескрипторами.

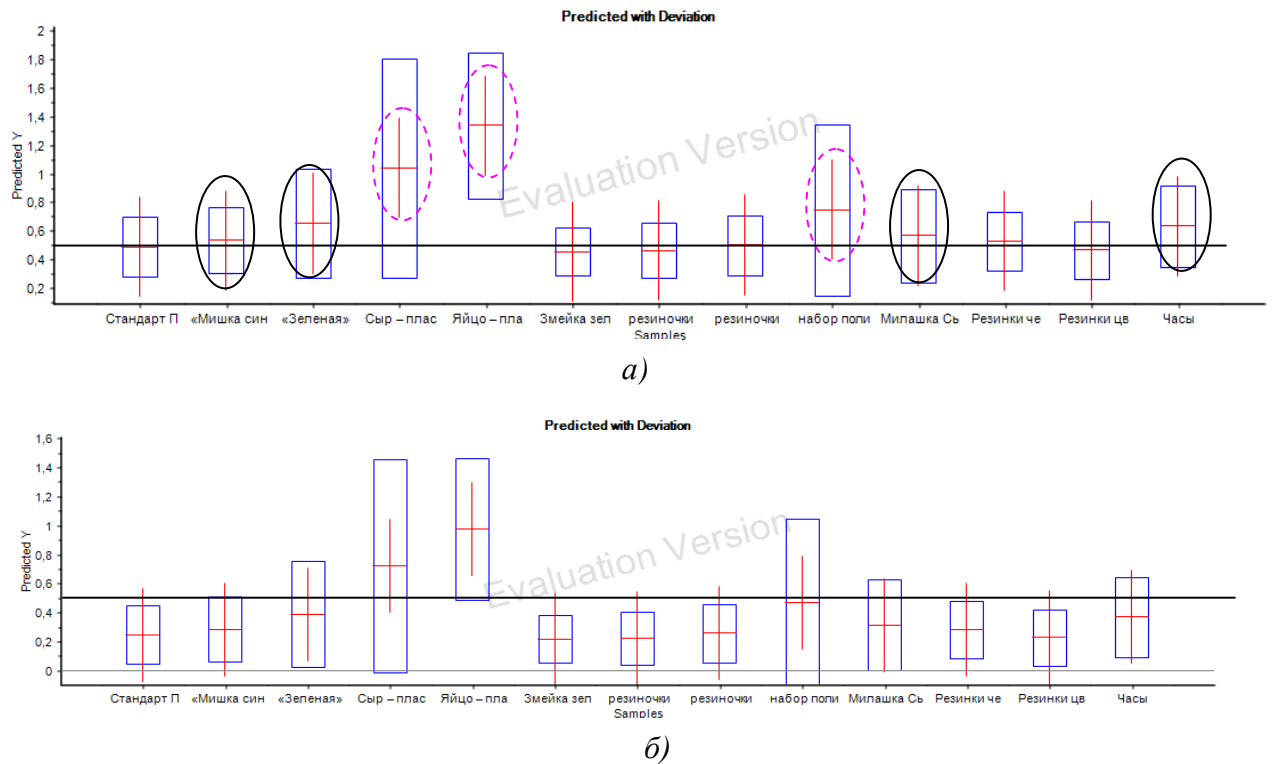


Рис. 4.10. График результатов прогнозирования дескрипторов «неприятный» (а) и «сладкий» (б) для тестового набора

В исходной модели было представлено только 2 пробы со сходными характеристиками, это объясняет плохую предсказательную способность модели в отношении этих образцов. Также при проверке данных образцов на наличие «сладкого» запаха, для тех же трех проб (выделены пунктиром, рис. 4.10 - а) установлено превышение порогового значения и большая величина отклонения, что указывает на наличие смешанного запаха с дополнительными выраженными дескрипторами «химический», «резиновый», «керсиновый» и т.д.. Полученные результаты согласуются с результатами органолептической оценки игрушек, для 6-ти игрушек, для которых прогнозируемые значения ниже порогового, характерны 0-1 балл, что не превышает нормы по безопасности игрушек (4.18).



Таблица 4.18

## Прогнозируемые значения предсказания дискрипторов

Название образца	Предсказание дискриптора «сладкий»			Предсказание дискриптора «неприятный»		
	Предсказанное значение	Отклонение	Истинное	Предсказанное значение	Отклонение	Истинное
Стандарт Пингвин	0,2	0,2	0	0,4	0,2	0
«Мишка синий»	0,3	0,2	0	0,5	0,2	1
«Карри»	0,4	0,4	1	0,7	0,4	1
«Сыр»	0,7	<b>0,6</b>	1	1,0	<b>0,8</b>	1
«Яйцо»	1,0	<b>0,5</b>	1	1,3	<b>0,5</b>	1
Змейка зеленая	0,2	0,1	0	0,4	0,2	0
Резиночки Simple Fun	0,2	0,2	0	0,4	0,2	0
Резиночки Band	0,3	0,2	0	0,4	0,2	0
Набор полицейского	0,5	<b>0,6</b>	0	0,7	<b>0,5</b>	1
«Милашка Сью»	0,3	0,3	1	0,6	0,3	1
Часы розовые	0,4	0,3	1	0,6	0,3	1
Резинки для плетения черные	0,3	0,2	0	0,4	0,2	0
Резинки для плетения цветные	0,2	0,2	0	0,4	0,2	0

Примечание: курсивом выделены предсказанные значения дискриптора, превышающие пороговое значение. Жирным выделены значения отклонения, превышающие ошибку предсказания.

Далее строили модель для прогнозирования **уровня** органолептической оценки - приемлемости, что позволит только по сигналам сенсоров устанавливать безопасность игрушки без привлечения специалистов и проведения органолептических испытаний.

Для моделирования уровня приемлемости выбраны результаты для 21 игрушки, для которых наряду с другими оттенками запаха характерен дескриптор «неприятный».

Установлено, что оптимальным является использование двух факторов с объясненной дисперсией 86 % и ошибкой прогнозирования 12 %.

На графике счетов сохраняется тенденция увеличения интенсивности запаха игрушки вдоль первого фактора, с выделением экстремальных образцов, с высокими баллами и смешанным запахом. Наиболее значимыми для

прогнозирования уровня органолептической оценки является сигналы сенсоров с пленками МУНТ и ПЧ с  $\text{FeCl}_3$  (рис. 4.11).

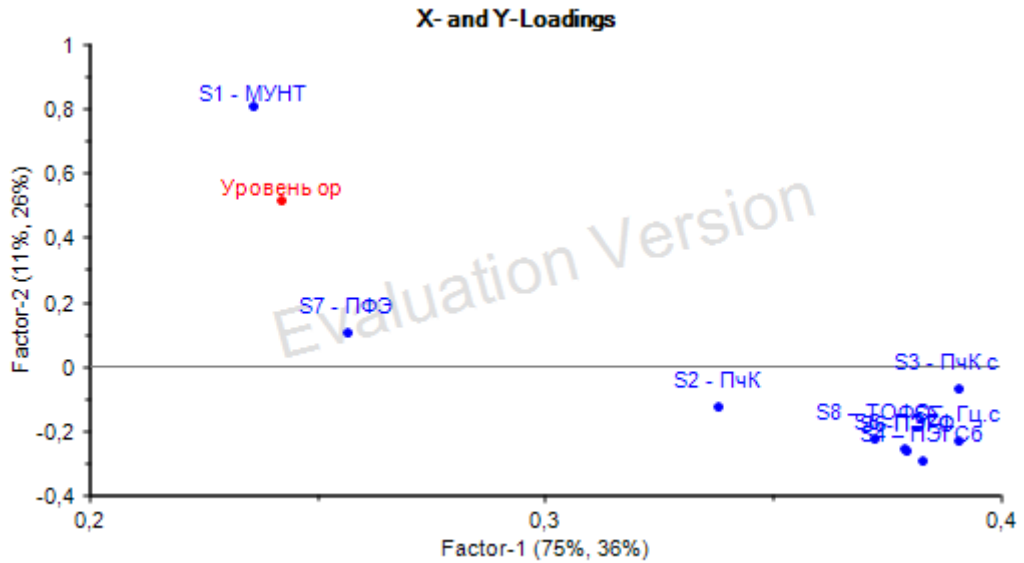


Рис. 4.11 График нагрузок ПЛС-модели для определения уровня приемлемости запаха

Полученную модель применили для прогнозирования потребительской оценки запаха 7ми проб игрушек, выделенных по результатам предсказания дескрипторов запаха (рис. 4.12).

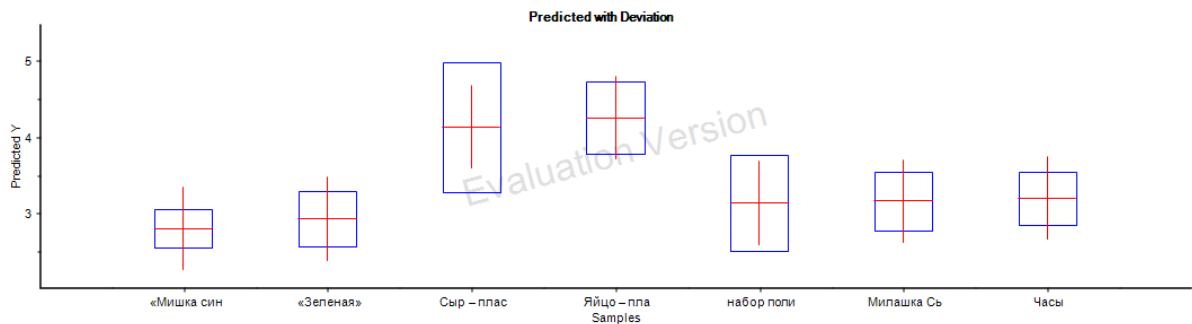


Рис. 4.12. График результатов прогнозирования уровня приемлемости запаха для тестового набора

Установлено, что в пределах погрешности прогнозирования значения приемлемости запаха совпадают с истинными значениями, определенными в ходе органолептических испытаний (табл. 4.19).

Таблица 4.19

Сравнение результатов дегустационной оценки и прогноза ее по расчетам модели, основанной на информации массива сенсоров

Название образца	Определенная интенсив. запаха (баллы)	Определенные дескрипторы	Предсказанные дескрипторы	Прогнозное значение интенсив.
«Мишка синий»	3	«специфический», «заметный», «неприятный», «химический»	«Неприятный»	$2,8 \pm 0,3$
«Карри» (зеленая)	4	«сладкий», «неприятный»	«Смешанный»	$3,0 \pm 0,4$
«Сыр»	4	«специфический», «ароматический», «сладковатый», «резкий», «неприятный»	Смешанный, сладкий	$4,1 \pm 0,8$
«Яйцо»	4		Смешанный, сладкий	$4,2 \pm 0,5$
Набор полицейского	4	«резкий», «сухой», «неприятный»	Смешанный (не ПВХ)	$3,1 \pm 0,6$
«Милашка Сью»	3	«неприятный», «специфический», «заметный», «сладковатый» +/-	Неприятный Много ДОФ	$3,2 \pm 0,4$
Часы розовые	3	«химический», «смешанный», «сладкий», «неприятный»	Неприятный	$3,2 \pm 0,3$
Резинки черные	3	«слегка заметный»	неприятный	$2,8 \pm 0,3$
Стандарт Булава	1	«слегка заметный»	Не заметный	Меньше 2
Змейка зеленая	2	«слегка заметный»	Не заметный	Меньше 2
Резиночки Sam.	1	«слегка заметный»	Не заметный	Меньше 2
Резиночки цвет.	1	«слегка заметный»	Не заметный	Меньше 2
Резиночки	1	«слегка заметный»	Не заметный	Меньше 2

По предсказанию модели 7 образцов характеризуются уровнем запаха несоответствующим требованиям ГОСТ 25779-90 и не допустимы для использования, а для 5 изделий прогнозируемые и установленные дегустаторами уровни запаха совпадают и позволяют отнести их к группе соответствующих требованиям нормативной документации. Прогнозируемые дескрипторы и уровень запаха не соответствуют органолептической оценки для игрушки «набор полицейского». Это объясняется тем, что выбранная проба не относится к изделиям из ПВХ-пластизоля, выполнена и фенолформальдегидного пластика и сочетание легколетучих маркеров запаха этого изделия (фенол, формальдегид) при вдыхании отличается от веществ-маркеров изделий из ПВХ-пластизоля (диоктилфталат, ацетон). Поэтому даже плохой прогноз для этого образца игрушки можно трактовать как успешный для артефакта по природе полимера. Для образца игрушки «Милашка Сью» предсказан один

ярко выраженный дескриптор «непрятный», в то время как при органолептической оценки фиксируется и другой выбранный показатель «сладковатый». Это объясняется малой выраженностью дескриптора «сладкий» и высоким содержанием диоктилфталата, установленным по идентификационным параметрам  $A_{ij}$ . Высокое содержание диоктилфталата существенно снижает содержание легколетучих органических маркеров в РГФ над образцами (по результатам предварительного обучения массива «Polymers»).

Предложенная модель со 100% надежностью выделяет из выборки пробы не соответствующие нормативам, что позволяет исключить привлечение высоко оплачиваемых специалистов для рутинного анализа.

## ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ПОРТАТИВНОГО АНАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ 4-х ПЬЕЗОСЕНСОРОВ<sup>2</sup>

В настоящее время информационно-аналитические технологии активно входят во все сферы деятельности человека, поэтому разработка новых «умных» приборов, решающих широкий спектр проблемы, используя современные микропроцессоры, позволяющие существенно снизить затраты на проведение анализа и сделать процедуру доступной широким слоям населения, решая задачу повышения информативности, является актуальной задачей.

На основании выполненного исследования положительно оценена возможность разработки портативного анализатора на основе 4-х сенсоров для анализа в режиме «на месте» как воздуха, так и уровня эмиссии ЛОС из полимерных материалов и изделий на их основе.

Известно техническое решение на основе одного пьезосенсора [223]. Однако его применение существенно ограничено необходимостью поиска высокоизбирательных покрытий сенсоров. Такой анализатор относится к одноканальным газоанализаторам с возможностью детектирования одного или группы близких по свойствам аналитов, например «аммиак, азотсодержащие соединения», «бензол/толуол».

Применение 4-хсенсорного устройства позволяет сочетать не только высоко селективные сенсоры в наборе и получать таким образом информацию как от 4-хканального газоанализатора, но и сочетать различные по селективности сенсоры, что, как было показано в главе 3, существенно увеличивает информативность результатов измерения и повышает полезность аналитической информации .

Применение 4-х сенсоров предполагает регистрацию и последующую обработку большой матрицы откликов, что приводит к идентичности конструкторского решения и схемотрики нового устройства и многоканального анализатора газов «МАГ-8».

---

<sup>2</sup> Работа выполнена в рамках гранта по программе «У.М.Н.И.К» г/к №3409ГУ2/2014 от 09.09.2014

### 5.1 Конструкторская документация и макет портативного анализатора на основе 4-х пьезосенсоров

Для изготовления макета портативного анализатора газов разработана конструкторская документация на основные элементы и блоки прибора: общий вид устройства (фиг. 5.1) и электрическая схема возбуждения колебаний пьезосенсоров.

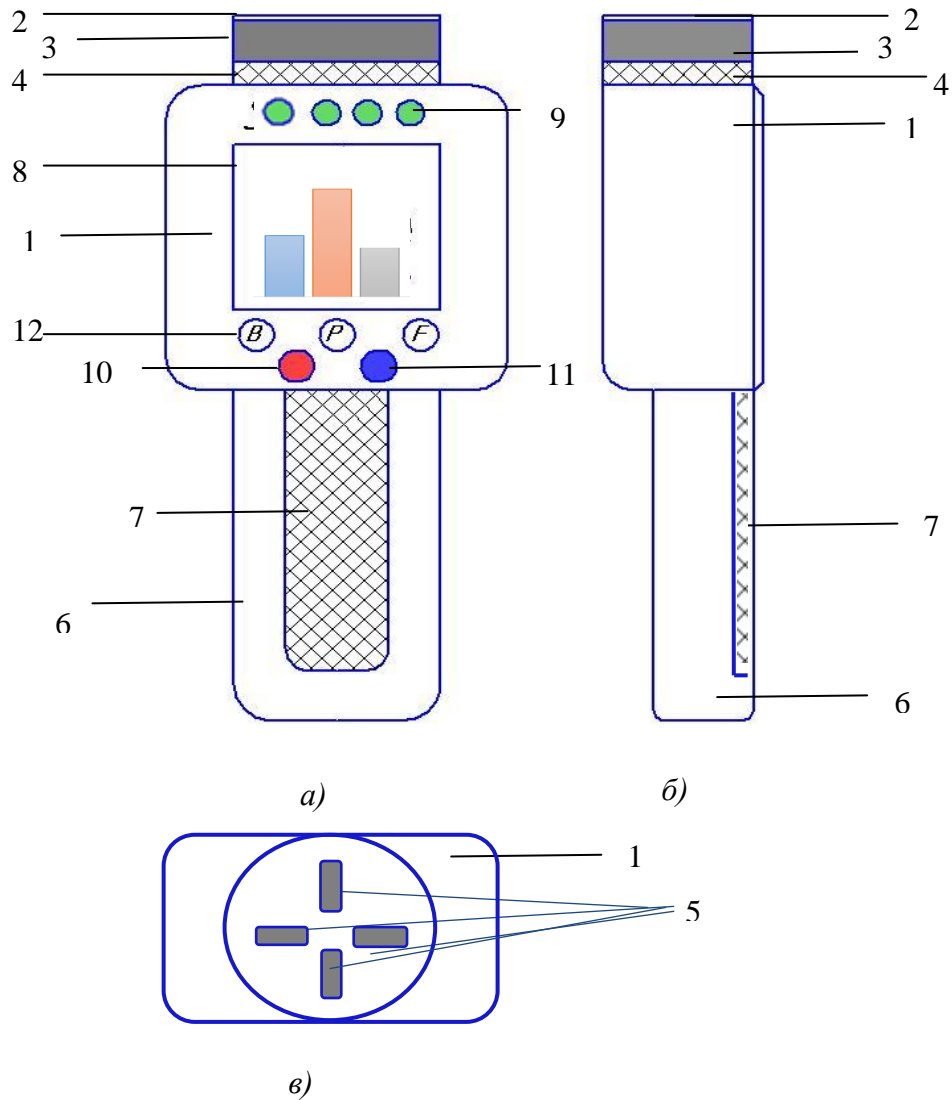


Рис. 5.1. общий вид портативного анализатора с массивом пьезосенсоров:  
а) фронтальный вид; б) вид с боку; в) вид сверху.

Портативный анализатор газов с массивом пьезосенсоров состоит из высокопрочного полимерного корпуса 1 с насадкой-нагнетателем 3 и защитной крышкой из фторопласта 2, держателя из поликарбоната 6 с прорезиненной областью 7. В верхнюю панель корпуса 1 вмонтирована ячейка 4, состо-

ящая из фторпластового дна с резьбой для крепления корпуса ячейки и гнездами для пьезосенсоров 5, соединенных с микросхемой. На панели корпуса расположен моно-/полихромный дисплей 8 для отображения регистрируемого сигнала пьезосенсоров, световые индикаторы работы пьезосенсоров 9, кнопка включения анализатора 10, кнопки включения нагнетателя 11 и кнопки для переключения режимов измерения 12.

Схема возбуждения автоколебаний пьезокварцевых высокочастотных резонаторов АТ-среза (генерация объемных акустических волн) для обеспечения работы датчиков и сенсоров, изготовленных на базе стандартных кварцевых резонаторов (рисунок приложения 8) аналогична «МАГ-8» [224].

*Технические характеристики портативного анализатора газов на основе 4-х пьезосенсоров*

Главным является проработка основных технических характеристик прибора, что учитывается при прошивке микросхем и сборке устройства.

Так портативный анализатор газов работает от 2х батарей или аккумулятора (такого же размера), устанавливаемого в разъем корпуса. Основные характеристики представлены в таблице 5.1

Таблица 5.1

Основные эксплуатационные характеристики портативного анализатора газов

Основные параметры	Характеристика
Потребляемый ток	от батареи или аккумулятора не более 10 мА.
Предел относительной погрешности детектора	$\pm 15 \%$ .
Время прогрева	60 с.
Время измерения	15-60 с.
Габаритные размеры	не более 120x70x20 мм
Масса устройства	не более 0,2 кг.
Среднее время работы сенсора без градуировки	не более 6 месяцев
Температура эксплуатации	от $-10^{\circ}\text{C}$ до $+30^{\circ}\text{C}$ ;
Влажность при эксплуатации	от 15% до 90% относительной влажности
Тип датчика	модифицированные пьезокварцевые резонаторы
Настройка	автоматическая установка нуля
Индикация	светодиодные кнопки
Дисплей	буквенно-цифровой монохромный дисплей
Хранение данных	до 8 месяцев (при 8-ми часовой рабочей неделе).

Отличительной особенностью портативного анализатора газов в отличие от стационарного является возможность работы, как в автономном режиме, так и совмещённым с компьютером при незначительном увеличении погрешности измерения.

### *Оптимизация условий и методики измерения*

Для обеспечения метрологической надёжности измерений оценивали важные эксплуатационные характеристики сенсоров в зависимости от природы, полярности, специфики сорбционных покрытий в различных условиях измерения: в закрытой и открытой системе детектирования.

На рис. 5.2 представлены линии дрейфа 8-ми сенсоров массива «Polymers» при разных режимах измерения.

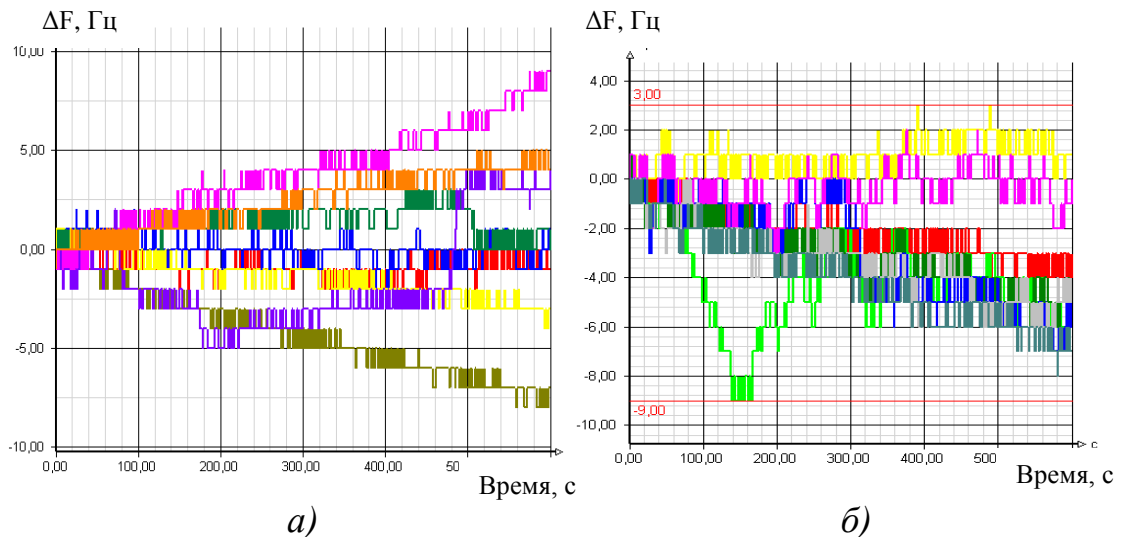


Рис. 5.2. Холостое измерение: а) закрытая система; б) открытая система

Как видно из рис. 5.2-а при отсутствии каких-либо внешних воздействий (закрытая система) наибольший дрейф базовой линии для самых активных сенсоров (ПДЭГС, ПК с  $\text{FeCl}_3$ , ПЭГФ) за 600 с не превышает 10 Гц, что является допустимым, так как время измерения, как правило, не превышает 120 с (не более 3 Гц).

Для открытой системы (рис. 5.2 - б) при холостом измерении в течение 600 с для пленки ПК с  $\text{FeCl}_3$  характерна нестабильность базовой линии практически на первых минутах измерения, следовательно, при этих условиях



данный сенсор будет вносить существенную погрешность в измерение, что следует учитывать при его эксплуатации. Для остальных пленок за все время измерения базовая линия стабильна и дрейф системы не превышает 10 Гц. Эти отклонения от исходного состояния сенсора являются допустимыми для обеспечения воспроизводимости измерений (не более 20 Гц).

Таким образом, выбранные ранее сенсоры могут быть применены в различных условиях измерения, что позволяет упростить конструкцию прибора и методику анализа.

На следующем этапе оптимизировали методику измерения для открытой системы, чтобы смоделировать оптимальную конструкцию прибора. Учитывали площадь ( $S$ , мм<sup>2</sup>) или диаметр поверхности испарения ( $d$ , мм) и расстояние от поверхности до измерительного элемента ( $h$ , мм) на примере сенсора с пленкой ТОФО (рис. 5.3). Для этого подбирали пробоотборники с разными геометрическими параметрами, помещали в них одинаковый объем дистиллированной воды, выдерживали 15 мин, экспонировали сенсор в РФФ над объектом и фиксировали изменение сигнала сенсора в течение 10 с на одноканальном анализаторе газов «САГО» (ООО «Сенсорика– Новые Технологии», Россия).

На рис. 5.3 представлены результаты детектирования паров дистиллированной воды в зависимости от площади поверхности испарения и расстояния до сенсора.

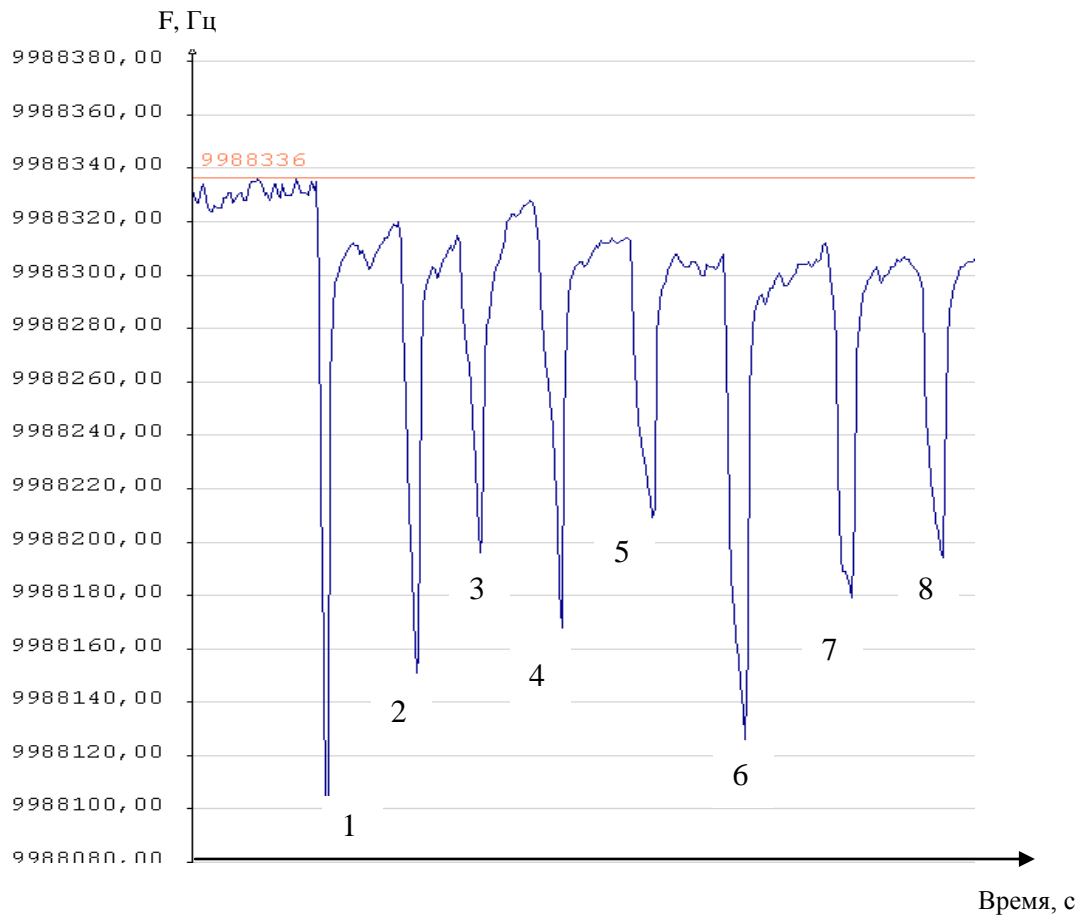


Рис.5.3. Хроночастотограммы сенсора с пленкой ТОФО в парах воды в зависимости от диаметра поверхности испарения и расстояния до сенсора (номера пиков см. табл.5.2)

Результаты зависимости  $\Delta F_{max}$  от диаметра сосуда (площадь испарения) и от высоты до поверхности испарения представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2

Зависимость  $\Delta F_{max}$  от геометрических параметров пробоотборников

Диаметр сосуда, мм	Площадь поверхности испарения, мм <sup>2</sup>	Высота сосуда, мм	Номер пика на хроматограмме	$\Delta F_{max}$ , Гц
15	706,5	50	1	236
		200	8	110
35	3845,5	60	2	170
		70	3	112
43	5805,9	70	4	155
		80	5	105
		100	6	180
58	10563,0	120	7	130

Корреляция между максимальным изменением сигнала сенсора и диаметром поверхности испарения и расстоянием до нее отсутствует. Более корректные результаты получены с твердыми образцами, например, препаратом фенола (рис. 5.4).

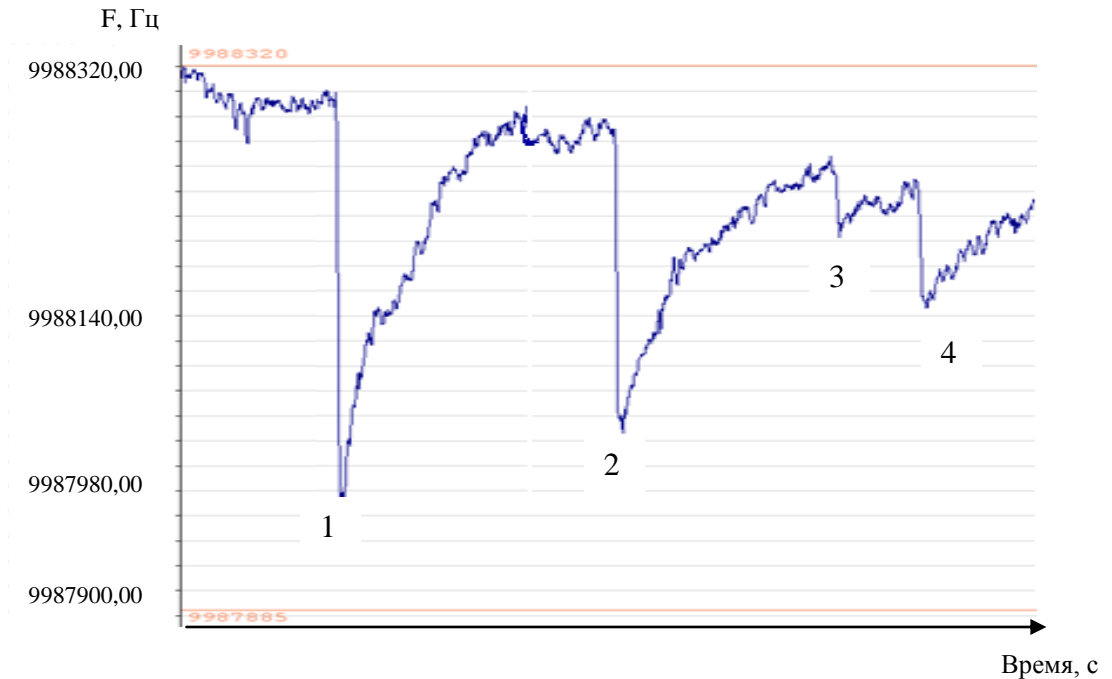


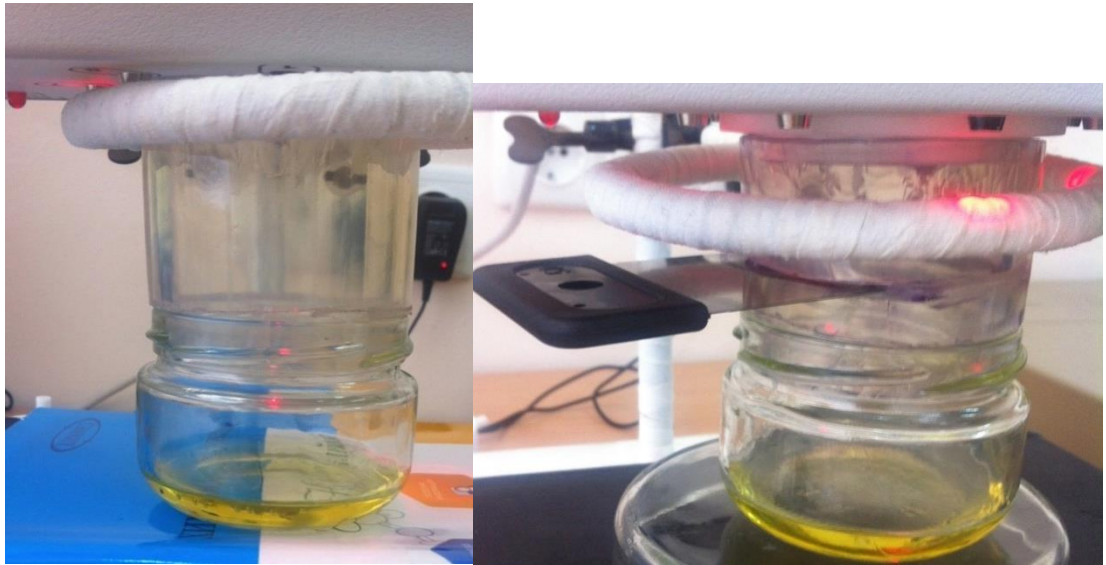
Рис. 5.4. Хроночастотограммы сигнала сенсора с пленкой ТОФО в парах воды в зависимости от диаметра поверхности испарения и расстояния до сенсора: 1–  $d=15$  мм,  $h = 50$ мм; 2–  $d = 35$ мм,  $h = 60$ мм; 3 –  $d = 35$ мм,  $h = 70$ мм; 4 –  $d = 43$ мм,  $h = 70$ мм

Прослеживается более четкая зависимость между аналитическим сигналом сенсора и геометрическими параметрами пробоотборников, а именно, чем меньше расстояние до сенсора и меньше площадь (диаметр) поверхности испарения, тем больше аналитический сигнал.

Однако при анализе водных растворов фенола, данная зависимость аналогична результатам, полученным для паров дистиллированной воды. Таким образом, основным мешающим фактором при данных условиях измерения являются пары воды, которые негативно влияют как на воспроизводимость, так и на достоверность полученных результатов. Такая схема измерения в открытой ячейке детектирования приемлема для образцов с низким содержанием влаги и безводных.

Для устранения всех мешающих влияний и повышения воспроизводимости результатов измерения, предложено использовать открытую ячейку

детектирования с завышенным расстоянием до зоны сенсоров без и с предконцентрированием паров аналитов<sup>3</sup> (рис. 5.5).

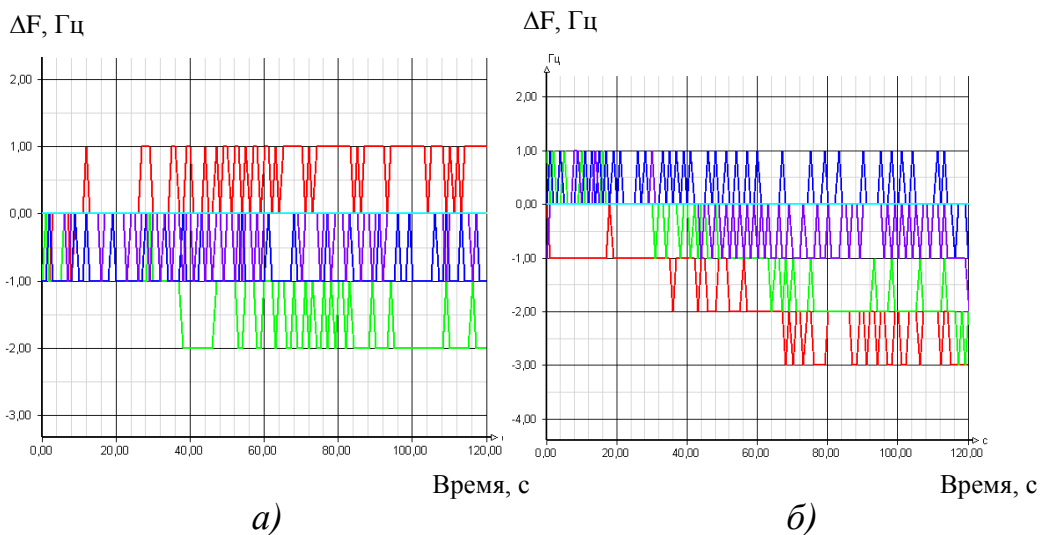


а)

б)

Рис. 5.5. Экспериментальная установка ячейки детектирования с завышенным расстоянием до зоны сенсоров без (а) и с предконцентрированием (б) паров аналитов

Для данных насадок оценивали дрейф базовой линии в ходе холостого измерения в течение 2 мин (рис.5.6).



а)

б)

Рис. 5.6. Холостое измерение в ячейках детектирования с завышенным расстоянием до зоны сенсоров без (а) и с предконцентрированием (б) паров аналитов

Для обеих насадок наибольший дрейф базовой линии для сенсоров в течение 120 с не превышает 3 Гц, что является допустимым дрейфом, и как

<sup>3</sup> Ячейки выполнены в рамках договора о сотрудничестве с кафедрой экспертизы пищевых продуктов НУХТ (аспирантка Калиниченко А.А.)

следствие вносит наименьшую погрешность в результаты измерения и величину аналитического сигнала. Также достигнута хорошая воспроизводимость результатов измерения при анализе проб с малым содержанием паров воды.

Для достижения достоверных и надежных результатов измерения необходима модификация разрабатываемого устройства насадкой для устранения мешающих влияний со стороны внешних факторов.

Рекомендовано время измерения для прошивки микропроцессора при анализе полимерных материалов – не менее 60 с.

По результатам проведенных исследований, установлено, что при анализе проб с завышенным содержанием влаги целесообразно применять закрытую систему, с инъекционным вводом пробы. Для анализа полимерных материалов возможно использование открытых систем с различной геометрией ячейки или формы пробоотборника.

## **5.2 Алгоритм эксплуатации макета портативного анализатора газов**

На основании разработанной конструкторской документации изготовлен макет портативного анализатора газов на основе 4-х пьезосенсоров (рис. 5.7) [225, 226]. Портативный анализатор газов на основе 4-х пьезосенсоров работает следующим образом. Включают прибор кнопкой 1, при этом загораются индикаторы работы пьезосенсоров 2 и на экране дисплея фиксируются базовые частоты каждого сенсора (рис. 5.7 - б). Выдерживают прибор в течение 5 мин до стабилизации нулевого сигнала сенсора. Готовность к измерению определяется стабильностью исходной частоты колебания пьезосенсоров, отклонения которых от базовых значений в зависимости от природы пленочного покрытия должны составлять не более 3-7 Гц.

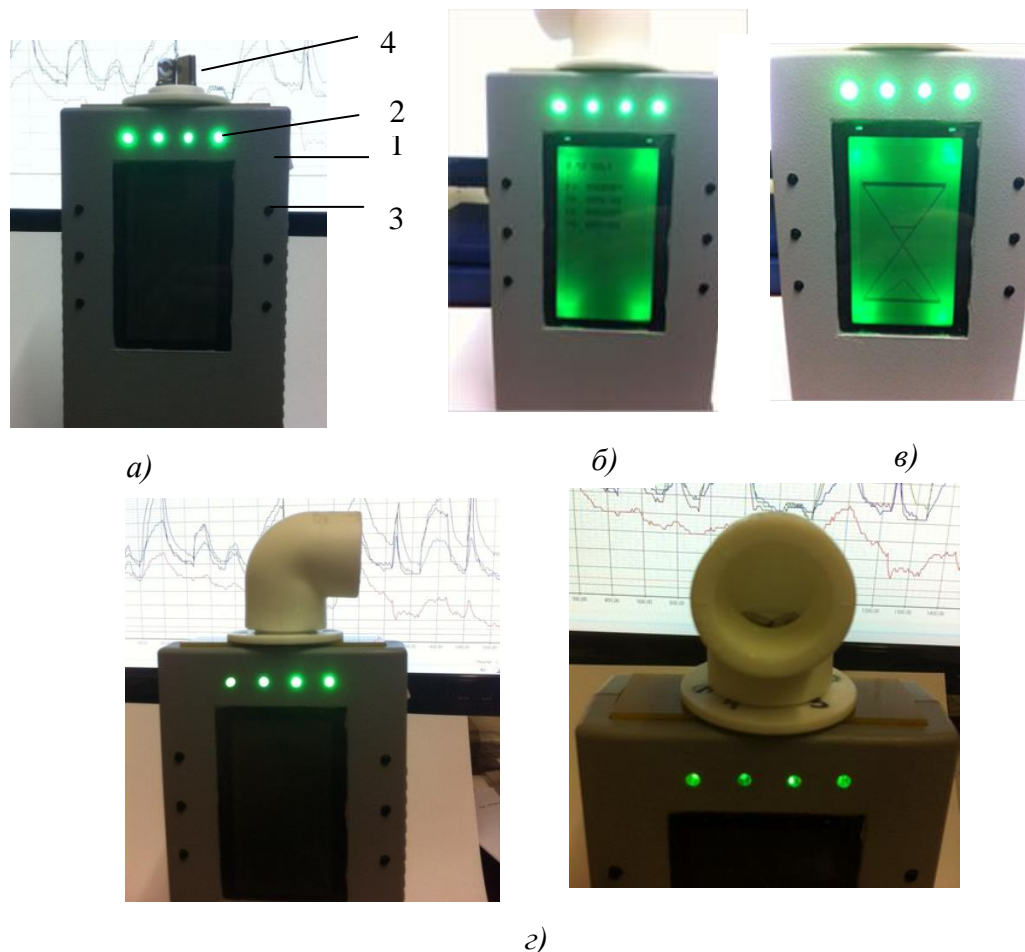


Рис. 5.9. Макет портативного анализатора газов на основе 4-х пьезосенсоров: *а)* общий вид прибора; *б)* монохромный дисплей с показаниями базовых частот для каждого сенсора; *в)* режим «измерение»; *г)* открытая насадка для анализа полимеров

Далее проводят детектирование соответствующих газов в воздухе. Для проведения измерений нажимают кнопку «Пуск» (3) и подносят насадку анализатора к пробе. Измерение проводят в течение 60 с. Все компоненты пробы, поступающие с воздухом в ячейку, взаимодействуют с 4-мя пьезосенсорами, которые расположены в гнездах прибора, информация с которых с частотой 0,5 с обрабатывается процессором, размещенным в корпусе. Либо возможно подключение к компьютеру через USB к ПО «MAG-Soft». После проведения измерений на экране отображаются значения максимальных сигналов каждого сенсора, по которым проводят качественный и количественный анализ.

Разработанный портативный анализатор газов позволяет оценить соотношения летучих соединений или классов в газовых смесях, определить концентрацию отдельных газов, паров в воздухе и смесях во внелабораторных

условиях в режиме «на месте» без отбора и подготовки пробы с возможностью сохранения в памяти и вывода информации на дисплей.

Продемонстрируем возможность применения портативного анализатора газов на основе 4-х пьезосенсоров на примере оценки уровня эмиссии легколетучих органических соединений из детских игрушек из ПВХ-пластизоля.

## **5.2 Демонстрация возможностей портативного анализатора газов для анализа игрушек из ПВХ-пластизоля**

Для апробации возможностей портативного устройства выбрано 5 образцов игрушек из ПВХ-пластизоля и 3 пробы артефакта, для проверки правильности полученных данных.

В качестве измерительных устройств было выбран массив сенсоров из набора «Polymers<sup>mini</sup>». На основании данных по оптимизации проведения измерений была изготовлена изогнутая насадка для фиксирования расстояния между возможной пробой и сенсорами не менее чем на 3 см.

Перед проведением анализа проверяли сенсоры на стабильность нулевой линии. Затем плотно подносили устройство к поверхности пробы (анализ проводится без разрушения образца). После выхода системы на относительное равновесие (уменьшение скорости сорбции до 2 Гц/5с) – не менее, чем через 40 с – прибор убирали от образца. Следующее измерение проводили после возвращении базовой линии сенсоров на исходный сигнал.

При совмещении портативного анализатора с программным обеспечением «MAG-Soft» зафиксирована выходная кривая сигналов сенсоров (рис. 5.8). Для устранения избыточности и сжатия исходной матрицы сигналов выбирали наиболее информативные отклики пьезосенсоров с учетом кинетики сорбции паров соединений, выделяемых исследуемыми образцами. На основании этого в программном обеспечении была оптимизирована временная маска и оценены площади полученных «визуальных отпечатков».

Результаты тестирования анализируемых проб представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3

Максимальные отклики ( $\Delta F_{max}$ ) сенсоров и площади ( $S_{B.O.}^{max}$ ,  $S_{B.O.}^{\tau}$ ) «визуальных отпечатков» сигналов сенсоров в РФФ над образцами

№п/п	Образцы	ПК с Fe	ПЭГСб	ПФЭ	ТОФО	$S_{B.O.}^{max}$	$S_{B.O.}^{\tau}$
1	Тыльная сторона руки с кремом	29	46	1	56	1572,4	2396,3
2	Пустой бюкс	4	1	1	7	3,27	40,7
3	Игрушка «Сыр»	16	33	9	32	614,1	907,6
4	Игрушка «Мишка»	8	14	1	14	133,9	181,9
5	Резиновая игрушка	4	7	2	5	27,4	35,9
6	Игрушка «Фризби»	12	25	2	20	323,5	450,3
7	Игрушка «Курица»	8	14	14	25	216,3	286,7
8	Коньяк, 1 см <sup>3</sup>	8	35	6	38	195,3	828,8

Сравнивая площади «визуальных отпечатков», возможно оценить уровень эмиссии легколетучих органических соединений выделяемых различными образцами.

Так игрушки 3, 6 и 7 имеют высокий уровень эмиссии веществ, что коррелирует с данными, полученными при анализе этих же игрушек на многоканальном анализаторе «МАГ-8» (п. 4.4).

По полученным хроночастотограммам установлены различия в кинетике сорбции и скорости десорбции паров соединений, выделяемых исследуемыми образцами. Это наглядно демонстрируют результаты анализа запаха тыльной стороны руки с кремом и коньяка, скорость процессов сорбции-десорбции паров выделяемых из них соединений значительно отличается от сорбции ЛОС для полимерных материалов. Что свидетельствует о разном качественном составе запаха исследуемых объектов.



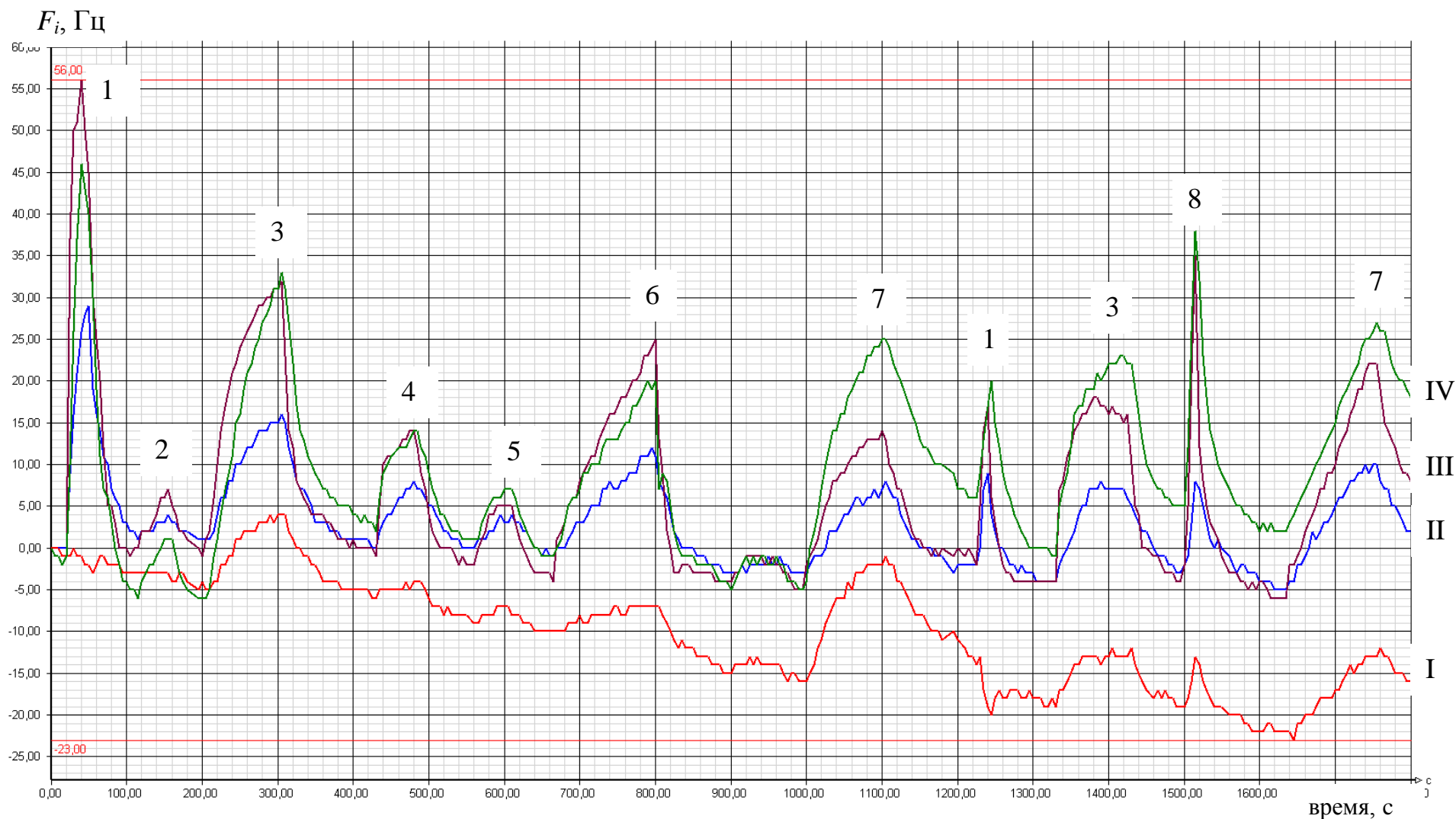


Рис. 5.10 Хроночастотограммы выходных сигналов массива сенсоров при сорбции паров ЛОС, выделяющихся из образцов: I – сенсор – с пенкой ПФЭ; II – с пенкой ПК с  $\text{FeCl}_3$ ; III – с пенкой ТОФО; IV – с пенкой ПЭГСб

Идентификацию ЛОС проводили по параметрам эффективности сорбции  $A_{ij}$ , обоснованным ранее в главе 3 (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Идентификационные параметры для РГФ  
над анализируемыми образцами

Пробы	$A_{ij} \pm 0,2$				
	ПЭГСб/ ТОФО	ПЭГСб/ ПчК с Fe	ПчКл с Fe/ ПФЭ	ПЭГСб/ ПФЭ	ПФЭ/ ТОФО
Тыльная сторона руки с кремом	0,9	1,7	19,0	31,0	0,03
Пустой бюкс	0,1	0,3	4,0	1,0	0,1
Игрушка «Сыр»	0,9	2,2	1,7	3,3	0,3
Игрушка «Мишка»	1,0	1,8	8,0	14,0	0,1
Резиновая игрушка	1,4	1,8	2,0	3,5	0,4
Игрушка «Фризби»	1,3	2,1	6,0	12,5	0,1
Игрушка «Курица»	0,7	2,0	0,8	1,5	0,5
Коньяк, 1 см <sup>3</sup>	0,9	4,3	1,3	5,8	0,2

При сопоставлении значений параметров, полученных для анализируемых образцов и паров индивидуальных соединений установлено, для пробы коньяка присутствие паров спирта и фенола, что является характерным для данной категории продуктов, в РГФ над тыльной стороной руки с кремом – этилацетата и ацетона. Результаты идентификации соединений в образцах игрушек с применением портативного устройства на основе 4-х сенсоров и многоканального анализатора газов «МАГ-8» представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3

Сравнение результатов анализа игрушек из ПВХ-пластизоля  
двумя способами

Образцы	Прибор и условия измерений		Кратность превышения ПДК <sub>сс</sub>
	«МАГ-8» (закрытая система, навеска)	Портативный анализатор, (без отбора проб)	
Игрушка «Сыр»	диоктифталат, гексан, керосин, ацетон	Диоктилфталат (ДОФ), толуол, бензол	100
Игрушка «Мишка»	ацетон, этилацетат	ацетон, этилацетат, ДОФ	10
Резиновая игрушка	ацетон, этилацетат	ДОФ, ацетон, эфиры	2 (норма)
Игрушка «Фризби»	ДОФ, гексан, керосин,	ДОФ, эфиры	10
Игрушка «Курица»	ацетон	ДОФ, толуол, бензол	100

Сокращение числа измерительных элементов приводит к уменьшению надежности детектирования изученных соединений. Однако, основные тест-

вещества, которые определяют безопасность изделия из ПВХ-пластизоля (диоктилфталат, ацетон) детектируются надежно.

Таким образом, показана корректность применения портативного анализатора газов на основе 4-х пьезосенсоров для оценки уровня эмиссии легколетучих органических соединений из полимерных материалов и ранжирования образцов на группы опасности в режиме «на месте».

### **Обобщение результатов главы 5**

1) Составлена конструкторская документация на основные элементы портативного анализатора газов на основе 4-х пьезосенсоров для возможности их изготовления и сборки в макет прибора.

2) Описаны основные технические характеристики на прибор, отражающие параметры работы устройства и разработан алгоритм эксплуатации и комплекса действий для работы на приборе в режиме «на месте».

3) Продемонстрирована возможность применения портативного анализатора газов на основе 4-х пьезосенсоров для анализа полимерных материалов в режиме «на месте» без разрушения образцов.

4) При сопоставлении результатов анализа игрушек из ПВХ-пластизоля с применением многоканального анализатора газов «МАГ-8» на основе 8 сенсоров и портативного анализатора газов на основе 4-х сенсоров, установлено, что с применением 4-х сенсоров возможна надежная идентификация основных тест-веществ, которые определяют безопасность изделия, и ранжирование полимеров на группы опасности.

## ВЫВОДЫ

- Сформирован универсальный массив 8-ми пьезосенсоров «Polymers» о результатах сорбции паров специфических ЛОС полимеров: стирол, ацетон, винилхлорид, фенол, формальдегид; универсальных: толуол, бензол, бутанол, метанол
- Обоснован срок службы набора «Polymers» при детектировании паров ЛОС различных концентраций. Показано, что без учета дрейфа срок службы составляет 0,5-1 год, с учетом компенсации дрейфа с применением метода МГК – до 2-х лет возможно проведение качественного и количественного анализа.
- Определены идентификационные параметры эффективности сорбции для тест-веществ. Раздельное определение толуола и бензола не возможно, детектирование фенола в смесях возможно по параметру  $A(ПЭГСб/ТОФО)$ . Впервые предложены и обоснованы дополнительные идентификационные параметры - кинетические коэффициенты сорбции  $Y_i$  и геометрические параметры фрагментов фигуры «визуальных отпечатков» максимальных сигналов сенсоров  $m_{ijn}$  и  $\alpha_{ijn}$ .
- Для проведения количественного анализа с применением выбранного массива сенсоров определены пределы обнаружения и определения для наиболее информативных сенсоров и всего массива. Определены наиболее корректные параметры для проведения количественного анализа – площади под кривыми  $i$ -х пьезосенсоров  $S_i$  и площадь «визуального отпечатка» массива сенсоров,  $\Sigma S_{B.O.}$ .
- Разработан и апробирован комплекс способов экспресс-оценки безопасности полимерных материалов и воздуха замкнутых помещений с применением предложенного массива пьезосенсоров «Polymers». Набор сенсоров минимизирован для проведения анализов «на месте», с применением разработанного макета портативного анализатора газов на основе 4-х пьезосенсоров набора «Polymers<sup>mini</sup>».

## Список используемой литературы

1. Евтюгин Г.А. Проблемы безопасности среды обитания человека. Часть 1 – безопасность жилища: учеб. пособие / Г.А. Евтюгин, Г.К. Будников, Е.Е. Стойкова – Казань, Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, 2077. – 51 с.
2. Латышевская Н.И. Гигиеническая оценка школьной мебели в образовательных учреждениях города Волгограда (экспериментальное исследование) / Н.И. Латышевская, Н.В. Крылова, Л.А. Давыденко, Л.П. Сливина // Гигиена окружающей и производтвенной среды. – 2014. – № 1 (50). – С. 36-39.
3. Проданчук Н.Г. Гигиенические и клинические аспекты синдрома «больных зданий» и перспективы охраны здоровья населения / Н.Г. Проданчук, Н.Е. Дышиневич, Г.М. Балан, И.В. Юрченко, С.В. Бабич, Е.А. Лышавская, Е.Л. Перегуда // Современные проблемы токсикологии. – 2006. – №2. – С. 4-12.
4. Зубкова Т.П. Совершенствование систем контроля качества в области экологической безопасности полимерных строительных материалов / Т.П. Зубкова // Вестник ТГАСУ. – 2007.– №3. – С. 195-203.
5. Другов Ю.С. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха / Ю.С. Другов, В.Г. Берекин. – М.: Химия, 1981. – 256 с.
6. Губернский Ю.Д. Комплексная гигиеническая оценка влияний на население химических факторов в условиях жилой среды / Ю.Д. Губернский, М.Т. Дмитриев // Гиг. и сан. – 1987. – №4. – С. 24 - 27.
7. Kato Hiroto. Indoor air pollution / Kato Hiroto // J.Publ. Health Pract. – 1992. – N5. – P. 313 - 316.
8. Loewenstein J.C. Pollution interieure des locaux. Etat actuel ef orentations des etudes / J.C. Loewenstein, B. Festy // Rev. prat. froidet orientations des etudes // Rev. prat. froidet cond. Air. – 1989. – N686. – P. 57 - 66.
9. Morris Hesiey. Sick building syndrome and the office environment / Morris Hesiey // Safety Pract. – 1987. – N3. – P. 4 - 8.

10. Семенова Л.А. Диагноз: синдром нездорового помещения / Л.А. Семенова, Е.В. Мачнев // Петербург. врач. ведомости. –1993. – №3. – С. 5 - 8.
11. Губернский Ю.Д. Экология жилой среды / Ю.Д. Губернский, Ю.А. Рахманин, В.А. Лещиков // Вестн. АМН. – 2003. – №3. – С. 9 -17.
12. Лебедев С.Н. Значение неинфекционных аллергенов жилых помещений/ С.Н. Лебедев, М.А. Голышева, Т.М. Желтикова // Гиг. и сан. – 1992. – №3. – С. 53-55.
13. Лебедева Н.В. Влияние строительно-отделочных материалов и новой мебели на возникновение респираторных заболеваний у детей / Н.В. Лебедева, В.Д. Фурман, В.А. Кислицин, Е.А. Коньгин, Г.М. Земляная, М.В. Королева // Гиг. и сан. – 2004. – №4. – С. 49-53.
14. Jaakkola J.J.K. Indoorair pollution / J.J.K. Jaakkola, P.K. Verkasalo // Am. J. Publ. Hlth. –2000. – V. 90, N5. – P. 797 - 799.
15. Дышиневич Н.Е. Полимерные строительные материалы и синдром «больного здания» / Н.Е. Дышиневич, Р.Е.Сова. // Киев: Наукова думка.– 1998. – С. 247 - 254.
16. Волощенко О. І., Санітарно-гігієнічний стан повітряного середовища житла в зв'язку з застосуванням полімерних матеріалів будівельного та побутового призначення / О. І. Волощенко, О.М. Голіченков, В.І. Лященко, О.В. Раєцька // Мат. XVI з'їзду гігієністів України. – Дніпропетровськ. –2004.– Т. I. –С. 248 - 251.
17. Губернский Ю.Д. Эколого-гигиеническая оценка влияния факторов-внутрижилищной среды на аллергизацию населения / Ю.Д. Губернский, Н.В. Калинина, А.И. Мельникова // Гиг. и сан. – 1998.– №4. –С. 50 - 58.
18. Губернский Ю.Д. Эколого-гигиеническая безопасность жилища / Ю.Д. Губернский // Гиг.и сан. – 1994. – №2. – С. 42 - 44.
19. Малышева А.Г. Летучие органические соединения в воздушной среде помещений жилых и общественных зданий / А.Г. Малышева // Гиг. и сан. – 1999.– №1. – С. 43 - 46.

20. Малышева, А.Г. Закономерности трансформации органических соединений в окружающей среде / А.Г. Малышева. // Гиг.и сан. – 1997. – №3. – С. 5 - 10.
21. Будников Г.К. Эколого-химические и аналитические проблемы закрытого помещения // Человек и среда его обитания. М.: – Мир, 2003. — 459 с.
22. Токсичность строительных материалов. URL: <http://biofile.ru/bio/19955.html> (дата обращения: 09.09.2015 )
23. Рудаков О.Б. Усовершенствованные методики экстракции из строительных материалов и анализа фенолов с применением фотоэлектроколориметрии и ВЭЖХ / О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина, Е.А. Подолина, Фан Винь Тхинь // Научный вестник ВГАСУ. – 2008.– №1.– С. 93-99.
24. Макс А.А. Проблема безопасности жилых помещений в условиях использования строительных материалов с полимерным компонентом / А.А. Макс, В.С. Евдошенко, С.Ю. Загороднов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2011.– Т. 13, № 1 (8). –С. 2065-2069.
25. Вред фталатов. URL: <http://vredpolza.ru/himia/item/22-vred-ftalatov.html>. (дата обращения 15.10.2015).
26. Фталаты — вред едкого запаха из игрушек. URL: <http://otravleniya.net/ximicheskie-otravleniya/chto-takoe-ftalaty-kakoj-vred-nanosyat-zdorovyu.html> (дата обращения 15.10.2015).
27. Журавлева Г. А. Поверхностно-слоистые сорбенты для на основе неполярных солей для газоадсорбционного концентрирования и разделения полярных органических соединений : дис... канд. хим.наук: 02.00.02 / Журавлева Галина Александровна. – Санкт-Петербург, 2014. – 102 с.
28. Горлова Н.Н. Разработка методики анализа смеси спиртов, кетонов, эфиров, ароматических углеводородов и их водных смесей / Н.Н. Горлова, Л.Ф. Комарова, Л.В. Полякова // Химия растительного сырья. –2000.– №1. – С. 139-143.
29. Matisova E. Fast gas chromatography and its use in trace analysis / E. Matisova, M Domotorova // J Chromatogr. A. –2003. –V. 1000.– P. 99-221.

30. Dewulf J. Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography/ J. Dewulf, H. Van. Langenhove, G. Wittman // Trends Anal. Chem. –2002.– V. 21. –P. 637-646.

31. Грошев Е.Н. Применение хроматографических методов в контроле качества и безопасности строительных материалов (обзор) / Е.Н. Грошев, О.Б. Рудаков, Е.А. Подолина, Фан Винь Тхинь // Сорбционные и хроматографические процессы.– 2011. –Т.11, вып. 3.– С. 335-349.

32. Шуба А.А. Оценка состояния биопроб по результатам определения легколетучих аминов и кислот различного строения массивом пьезосенсоров [Текст]: дис... канд. хим.наук: 02.00.02 / Шуба Анастасия Александровна. – Воронеж, 2013. – 235 с.

33. Патент 2021593 RU. МПК G01N31/16. Способ определения фенола и 2,4,6-трихлорфенола в водных средах / Коренман Я.И.; Кучменко Т.А.; Ермолаева Т.Н.; Нифталиев С.И.; заявитель и патентообладатель «Воронежский технологический институт».– Оpubл. 15.10.1994, Бюл. № 27.

34. Подолина Е.А. Применение гидрофобных экстракционных систем при определении фенолов в различных объектах / Е.А. Подолина, О.Б. Рудаков // Научный Вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. –2014.– С. 114 -121.

35. Патент 2120123 RU. МПК 6 G 01 №31/16 Способ определения фенола и п-крезола в водных растворах / Я.И. Коренман, Т.Н. Ермолаева, Е.А. Подолина; заявитель и патентообладатель «Воронежская государственная технологическая академия». – Оpubл. 10.10.1998, Бюл. № 6.

36. Колбанцев К.С. Аналитический контроль атмосферного воздуха / К.С. Колбанцев, Е.А. Лейтес // Известия алтайского государственного университета. –2014. –Т. 2, №3.– С. 159-164.

37. Гражданова Т.Н. Способ отбора проб фенола из воздуха. А.с. № 789707 (СССР) / Т.Н. Гражданова, Э.С. Бреннер, Н.Ш. Вольберг // Бюл. изобр. – 1980. –№17.



38. Коренман Я.И. Извлечение фенола и его гомологов бинарными смесями кетонов из водных растворов / Я.И. Коренман, Т.Н. Ермолаева, Е.А. Подолкина // Журн. прикл. химии. – 1993. –Т. 66, № 10. – С. 2300-2304.

39. Волков С.М. Определение концентраций фенолов в газовых выбросах промышленных предприятий методом газовой хроматографии с твердофазной микроэкстракцией / С.М. Волков, А.Н. Черновец // Сорбционные и хроматографические процессы. –2010.– Т.10, вып. 5.– С. 723-728.

40. Кириченко В.Е. Определение фенолов в воде методами газовой хроматографии в виде ацетильных производных / В.Е. Кириченко, М.Г. Первова, К.И. Пашкевич, А.С. Назаров // Аналитика и контроль. –2001. –Т.5, № 1. – С. 70-74.

41. Сурсякова В.В. Разработка методик определения фенолов в питьевой и природной водах методами капиллярного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии / В.В. Сурсякова, Г.В. Бурмакина, А.И. Рубайло // Journal of Siberian Federal University. –2010. –Chemistry 3.– С. 268-276.

42. Амелин В.Г. Фронтальный вариант хемосорбционной планарной хроматографии в тест-методах определения фенолов и ароматических аминов / В.Г. Амелин, И.С. Колодкин // Известия Саратовского университета. – 2012.– Т.12, Сер. Химия. Биология. Экология, вып. 2. – С. 10-15.

43. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. Книга 1 / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий.–М.: «Химия», 1990. – 480 с.

44. Патент 2091766 С1 RU. МПК 6 G01N21/64, G01N21/00. Способ определения концентрации фенола и его флуоресцирующих производных в водных средах / А.А. Крашенинников, А.А. Строганов, А.Ю. Тихомиров; заявитель и патентообладатель Крашенинников Анатолий Александрович. – Оpubл. 27.09.1997.

45. Рудаков О.Б. Усовершенствование способа концентрирования фенолов холодной жидкостной экстракцией для анализа методом ТСХ и цифровой цветометрии / О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина, Чан Хай Данг, А.А. Бедарев //

Научный Вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. –2014. – С. 106 - 113.

46. Рудаков О.Б. Усовершенствование способа определения фенолов по цветным реакциям с применением цифровых технологий / О.Б. Рудаков, Л.В. Рудакова, И.Г. Кудухова, П.А. Головинский, Е.А. Хорохордина, Е.Н. Грошев // Аналитика и контроль. –2012.– Т. 16, № 4. – С. 368-377

47. Крылова, Н.А. Формальдегид / Н.А. Крылова // Методы определения загрязняющих в атмосферном воздухе населенных мест (приложение №1 к списку ПДК №3086-84 от 27.08.84). – М., 1985.

48. МУК 4.1.1957-05. 4.1. Методы контроля. химические факторы. Газо-хроматографическое определение винилхлорида и ацетальдегида в воздухе / А.Г. Малышева, Е.Е. Сотников. URL: [http://www.infosait.ru/norma\\_doc/48/48864/index.htm](http://www.infosait.ru/norma_doc/48/48864/index.htm) (дата обращения 07.10.2015).

49. Гуричева З.Г. Санитарно-химический анализ пластмасс / З.Г. Гуричева и др. – Л.: Химия, 1977.– 272 с.

50. МУ 49-9804. Методика газохроматографического определения дибутилфталата и диоктилфталата в воздухе газовых выбросов целлюлозно бумажных производств: Методические указания. – Республика Беларусь, 2002. – 14 с.

51. Определение стирола, фенола и нафталина в воздухе методом хромато-масс-спектрометрии: Методические указания.–М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. – 16 с.

52. Анисимова Н.В. Определение н-бутанола, бутилацетата и стирола в атмосферном воздухе методом газовой хроматографии / Н.В. Анисимова, Е.М. Красникова, Ю.Н. Комарова // Сорционные и хроматографические процессы.– 2013.– Т.13, вып. 1. – С. 71-74.

53. Волков С.М. Определение концентраций паров летучих органических соединений при их совместном присутствии в газовых выбросах промышленных предприятий методом капиллярной газожидкостной хроматографии /

С.М. Волков, А.Н. Черновец // Сорбционные и хроматографические процессы. –2009. –Т.9, вып. 6. – С. 862-867.

54. Патент 2212661 RU. МПК 7G 01N 30/20 А. Способ газохроматографического анализа с использованием капиллярных колонок и устройств для его осуществления / Ю.И. Арутюнов, Л.А. Онучак, С.Ю. Кудряшов, А.И. Кукшалова; заявитель и патентообладатель «Самарский государственный университет». – Оpubл. 20.09.2003, Бюл. №6.

55. Патент 2165618 RU. МПК 7G 01N 30/46 А. Способ качественного и количественного анализа суммы и индивидуальных полярных нелетучих органических соединений в воздухе / В.Г. Маймулов, А.П. Захаров; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургская государственная медицинская академия им. И.И. Мечникова. – Оpubл. 20.04.2001., Бюл. № 11.

56. Патент 2389011 RU. МПК G 01N 27 62, G 01N 30 64. Способ анализ органических соединений / В. И. Капустин; заявитель и патентообладатель Капустин Владимир Иванович.– Оpubл. 10.05.2010, Бюл. №13.

57. Лашков А.В. Газоаналитическая мультисенсорная система на основе термokatалитических датчиков / А.В. Лашков, В.В. Сысоева. URL: <http://www.sstu.ru/files/ftf/docs/Lashkov.pdf> (дата обращения 15.10.2015).

58. Щербакова Л.Ф. Сенсорные системы для экспресс-определения токсичных химикатов / Л. Ф. Щербакова, А.В. Шантроха, И.В. Егоров, А.А. Щербаков // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).– 2007. –Т. LI, № 2. – С. 127-131.

59. Власов Ю.Г. Проблемы аналитической химии / Научный совет по аналитической химии ОХМН РАН. – М.: Наука, 2010. – Т. 14: Химические сенсоры // под ред. Ю.Г. Власова. – 2011. – 399 с.

60. Кучменко Т.А. Аппаратный комплекс пьезокварцевого микровзвешивания. Новое в мире «электронных носов» : учеб. пособие / Т.А. Кучменко. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., ООО «СенТех», 2009. – 155 с.

61. Хабаров В.Б. Определение формальдегида, метанола и метилаля в фанере, шпоне и карбамидоформалдегидной смоле методом газовой хромато-

графии с помощью нового устройства для парофазного анализа / В.Б. Хабаров // Аналитика и контроль.– 2013. –Т17, №2. – С. 196-203.

62. МУ 2.1.2.1829-04. Санитарно-гигиеническая оценка полимерных и полимерсодержащих строительных материалов и конструкций, предназначенных для применения в строительстве жилых, общественных и промышленных зданий: Методические указания.– М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 40 с.

63. Материалы и изделия строительные полимерные отделочные на основе поливинилхлорида. Метод санитарно-химической оценки : ГОСТ 26150-84. – М.: Государственный комитет СССР по делам строительства, 1984. – 23 с.

64. Смолы фенолоформальдегидные. Методы определения свободного фенола: ГОСТ 11235-75. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1975. – 10 с.

65. Воздух замкнутых помещений. Часть 10. Определение выделения летучих органических соединений строительными и отделочными материалами Метод с использованием испытательной ячейки: ГОСТ Р ИСО 16000-10-2009. – М.: Стандартиформ, 2010. – 15 с.

66. Воздух замкнутых помещений. Часть 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Tenax TA с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПВД: ГОСТ Р ИСО 16000-6-2007 – М.: Стандартиформ, 2007. – 23 с.

67. Зибарев П.В. Хроматографическое определение полимерных добавок в дорожных битумах / П.В. Зибарев. А.К. Эфа, Р.Б. Крупеников // Вестник ТГАСУ. - 2001.– №2. –С. 184-191.

68. Крупеников Р.Б. Контроль качества полимерных строительных материалов методом газовой хроматографии с использованием радиационномодифицированных сорбентов: автореф. дисс....канд. техн. наук: 05.23.05/ Крупеников Руслан Борисович. – Томск, 2002. – 25 с.

69. Зубкова Т.П. Система контроля качества полимерных материалов в современных строительных технологиях / Т.П. Зубкова, О.И. Недавний, П.В. Зибарев // Вестник ТГАСУ. – 2007. – №1. – С. 191-203.

70. Рудаков О.Б. Влияние состава бинарных растворителей на экстракцию фенолов из водных сред / О.Б. Рудаков, Е.А. Подолина, Е.А. Хорохордина, Л.А. Харитоновна // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, №12. – С. 2278-2283.

71. Фан Винь Тхинь. Определение фенольных аддитивов и мономеров в строительных материалах / Фан Винь Тхинь, Е.А. Подолина, О.Б. Рудаков // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения. – 2009. – Вып. 2. – С.67-73.

72. Рудаков О.Б. Нормально-фазовая ВЭЖХ фенольных стабилизаторов полимерных материалов / О.Б. Рудаков, Фан Винь Тхинь, Е.А. Подолина // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения. – 2009. – Вып. 2, – С. 74-80.

73. Рудаков О.Б. Экстракционно-хроматографическое определение антиоксидантов фенольного типа в бутилкаучуке / О.Б. Рудаков, Фан Винь Тхинь, А.М. Григорьев, А.М. Черепяхин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – №4. – С. 582-589.

74. Рудаков О.Б. Экстракционно-спектрофотометрический и экстракционно-хроматографический анализ фенолов в отделочных строительных материалах [Текст] / О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина, Е.А. Подолина, И.В. Бочарникова // Бутлеровские сообщения. – 2009. – Т.17, №7. – С.41-45.

75. Подолина Е.А. Применение ацетонитрила для извлечения двухатомных фенолов из водно-солевых растворов и анализа методом ВЭЖХ / Е.А. Подолина, О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина, Л.А. Харитоновна // Журн. аналитич. Химии. – 2008. – №5. – С. 514-518.

76. Фан Винь Тхинь. Контроль свободных фенолов в строительных полимерах / Фан Винь Тхинь, Е.А. Хорохордина, Е.А. Подолина, О. Рудаков //

Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2008. – № 1. – С. 47-54.

77. Яшин Я. И. Аналитическая хроматография. Методы, аппаратура, применение / Я. И. Яшин, А.Я. Яшин // Успехи химии. –2006. –Т.75, №4. – С. 366-379.

78. Рудаков О.Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии / О.Б. Рудаков.– Воронеж.: изд-во Воронеж. ун-та, 2003.– 300 с.

79. Вернигорова В.Н. Современные химические методы исследования строительных материалов / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, Ю.А. Соколова. – М.: Химия, 2003. – 224 с.

80. Рудаков О.Б. Спутник хроматографиста / О.Б. Рудаков, И.А. Востров, С.В. Федоров, А.А. Филлипов, В.Ф. Селеменев, А.А. Приданцев // Методы жидкостной хроматографии.– Воронеж: Водолей, 2004. – 528 с.

81. Рудаков О.Б. Тонкослойная хроматография и цветометрия в контроле фенольного индекса отделочных строительных материалов / О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина, Х.Д. Чан // Строительные материалы.– 2014.– № 6.– С. 66-70.

82. Зибарев П.В. Экологическая безопасность полимерных строительных материалов. Анализ газовыделений / П.В. Зибарев, Т.П. Зубкова // Экология промышленного производства. –2007. – С. 27-33.

83. Высокоэффективная жидкостная хроматография / Под ред. А. Хеншена.– М.: Мир, 1988. – 688 с.

84. Хахенберг Х. Газохроматографический анализ равновесной паровой фазы / Х. Хахенберг, А. Шмид. // Перевод с англ.– М.: Мир, 1979. – 160 с.

85. Виттенберг А.Г. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы / А.Г. Виттенберг, Б.В. Иоффе. – Л.: Химия, 1982. – 279 с.

86. Иоффе Б.В. Газохроматографическое определение летучих примесей в полимерах методом парофазного анализа / Б.В. Иоффе, Т.Л. Резник // Журн. аналит. химии. – 1980. – Т.35, №7. – С. 1410-1472.

87. Бурейко А.С. Парофазный анализ твердых полимеров на содержание летучих примесей / А.С. Бурейко, Б.В. Иоффе // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т.46, №3. – С. 452-460.

88. Зубкова Т.П. Экологическая безопасность полимерных строительных материалов. Анализ смесей токсичных веществ. Выделяющихся в чрезвычайных ситуациях / Т.П. Зубкова, О.И. Недавний, П.В. Зибарев // Экология промышленного производства. – 2007. – С. 6-12.

89. Другов Ю.С. Методы анализа загрязнений воздуха / Ю.С. Другов, А.В. Беликов, Г.А. Дьякова, В.М. Тульчинский. – М.: Химия, 1984. – 384 с.

90. Хроматографический анализ окружающей среды / Под ред. В.Г. Березкина. – М.: Химия, 1979. – 608 с.

91. Зибарев П.В. Газохроматографический анализ летучих органических примесей, выделяющихся из полимерных строительных материалов на основе полиолефинов / П.В. Зибарев, Р.Б. Крупенков // Экология пром. производства. – 2003. – №2. – С. 36-41.

92. Vigerust B. Quantitative analysis of additives in low-density polyethylene using infrared spectroscopy and multivariate calibration / B. Vigerust, K. Kolser, S. Nordenson, A. Hericsen, K. Kleveland // Applied Spectroscopy. – 1991. – Vol. 45, Issue 2. – P. 173-177.

93. Дреvgаль Г.Ф. Методы анализа и контроля качества в химической промышленности / Г.Ф. Дреvgаль, В.Н. Кузнецов. – М.: НИИ ТЭХИМ, 1981. – Вып. 2. – С. 13-16.

94. Симонов В.А. Анализ воздушной среды при переработке полимерных материалов / В.А. Симонов, Е.В. Нехорошева, Н.А. Заверовская. – Л.: Химия, 1988. – 224 с.

95. Муравьева С.И. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Справ. изд. / С.И.Муравьева, М.И.Буковский, Е.К.Прохорова и др. – М.: Химия, 1991. – 368 с.
96. Решение экологических проблем России. URL: <http://www.ecologybook.ru>. (дата обращения 25.09.2015).
97. Златкис А. Препаративная газовая хроматография / А. Златкис, В. Преториус.– М.: Мир, 1974. – 408 с.
98. Другов Ю.С. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха / Ю.С. Другов, В.Г. Березкин. – М.: Химия, 1981. – 256 с.
99. Другов Ю.С. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – С-Пб.: «Теза», 1999. – 622 с.
100. Другов, Ю.С. Газохроматографический анализ газов. Практическое руководство. Изд. 2-е / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – С-Пб.: Анатолия, 2001. – 426 с.
101. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия: уч. пособие для вузов. Изд. 2-е / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – С-Пб, 2002. – 464 с.
102. Баскин З.Л. Промышленный газохроматографический эколого-аналитический контроль / З.Л. Баскин // Российский химич. журн. – 2002. – Т. 56, №4. – С. 93-99.
103. Подолина Е.А. Современные способы концентрирования фенолов из объектов окружающей среды / Е.А. Подолина, О.Б. Рудаков // Бутлеровские сообщения. – 2009. – Т.15, №2. – С. 24-36.
104. Москвин А.Л. Флуориметрическое определение фенола в воздухе рабочей зоны с хроматомембранной жидкостной абсорбции /А.Л. Москвин, А.Н. Мельниченко // Аналитика и контроль. – 2013. – Т.17, №4. – С.485-489.
105. Золотов Ю.А. Химические тест-методы анализа / Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин. – М.: Химия, 2002. – 290 с.



106. Колесник М.И. Методы определения вредных веществ в воздухе индикаторными трубками /М.И. Колесник, В.И. Жуков, М.И. Буковский - М.: НИИТЭХИМ, 1983. - 49 с.
107. Воздух рабочей зоны. Метод измерения концентраций вредных веществ индикаторными трубками: ГОСТ 12.1.014-84. Переиздание (апрель 2001 г.) с Изменением № 1, утвержденным в марте 1990 г. (ИУС 7-90). – М.: Стандартиформ, 2010. – 8 с.
108. Контроль содержания вредных газов и паров в воздухе рабочей зоны. URL: [http://ohrana-bgd.narod.ru/proizv\\_72.html](http://ohrana-bgd.narod.ru/proizv_72.html) (дата обращения 25.09.2015).
109. Моросанова Е.И. Тест-методы анализа: классификация и возможности / Е.И. Моросанова // Материалы конференции «Экспресс-методы химического анализа: достоинства и недостатки, области применения», часть II. Москва, КВЦ «Сокольники».– 2005.– С 3.
110. Казьмина И.Г. Химические сенсоры в системе экологического мониторинга / И.Г. Казьмина, Л.Т. Рязанцева, В.И. Федянин // Вестник ВГТУ. – 2011. – Т.7, №. 2. URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/himicheskie-sensory-v-sisteme-ekologicheskogo-monitoringa> (дата обращения 07.10.2015).
111. Егоров А.А. Датчики: принципы работы и области применения / А.А. Егоров // Журнал радиоэлектрика. –1990. –Т. 31.– С. 82-89.
112. Звягин А.А. Сорбционные процессы при определении ацетона химическим сенсором / А.А. Звягин, А.В. Шапошник, С.И. Корчагин // Сорбционные и хроматографические процессы.– 2009. –Т. 9, вып.6. – С. 819-823.
113. Нифталиев С.И. Определение этилацетата и бутилацетата с применением модифицированных пьезосенсоров / С.И. нифталиев, С.Е. плотникова // Сорбционные и хроматографические процессы.– 2010. – Т.10, вып. 6. –С. 840-847.
114. Звягин А.А. Определение формальдегида в воздухе полупроводниковыми газовыми сенсорами / А.А. Звягин, С.И. Корчагин, С.Н. мешкова, А.В. Шапошник, Д.А. Шапошник, О.М. Аминов, А.И. Сергеенко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010.– Т.10, вып. 5. – С. 769-773.

115. Пуголовкина О.Б. Разработка сенсора газа селективного по отношению к изопропанолу / О.Б. Пуголовкина, Т.Н. Назарова, В.В. Петров, Н.Ф. Копылова // Известия ЮФУ. Технические науки. Раздел II. Нанотехнологии в экологии, чистая вода, чистый воздух. Тематический выпуск. – 2009. – Т. 95, № 6. – С. 198-201.

116. Патент 2117285 С1 RU. МПК 6 G01N30/00. Способ определения фенола в воздухе / Т.А. Кучменко, Тривунац Катарина Владич (Сербия), Я.И. Коренман Я.И., Раякович Любинка Василич (Сербия); заявитель и патентообладатель «Воронежская государственная технологическая академия». – Оpubл. 10.08.1998, Бюл. №6.

117. Патент 2441231 С1 RU. МПК G01N30/62 (2006.01). Способ определения фенола в воздухе / Т.А. Кучменко, Р.У. Умарханов; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежская государственная технологическая академия» (ГОУ ВПО ВГТА). – Оpubл. 27.01.2012, Бюл. №3. – 10 с.

118. Кочетова Ж.Ю. Исследование сорбции паров фенолов и диэтиламина методом пьезокварцевого микровзвешивания / Ж.Ю. Кочетова, Т.А. Кучменко, Я.И. Коренман // Вестник ВГУИТ. – 2012. – № 2. – С. 121-125.

119. Патент 2196983 С1 RU. МПК 7 G01N29/00. Способ отдельного определения фенола и других ароматических углеводородов / Т.А. Кучменко, Р.П. Лисицкая, Я.И. Коренман; заявитель и патентообладатель «Воронежская государственная технологическая академия». – Оpubл. 20.01.2003, Бюл. №2.

120. Патент 2188417 С1 RU. МПК 7 G01N30/02, G01N30/48. Способ определения фенола в газовой смеси с нитропроизводным / Ж.Ю. Кочетова, Т.А. Кучменко, Я.И. Коренман; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение «Воронежская государственная технологическая академия». – Оpubл. 27.08.2002, Бюл. №24.

121. Патент 2205391 С1 RU. МПК 7 G01N27/00, G01N33/00. Способ определения фенола и формальдегида в воздухе рабочей зоны / Т.А. Кучменко, Д.А. Кудинов, Я.И. Коренман; заявитель и патентообладатель Государствен-

ное образовательное учреждение «Воронежская государственная технологическая академия». – Оpubл. 27.05.2003, Бюл. №15.

122. Кучменко Т.А. Селективное определение ароматических соединений в воздухе с применением пьезокварцевого микровзвешивания и «воздушного фильтрования» / Т.А. Кучменко, Р.П. Лисицкая, Я.И. Коренман // Журн. аналит. Химии. – 2005. –Т.60, №2. – С. 198-204.

123. Патент 2456590 RU. МПК G 01 N 30 00. Способ тест-идентификации многокомпонентных газовых смесей бензола, толуола, фенола, формальдегида, ацетона и аммиака / Ю.Е. Силина, Т.А. Кучмено, Ю.Х. Шогенов; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежская государственная технологическая академия». – Оpubл. 20.07. 2012, Бюл. №10. – 16 с.

124. Кучменко Т.А. Способ экспресс оценки уровня эмиссии токсичных легколетучих соединений из бытовых полимерных изделий с применением массива пьезосенсоров / Т.А. Кучменко, Е.В. Дроздова // Журн. аналит. химии. – 2015. – Т. 70, №11. – С. 1191-1200.

125. Патент 2171468 RU. МПК 7G 01N 27/12, 7G 01N 27/416 В. Способ анализа состава газовых смесей и газоанализатор для его реализации/ С.И. Сомов; заявитель и патентообладатель Сомов Сергей Иванович. – Оpubл. 27.07.2001, Бюл. №21.

126. Патент 2392614 RU. МПК G 01 N 27 12. Способ анализа состава газовой смеси и определения концентрации входящих в нее компонентов и устройство для его осуществления / И.В. Киселев, В.В. Сысоев, В.И. Мусатов; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Саратовский государственный технический университет" (СГТУ). – Оpubл. 20.06.2010, Бюл. 17. – 16 с.

127. Бабкина С.С. ДНК-сенсоры и анализ ДНК как новый инструмент для решения экологических задач / С.С. Бабкина // Вестник МГОУ. Москва. Серия «Техника и технология». – 2011. –№3(5). – С. 70-74.

128. Гоголь Э.В. Экспресс-анализ в экохимии / Э.В. Гоголь, Г.И. Гумерова, Ю.А. Тунакова, М.И. Исхакова, Д.А. Богданова // Вестник КНИТУ.– 2013. – Т.16, №1. – С. 163-166.

129. Albert Keith J. Cross-Reactive Chemical Sensor Arrays / Albert Keith J., Lewis Nathan S., Shauer Caroline L., Sotzing Gregory A., Stitzel Shannon E., Vaid Thomas P., Walt David R. // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 100. – P. 2595-2626.

130. Скутин Е.Д. Обработка данных сенсорного массива в газоанализаторах типа «Электронный нос» / Е.Д. Скутин, А.Е. Земцов, А.Г. Нелин, В.Е. Леонов //Динамика систем, механизмов: материалы VIII Междунар. науч.-техн. конф. (Омск, 13-15 нояб. 2012 г.) : в 5 кн. / ОмГТУ [и др.]. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2012. – С. 413-416.

131. Скутин Е.Д. Мультисенсорные газоаналитические системы «электронный нос». Разработка, применение и перспективы / Е.Д. Скутин. – Омск.: Изд-во ОмГТУ, 2009. – 224 с.

132. Wolfgang Göpel. From electronic to bioelectronic olfaction, or: from artificial "moses" to real noses / Wolfgang Göpel // Sensors and Actuators B: Chemical.– 2000. –V.65, Is.1-3. – P.70-72.

133. Arnaldo D'Amico. Portraits of gasses and liquids by arrays of nonspecific chemical sensors: trends and perspectives / Arnaldo D'Amico, Corrado Di Natale, Roberto Paolesse // Sensors and Actuators B. – 2000. – V.68, Is.1-3. – P.324-330.

134. Алиева Х.С. «Электронный нос» и использование инновационных технологий при его создании / Х. С. Алиева, С.С. Сулейманов, Ф.С. Вехния, Ю.С. Алекперова // ELM VƏ İNNOVASIY. – 2010. – №1. – С.82-88.

135. Лашков А.В. Газоаналитическая мультисенсорная система на основе терموкаталитических сенсоров / А.В. Лашков, В.В. Сысоев. URL: <http://www.sstu.ru/files/ftf/docs/Lashkov.pdf>. (дата обращения 07.10.2015).

136. Legin A. Cross-sensitive chemical sensors based on tetraphenylporphyrin and phthalocyanine / A. Legin, S. Makarychev-Mikhailov, O. Goryacheva, D. Kirsanov, Y. Vlasov // Anal. Chim. Acta. – 2002. – V.457. – P.297-303.

137. Müller R. High electronic selectivity obtainable with nonselective chemosensors / R. Müller // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1991. – V.4, Is.1-2. – P.35-39.
138. Snopok B.A. Multisensor systems for chemical analysis: state-of-the-art in electronic nose technology and new trends in machine olfaction / B.A. Snopok, I.V.Kruglenko // *Thin Solid Films*. – 2002. – V.418, Is.1. – P.21-41.
139. Gao Daqi. Simultaneous estimation of odor classes and concentrations using an electronic nose with function approximation model ensembles [Text] / Gao Daqi, Chen Wei // *Sensors and Actuators B*. – 2006. – V.120, Is.2. – P.584-594.
140. Jun Fu. A pattern recognition method for electronic noses based on an olfactory neural network / Jun Fu, Guang Li, Yuqi Qin, Walter J. Freeman // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2006. – V.125, Is.2. – P.489-497.
141. Arturo Ortega. New pattern recognition systems designed for electronic noses / Arturo Ortega, Santiago Marco, Teodor undic, Josep Samitier // *Sensors and Actuators B*. – 2000. – V.69, Is.3.– P.302-307.
142. Катралл Р.В. Химические сенсоры / Р.В. Катралл. М.: Научный мир, 2000.–137 с.
143. Белянкин С.Е. Сенсоры контроля концентрации газовых компонентов / С.Е. Белянкин // *Фундаментальные исследования*.– 2006. –№ 2. –С. 49-51.
144. Силина Ю.Е. Определение летучих компонентов строительных материалов в воздухе помещений с применением масс-метрических преобразователей : дис... канд. хим.наук: 02.00.02 / Силина Юлия Евгеньевна. – Саратов, 2005. – 166 с.
145. Кучменко Т.А. Применение массива пьезосенсоров для экспрессного определения свободных легколетучих компонентов в изделиях из фенолформальдегидных пластмасс / Т.А. Кучменко, Е.В. Дроздова // *Аналитика и контроль*. – 2014.– Т.18, №1. – С. 1-10.
146. Калач А.В. Система распознавания экотоксикантов в закрытых помещениях / А.В. Калач, А.М. Чуйков, О.Б. Рудаков // *Научный вестник Воронеж-*

ского ГАСУ. Строительство и архитектура. – 2012. – Вып. №3 (27). – С. 119-126.

147. Чуйков А.М. О возможностях использования системы типа «электронный нос» для оценки уровня токсических газов и паров при эксплуатации строительных материалов / А.М. Чуйков, А.Н. Перегудов, А.А. Исаев, А.В. Калач // Интернет-журнал «Технологии техносферной безопасности». – 2011.– №2 (36). – С. 1-8.

148. Калач А.В. Экспертиза строительных материалов с применением электронного носа / А.В. Калач, О.Б. Рудаков, Б.Ф. Селеменев, И.В. Бочарникова // Строительные материалы. – 2007. – №4. – С. 82-84.

149. Патент 120227 RU. МПК G 01 N 5 00. Мультисенсорная система для определения летучих компонентов в воздухе при производстве строительных материалов из полимерных композитов / А.М. Чуйков, А.В. Мешеряков, А.В. Калач; заявитель и патентообладатель Чуйков Александр Митрофанович. – Оpubл. 10.09.2012, Бюл. 25. – 2 с.

150. Методика определения токсичности химических веществ, полимеров, материалов и изделий с помощью биотеста «эколюм»: Методические рекомендации № 01.018-07.– М.: «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» Роспотребнадзора, 2007. – 17 с.

151. Новиков Л.В. Экспресс-анализ качества многокомпонентных смесей / Л.В. Новиков // Научное приборостроение. – 2014. –Т. 24, №.2. – С. 72-78.

152. Большакова А.А. Методы обработки многомерны данных и временных рядов / А.А. Большакова, Р.Н. Каримов. – М.: Горячая линия-Телеком, 2007.– 522 с.

153. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных / К. Эсбенсен.– Черноголовка.: Изд-во ИПХФ, 2005. – 158 с.

154. Кучменко Т.А. Химические сенсоры на основе пьезокварцевых микровесов / Монография «Проблемы аналитической химии» / Научный совет по аналитической химии ОХНМ РАН.– М.: Наука, 2010.– Т. 14: Химические сенсоры // под. Ред. Ю.Г. Власова. 2011.– 399 с. Глава 4.– С. 127-202.

155. Справочник химика Т.2. – М.: Химия, 1964. – 1668 с.
156. Кучменко Т.А. Разработка компьютерной программы для обработки многомерных сигналов матрицы пьезосенсоров / Т.А. Кучменко, А.А. Зинченко // Росс. Молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 2007. – С. 85-86.
157. Патент 2279065 С1 RU. МПК G01N27/12. Способ обработки сигналов мультисенсорного анализатора типа «электронный нос» / Кучменко Т.А.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежская государственная технологическая академия». – Оpubл. 27.06.06, Бюл. №18. – 18 с.
158. Кучменко Т.А. Пример решения идентификационных задач в метода пьезокварцевого микровзвешивания смесей некоторых органических соединений / Т.А. Кучменко, А.А. Шуба, Н.В. Бельских // Аналитика и контроль. – 2012. – Т 16, № 2. – С. 151-161.
159. Патент 2327984. Многоканальный «электронный нос» на пьезосенсорах /: Кучменко Т.А., Сельманщук В.А.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежская государственная технологическая академия». – Оpubл. 27.06.08, Бюл. №18. – 7с.
160. Кучменко Т.А. Система управления мультисенсорной матрицы типа «электронный нос» на основе ОАВ-резонаторов / Т.А. Кучменко, Ю.К. Шлык // Международ. Форум «Аналитика и аналитики». – Воронеж, 2003. – С. 257.
161. Кучменко Т.А. Инновационные решения в аналитическом контроле / Т.А. Кучменко. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., ООО «СенТех», 2009. – 252 с.
162. Порядина Д.А. Химические пьезосенсоры для оценки качества пищевых белковых систем: дис... канд. хим.наук: 02.00.02 / Порядина Дарья Александровна. – Воронеж, 2014. – 250 с.
163. Кучменко Т.А. Исследование газов маркеров для диагностики патологии тела матки / Т.Ю. Ковалева, В.В. Битюкова, Т.А. Кучменко, А.А. Шуба //

Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. – 2014. – № 1. – С. 73.

164. Асанова Ю.А. Определение легколетучих органических веществ в газовых средах с применением тонких пленок краун-эфиров: дис... канд. хим.наук: 02.00.02 /Асанова Юлия Анатольевна. – Воронеж, 2009. – 160 с.

165. Силина Ю.Е. Определение летучих компонентов строительных материалов в воздухе помещений с применением масс-метрических преобразователей: дис... канд. хим.наук: 02.00.02 /Силина Юлия Евгеньевна. – Саратов, 2005. – 166 с.

166. Кочетова Ж.Ю. Определение легколетучих органических соединений в газовой фазе с применением пьезосорбционных сенсоров на основе синтетических и природных полимеров: дис... канд. хим.наук: 02.00.02 /Кочетова Жанна Юрьевна. – Саратов, 2002. – 143 с.

167. Шогенов Ю.Х. Влияние способа модификации пьезосенсоров на морфологию селекторных пленок / Ю.Х. Шогенов, Ю.И. Оробинский, Т.А. Кучменко, С.С. Гражулене, А.Н. Редькин // II Междунар. форум. «Аналитика и аналитики», Воронеж. – 2008. – С. 158.

168. Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии / Н. Коцев, Н. Пецев. – М.: Мир, 1987. – 260 с.

169. Король, А. Н. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии / А. Н. Король. – Киев: Наукова думка, 1969. – 252 с.

170. Лурье А.А. Хроматографические материалы: Справочник / А.А. Лурье.– М.: Химия. 1978.– 440 с.

171. Полимерные и полимерсодержащие строительные материалы, изделия и конструкции. Гигиенические требования безопасности: Санитарные правила и нормы. СанПиН 2.1.2.729-99.

URL: [http://ohranatruda.ru/ot\\_biblio/normativ/data\\_normativ/6/6149/index.php](http://ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/6/6149/index.php) (дата обращения 21.10.2015).

172. Князева В.П. Экология. Основы реставрации / В.П. Князева. URL: <http://art-con.ru/node/988> (дата обращения 21.10.2015).



173. Грачев Ю.П. Математические методы планирования экспериментов / Ю.П. Грачев – М.: Пищ. пром-сть, 1979. – 200 с.
174. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1994. – 342 с.
175. Страшилина Н.Ю. Определение анилина, толуидинов и нитроанилинов в газовых смесях в воздухе методом пьезокварцевого микровзвешивания: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / – Саратов, Саратов. гос. ун-т. 2001. – 125 с.
176. Sauerbrey G.G. Messung von plattenschwingungen sehr kleiner amplitude durch lichtstrom-modulation / G.G Sauerbrey // Z. Phys. – 1964. – Bd. 178. – S. 457-471.
177. Кучменко Т.А. Оценка сродства некоторых сорбентов к алифатическим спиртам методом пьезокварцевого микровзвешивания / Т.А. Кучменко, Н.В. Семенякина, Я.И. Коренман // Журн. прикл. хим. –1999. – Т. 72, № 8. – С. 1285-1292.
178. Кучменко Т.А. Экспрессный способ оценки безопасности изделий из фенолформальдегидных пластмасс / Т.А. Кучменко, Е.В. Дроздова, А.Ю. Найдыш // Вестник ВГУИТ. – 2014. – №2 (60). – С. 135-141.
179. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами. 2.3.3. Гигиена питания. Тара, посуда, упаковка, оборудование и другие виды продукции, контактирующие с пищевыми продуктами: Гигиенические нормативы. ГН 2.3.3.972-00.– М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000. – 55 с.
180. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Гигиенические нормативы. ГН 2.2.5.1313-03.– М.: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Минздрава России, 2003. – 268 с.
181. Туникова С.А. Определение бензола, толуола и ксилолов в газовых смесях методом пьезокварцевого микровзвешивания: дис... канд. хим.наук: 02.00.02 / Туникова Светлана Александровна.– Санкт-Петербург, 1997. – 143 с.

182. Кучменко Т.А. Метод пьезокварцевого микровзвешивания в газовом органическом анализе: дис... докт. хим.наук: 02.00.02 / Кучменко Татьяна Анатольевна.–Воронеж, 2003. – 475 с.
183. Кучменко Т.А. Контроль содержания пищевых ароматизаторов в кондитерских массах с применением сорбционных сенсоров газов / Т.А. Кучменко, Р.П. Лисицкая, М.А. Хоперская, Ю.И. Стрельникова, О.С. Коблякова// Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 4.– С. 399.
184. Кучменко Т.А. Особенности сорбции паров аминов на тонких пленках кислотно-основных индикаторов / Т.А. Кучменко, А.А. Мишина (Шуба) // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66, № 8. – С. 816 -823.
185. Gardner J. Electronic Noses: Principles and Applications / J. Gardner, P. Bartlett. – Oxford: Oxford University Press, November, 1999. – 245 p.
186. Власов Ю. Г. Электронный язык – системы химических сенсоров для анализа водных сред / Ю. Г. Власов, А. В. Легин, А. М. Рудницкая // Рос. хим. журнал. – 2008. – Т. LII, № 2. – С. 101-112.
187. Guoi Q. Feature selection in principal component analysis of analytical data/ Q. Guo, W.Wu, D.L. Massart, C. Boucon, S. de Jong // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems.– 2002. – V. 61, № 1. – P. 123-132.
188. Westad F. Variable selection in PCA in sensory descriptive and consumer data / F. Westad, M. Hersleth, H. Lea, H. Martens // Food Quality and Preference.– 2014. – V. 14, № 2–3. – P. 463-472.
189. Eklöv T. Selection of variables for interpreting multivariate gas sensor data / Tomas Eklöv, Per Mårtensson, Ingemar Lundström // Analytica Chimica Acta. – 1999. –V. 381, № 2–3. – P. 221-232.
190. Skov T. A new approach for modeling sensor based data / T. Skov, R. Bro // Sensors and Actuators B. – 2005. – V. 106, № 5. – P. 719-729
191. Pires J. C. M. Selection and validation of parameters in multiple linear and principal component regressions / J. C. M. Pires, F. G. Martins, S. I. V. Sousa, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. C. Pereira // Environmental Modelling and Software.– 2008. –V. 23, № 1. – P. 50-55.

192. Вершинин В. И. Компьютерная идентификация органических соединений / В. И. Вершинин, Б. Г. Дерендяев, К. С. Лебедев. – М.: Наука, 2002. – 182 с.
193. Кочетова Ж.Ю. Определение легколетучих органических соединений в газовой фазе с применением пьезосорбционных сенсоров на основе синтетических и природных полимеров: дис. ... канд. хим. наук. 02.00.02 /Кочетова Жанна Юрьевна.– Саратов: СГУ, 2002. –180 с.
194. Кучменко Т.А. Обоснование срока службы газовых пьезосенсоров при детектировании паров органических соединений / Т.А. Кучменко, А.А. Шуба, Е.В. Дроздова //Журнал прикладной химии. – 2015. –Т.88. вып. 12. – С. 1751-1763.
195. Holmberg M. Drift conetration for an electroic nose / M. Holmberg, F. Winqvist, I. Lundstrom, F. Davide, C. DiNatale, A. D'Amico // Sens. And Actuators B. – 1996. –V. 36, N1-3. – P.528-535.
196. Holmberg M. Drift conetration in odour recognition application: lifelong calibration method / Holmberg, F. Davide, C. DiNatale, A. D'Amico, F. Winqvist, I. Lundstrom // Sens. And Actuators. – 1997. – V.42, N 3. – P. 185-194.
197. Artursson T. Drift correction for gas sensors using multivariate methods / T. Artursson, T. Eklov, I. Landstorm, P. Martensson, M. Sjostrom, M. Holmberg // JJournal of Chemometrics. – 2000. – V. 14, N 5-6. – P. 711- 723.
198. Haugen J. A calibration method for handling the temporal drift of solid state gas-sensors / J. Haugen, O. Tomic, K. Kvaal //Anal. Chim. Acta. – 2000. – V. 407, N1-2. – P. 23-39.
199. Natale C. A self-organizing system for pattern classification: time varying statistics and sensor drift effects / C. Natale, F. Davine, A. D'Amico //Sens. And Actuators. – 1995. – V. 25, N 1-3. – P. 237-241.
200. Marco S. Gas identification with tin oxide sensor array and self-organizing maps: adaptive correction of sensors drift / S. Marco. A. Ortega, A. Padro, J. Samitier // IEEE Transactions on Istrumentation and Measurements. – 1998. –V. 47, N. 1. – P. 316-321.

201. Ziyatdinov A. Drift compencation of gas sensor array data by common principal component analysis / A. Ziyatdinov, S. Marco, A. Chaudry, K. Persaud, P. Caminal, A. Perera // *Sens. And Actuators B.* – 2010. – V. 146, N 1-3. – P. 460-465.
202. Кучменко Т. А. Особенности функционирования в газовых средах пьезосорбционного статического детектора / Т. А. Кучменко // *Сорбцион. и хроматограф. Процессы.* – 2002. – Т. 2, вып. 1. – С. 16-22.
203. Холин Ю. В. Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом / Ю.В. Холин и др.– Харьков: Тимченко, 2008. – 128 с.
204. Дроздова Е.В. Оценка эмиссии легколетучих соединений из бытовых полимерных поливинилхлоридных изделий / Е.В. Дроздова, Т.А.Кучменко, М.А. Чернышев // *Менделеев-2014. Химическое материаловедение. Новые аналитические методы в химии.* VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых учёных по химии. Тезисы докладов. – Спб., 2014. – С. 344.
205. Дроздова Е.В. Идентификация легколетучих соединений в равновесной газовой фазе над бытовыми полимерными изделиями / Е.В. Дроздова, Т.А.Кучменко, М.А. Чернышев // *Материалы XIX Международной экологической студенческой конференции.* – Новосибирск, 2014. – С. 8.
206. Кучменко Т.А. Возможности химических пьезосенсоров для оценки уровня эмиссии легколетучих компонентов из фе-нолформальдегидных пластмасс / Е.В. Дроздова, Т.А.Кучменко // *Материалы ЛП отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2013 г. в 3-х частях, Ч. 1.* – С. 195.
207. Чернышев М.А. Оценка возможности экспресс – мониторинга уровня эмиссии хлорорганических соединений из обоев с ПВХ покрытием / Е.В. Дроздова, Т.А.Кучменко, М.А. Чернышев // *Материалы студенческой научной конференции ВГУИТ за 2014 г. Ч. 1.* – С. 420.
208. Кучменко Т.А. Разработка способа детектирования легколетучих органических примесей в изделиях из полистирола / Т.А.Кучменко, Е.В. Дроздова

ва, Ю.Е. Силина // Материалы LIII отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2014 г. в 3-х частях, Ч. 1. – С. 188.

209. Kuchmenko T. A. Estimation of emission level of noxious micro-admixture from domestic polymer products by gas analyzer "piezoelectronic nose/ Т.А. Kuchmenko, I.V.Cheremushkina, Drozdova Y.V. // Сборник материалов International Congress Industrial-Akademic Networks in Cooperation Activities for Pharmaceutical, Chemical and Food Fields – L'aquila, Montelucio di Roio (Italy), 17 – 18 September, 2014. - L'aquila.– 2014. – P. 136-140.

210. Патент 2555775 C1 RU. МПК G01N27/12 G01N33/44 C07C39/04. Экспрессный способ оценки безопасности изделий из фенолформальдегидных пластмасс / Т.А. Кучменко, Е.В. Дроздова; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Воронежский государственный университет инженерных технологий (ФГБОУ ВПО ВГУИТ). – Оpubл. 10.07.2015, Бюл. №19. – 8 с.

211. Дроздова Е.В. Экспрессное определение легколетучих компонентов в изделиях из фенолформальдегидных пластмасс с применением пьезосенсоров / Т.А. Кучменко, Е.В. Дроздова, А.Ю. Найдыш // Тезисы докладов 80 Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Наукові здобутки молоді – верішенню проблем харчування людства у XXI столітті» – Киев, 2014. Ч.2. – С. 740-741.

212. Дроздова Е.В. Оценка безопасности строительных бытовых изделий на основе поливинилхлорида с применением системы «электронный нос» / Е.В. Дроздова, Т.А.Кучменко, М.А. Чернышев // Тезисы докладов 80 Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Наукові здобутки молоді – верішенню проблем харчування людства у XXI столітті» – Киев, 2014. Ч.2. – С. 753-754.

213. Пищевая промышленность: оборудование, полимерная упаковка. URL: <http://www.mgupdc.narod.ru/preview/de2177f01dca6c7404004c62e7ba8b82.htm> (дата обращения 03.11.2015).

214. Полимерные и полимерсодержащие строительные материалы, изделия и конструкции. Гигиенические требования безопасности [Текст]: СанПиН 2.1.2.729-99. URL: [http://snipov.net/c\\_4655\\_snip\\_98973.html](http://snipov.net/c_4655_snip_98973.html) (дата обращения 03.11.2015).
215. Мебель - невидимая опасность. URL: <http://inforecept.ru/stati/opasno/mebel-nevidimaja-opasnost.html> (дата обращения 03.11.2015).
216. Древесностружечные плиты в нашей мебели. Влияние ДСП на здоровье и организм человека. URL: [http://meduniver.com/Medical/profilaktika/vlianie\\_dsp\\_na\\_zdorovie.html](http://meduniver.com/Medical/profilaktika/vlianie_dsp_na_zdorovie.html) (дата обращения 03.11.2015).
217. *Коренман, И.М.* Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений / И.М. Коренман. – М.: Химия, 1970 – 334 с.
218. Вред ПВХ. URL: <http://vredpolza.ru/himia/item/20-vred-pvc.html> (дата обращения 03.11.2015).
219. О безопасности игрушек: Технический регламент таможенного союза. ТР ТС 008/2011. – 20 с.
220. Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля: ГОСТ 25779-90.– М.: ИПК издательство стандартов, 1992.–34 с.
221. Реактивы и особо чистые вещества. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии определения примесей химических элементов: ГОСТ 22001-87.–М.: ИПК издательство стандартов, 1988. – С. 113-120.
222. Инструкция по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами: Инструкция 880-71.–М.: Министерство здравоохранения СССР, 1972. – 230 с.
223. Патент 2400745 RU. МПК G01N33/00. Детектор для определения газа, паров и пыли в воздухе / Т.А. Кучменко, А.В. Чурсанов, Р.У. Умарханов, Д.А. Кучменко; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Сенсорные технологии», Кучменко Татьяна Анатольевна. – Оpubл. 10.05.2010, Бюл. № 27. – 8 с.

224. Патент 2327984 RU. МПК G01N33/00. Многоканальный «электронный нос» на пьезосенсорах / Т.А. Кучменко, В.А. Сельманщук; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежская государственная технологическая академия». – Оpubл. 27.06.2008, Бюл. №18.– 7 с.

225. Дроздова Е.В. Мобильное тест-устройство на основе химических сенсоров для оценки безопасности полимеров/ Т.А. Кучменко, Е.В. Дроздова, Р.У. Умарханов // IX Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2014» – Калининград, 2014. – С.120.

226. Патент 2571280 С1 RU. МПК G01N33/00. Портативный анализатор газов с массивом пьезосенсоров / Т.А. Кучменко, Дроздова Е.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ФГБОУ ВПО ВГУИТ). – Оpubл. 20.12.2015, Бюл. №35. – 7 с.

Таблица 1 – Перечень вредных веществ, выделяющихся из строительных материалов [179, 180].

Вещества	Класс опасности	ПДК <sub>м.р.*</sub> мг/дм <sup>3</sup>	Источник поступления в воздух помещений опасных веществ	Влияние на организм человека
		ПДК <sub>с.с.**</sub> мг/дм <sup>3</sup>		
1	2	3	4	5
<b>Ацетон</b> ***	4	0,35 0,3	Лаки, краски, клеи, шпатлевки, мастики, смазка для бетонных форм, пластификаторы для бетона	Активно воздействует на центральную нервную систему человека, но в целом является малотоксичным. Этот растворитель способен сильно раздражать слизистую глаз.
<b>Формальдегид</b>	2	0,035 0,003	ДСП, ПВП, ФРП, мастики, герлен, пластификаторы, шпатлевка, смазки для бетонных форм и др.	Токсичен, оказывает отрицательное влияние на генетику, органы дыхания, зрения и кожный покров. Оказывает сильное воздействие на нервную систему. Формальдегид занесен в список канцерогенных веществ. Вещество может оказывать действие на печень и почки, приводя к функциональным нарушениям.
<b>Ацетальдегид</b>	3	0,01 -	Мебель, лаки, краски, строительные материалы	Ацетальдегид токсичен при действии на кожу, раздражитель и, возможно, канцероген. Кроме того, этаналь образуется при термической обработке полимеров и пластиков.
<b>Бутил-ацетат</b>	4	0,1 0,1	Лаки, краски, мастики, шпатлевки, смазки для бетонных форм	Может раздражать дыхательные пути и глаза. Если вещество будет существенно превышать допустимую норму, то возможно помутнение сознания. При вдыхании бутилацетата может наблюдаться головная боль, головокружение, тошнота, кашель, боли в горле. Также может появиться боль и покраснение в глазах, сухость кожи, пищевые отравления.
<b>Этил-ацетат</b>	4	0,1 0,1	Лаки, краски, клеи, мастики и др. материалы	Пары этилацетата раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, при действии на кожу вызывают дерматиты и экземы.
<b>Бутанол</b>	4	0,1 0,1	Мастики, клеи, смазки, линолеумы, лаки, краски	Среди всех младших спиртов бутанол имеет наивысшую степень токсичности. При употреблении внутрь организма возникает эффект, схожий с эффектом от употребления этанола.



Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
<b>Бензол</b>	2	1,5 0,1	Мастики, клеи, герлен, линолеумы, цемент и бетон с добавлением отходов, смазка для бетонных форм	Канцероген. При острых отравлениях наблюдается головная боль, головокружение, тошнота, рвота, возбуждение, частый пульс, падение кровяного давления. В тяжелых случаях – судороги, потеря сознания. Хронические отравления проявляются изменением крови (нарушение функции костного мозга), головокружением, общей слабостью, расстройством сна, быстрой утомляемостью. У женщин – нарушение менструальной функции.
<b>Толуол</b>	3	0,6 0,6	Лаки, краски, клеи, шпатлевки, мастики, линолеумы на синтетической основе и др. отделочные материалы	Сильно токсичный яд, влияющий на функцию кроветворения организма. Нарушение кроветворения проявляется в цианозе, гипоксии. Пары толуола могут проникать через неповрежденную кожу и органы дыхания, вызывать поражение нервной системы (заторможенность, нарушения в работе вестибулярного аппарата), в том числе необратимое.
<b>Этилбензол (фенилэтан)</b>	3	0,02 0,02	Шпатлевки, мастики, линолеумы на синтетической основе, краски, клеи, смазки для форм, пластификаторы, цемент, бетон с отходами	Симптомы отравления этилбензолом: головная боль, сонливость, головокружение и кашель. На месте соприкосновения с данным химикатом появляется раздражение, кожа краснеет. При отравлении большим количеством фенилэтана – судороги, возможен летальный исход.
<b>Ксилолы</b>	3	0,2 0,2	Линолеумы, клеи, «герлен», шпатлевки, мастики, лаки, краски, смазки	Образует взрывоопасные паровоздушные смеси. Вызывает острые и хронические поражения кроветворных органов, дистрофические изменения в печени и почках, при контактах с кожей- дерматиты.
<b>Фенол</b>	2	0,01 0,003	ДСП, ФРП, герлен, линолеумы на синтетической основе, мастики,	Летучее вещество с характерным резким запахом. Пары его ядовиты. При попадании на кожу

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
			шпатлевка	фенол вызывает болезненные ожоги. При острых отравлениях – нарушение дыхательных функций, ЦНС. Нарушение функций печени и почек.
<b>Стирол</b>	2	0,04 0,002	Теплоизоляционные материалы, отделочные материалы на основе полистирола	Стирол – яд общетоксического действия, обладает раздражающим, мутагенным и канцерогенным эффектом, имеет очень неприятный запах. При хронической интоксикации бывают поражены центральная и периферическая нервная система, система кроветворения, пищеварительный тракт, нарушается азотисто-белковый, холестериновый и липидный обмен, у женщин происходят нарушения репродуктивной функции. При попадании на слизистые оболочки носа, глаз и глотки паров и аэрозоля стирол вызывает их раздражение.
<b>Винилхлорид</b>	1	0,005 0,001	Линолеумы, плиты, моющиеся обои, плитусы, оконные рамы, двери, декоративные пленки и другие материалы на его основе	Винилхлорид оказывает комплексное токсическое воздействие на организм человека, вызывая поражение ЦНС, костной системы, системное поражение соединительной ткани, мозга, сердца. Поражает печень, вызывая ангиосаркому. Вызывает иммунные изменения и опухоли, оказывает канцерогенное, мутагенное действие.
<b>Диоктилфталат</b>	3	- 0,02	ПВХ пластики, пленки, детские игрушки, шланги и т.п.	Вред фталатов проявляется из-за их токсичности для печени и почек, репродуктивных органов, эндокринной и нервной систем. Считается, что фталаты могут являться причиной: онкологических заболеваний, проблем с эндокринной системой, с астмой, с бесплодием у женщин, и мужчин.

\* – максимально разовая предельно допустимая концентрация вещества в воздухе, мг/дм<sup>3</sup>

\*\* – среднесуточная предельно допустимая концентрация вещества в воздухе, мг/дм<sup>3</sup>

\*\*\* – жирным выделены соединения, которые наиболее часто встречаются в воздухе замкнутых помещений

Таблица 2 – Распространенные композиции полимерных материалов, используемых в отделочных строительных материалах, и аттестованные хроматографические методы контроля некоторых экотоксикантов в них [31]

Основа полимерных Материалов	Приоритетные вредные вещества, выделяемые в воздушную среду	Методы определения
Полистирол и сополимеры стирола	Стирол	МУК 4.1.662-97. Методические указания по определению массовой концентрации стирола в атмосферном воздухе методом газовой хроматографии
	Бензол	МУК 4.1.618-96. Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в атмосферном воздухе
Поливинилхлоридные Пластики	Бензол, толуол, этилбензол, бензальдегид	МУК 4.1.618-96. Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в атмосферном воздухе
	Хлорированные углеводороды, ароматические соединения, фталаты	МУК 4.1.1957-05. Газохроматографическое определение винилхлорида и ацетальдегида в воздухе МУК 4.1.1046-01. Газохроматографическое определение о-, м- и п-ксилолов в воздухе
Фенолформальдегидные Смолы	Формальдегид	РД 52.04.186-89, 5.3.3.7. Формальдегид (метод с ацетилацетоном) МУК 4.1.1045-01. ВЭЖХ определение формальдегида и предельных альдегидов (C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> ) в воздухе. МУК 4.1.1053-01. Ионохроматографическое определение формальдегида в воздухе.
	Фенол	МУК 4.1.733-99. Хромато-масс-спектрометрическое определение фенола в воздухе МУК 4.1.1478-03. Определение фенола в атмосферном воздухе и воздушной среде жилых и общественных зданий методом высокоэффективной жидкостной хроматографии МУК 4.1.733-99. Хромато-масс-спектрометрическое определение фенола в воздухе
Пенополиуретаны	Нитрилы, амины, ароматические соединения	МУК 4.1.1044а-01. Газохроматографическое определение акрилонитрила, ацетонитрила, диметиламина, диметилформамида, диэтиламина, пропиламина, триэтиламина и этиламина в воздухе

Таблица 3 – Аналитические сигналы сенсоров в парах тест-соединений (n = 6, P = 0,95).

Сенсоры	Тест-соединения														
	$F_{cp} \pm \Delta x$ , Гц	$s_r$	$S_m$ , Гц·м <sup>3</sup> /мг	$F_{cp} \pm \Delta x$ , Гц	$s_r$	$S_m$ , Гц·м <sup>3</sup> /мг	$F_{cp} \pm \Delta x$ , Гц	$s_r$	$S_m$ , Гц·м <sup>3</sup> /мг	$F_{cp} \pm \Delta x$ , Гц	$s_r$	$S_m$ , Гц·м <sup>3</sup> /мг	$F_{cp} \pm \Delta x$ , Гц	$s_r$	$S_m$ , Гц·м <sup>3</sup> /мг
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
ПЭГ 2000	Ацетон			Формальдегид			Этанол			Изопропанол			Этилацетат		
	24,0±0	<b>0,01</b>	2,5	5,0±1,0	0,20	0,01	19,0±4,0	0,19	3,7	14,0±4,0	0,23	7,9	14,0±3,0	0,17	2,6
	Бензол			Толуол			О-ксилол			Фенол			Гексан		
	19,0±2,0	0,09	3,5	13,0±3,0	0,21	7,2	17,0±4,0	0,10	15,1	6,0±2,0	0,17	<b>150,0</b>	14,0±2,0	0,14	1,5
Хлороформ			Вода												
	48,0±7,0	0,12	2,7	12,0±1,0	<b>0,05</b>	<b>40,0</b>									
ПЭГ сукцинат	Ацетон			Формальдегид			Этанол			Изопропанол			Этилацетат		
	20,0±8,0	0,16	2,1	7,0±1,0	0,08	0,01	20,0±2,0	0,06	3,9	12,0±3,0	0,09	6,8	17,0±2,0	0,06	3,2
	Бензол			Толуол			О-ксилол			Фенол			Гексан		
	19,0±4,0	0,08	3,5	11,0±3,0	0,11	6,1	19,0±0	<b>0,01</b>	17,4	6,0±4,0	0,29	<b>150,0</b>	16,0±3,0	0,08	1,7
Хлороформ			Вода												
	38,0±5,0	0,05	2,2	16,0±5,0	0,13	<b>53,3</b>									
ПЭГ себацнат	Ацетон			Формальдегид			Этанол			Изопропанол			Этилацетат		
	20,0±2,0	0,09	2,1	2,0±1,0	0,25	0,001	13,0±1,0	0,08	2,6	11,0±1,0	0,05	7,6	20,0±2,0	0,07	3,7
	Бензол			Толуол			О-ксилол			Фенол			Гексан		
	25,0±2,0	0,07	4,6	16,0±1,0	<b>0,03</b>	8,9	18,0±6,0	0,15	16,5	8,0±1,0	0,07	<b>200,0</b>	10,0±1,0	0,06	1,1
Хлороформ			Вода												
	83,0±6,0	0,07	4,7	4,0±1,0	0,25	13,3									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	19	11	12	13	14	15	16
ПЭГ адипинат	Ацетон			Этанол			Изопропанол			Этилацетат			Бензол		
	33,0±4,0	0,05	3,4	27,0±6,0	0,03	5,3	22,0±0	<b>0,01</b>	12,4	36,0±6,0	0,02	6,8	21,0±4,0	0,07	3,8
	Толуол			О-ксилол			Гексан			Хлороформ			Вода		
	15,0±6,0	0,05	8,3	11,0±0	<b>0,01</b>	10,1	10,0±4,0	0,18	1,0	53,0±6,0	0,01	3,0	6,0±0	<b>0,01</b>	<b>20,0</b>

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	19	11	12	13	14	15	16
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----

ПЭГ фта- лат	Ацетон			Формальдегид			Этанол			Изопропанол			Этилацетат		
	19,0±3,0	0,15	2,0	2,0±1,0	0,29	0,002	10,0±1,0	0,08	2,0	4,0±1,0	0,15	2,3	13,0±2,0	0,14	2,4
	Бензол			Толуол			О-ксилол			Фенол			Гексан		
	14,0±1,0	0,07	2,6	6,0±1,0	0,20	3,3	16,0±0	<b>0,01</b>	14,7	5,0±0,7	0,16	<b>125,0</b>	9,0±1,0	0,11	1,0
Хлороформ			Вода												
34,0±4,0	0,11	2,0	6,0±2,0	0,23	20,0										
ПДЭГ сук- цинат	Ацетон			Формальдегид			Этанол			Изопропанол			Этилацетат		
	21,0±3,0	0,18	2,2	3,0±2,0	0,42	0,003	13,0±1,0	0,06	2,6	8,0±0	<b>0</b>	4,5	14,0±1,0	0,11	2,1
	Бензол			Толуол			Фенол			Гексан			Хлороформ		
	18,0±1,0	0,08	3,3	7,0±1,0	0,14	3,9	5,0±1,0	0,14	<b>125,0</b>	9,0±1,0	0,11	1,0	57,0±3,0	0,06	3,3
Вода															
8,0±1,0	0,11	26,7													
ПФЭ	Ацетон			Формальдегид			Этанол			Изопропанол			Этилацетат		
	14,0±2,0	0,11	1,4	1,0±0	<b>0,01</b>	0,001	3,0±1,0	0,16	0,6	3,0±1,0	0,34	1,7	22,0±2,0	0,09	4,2
	Бензол			Толуол			О-ксилол			Фенол			Гексан		
	33,0±2,0	0,07	6,0	25,0±1,0	<b>0,03</b>	13,9	21,0±2,0	0,05	19,2	3,0±1,0	0,25	<b>75,0</b>	9,0±1,0	0,06	1,0
Хлороформ			Вода												
71,0±5,0	0,06	4,0	2,0±1,0	0,42	6,7										
Ди-β- циано но- эток- сиди- эти- ловый эфир	Ацетон			Формальдегид			Этанол			Изопропанол			Этилацетат		
	16,0±2,0	0,08	1,7	5,0±2,0	0,20	0,007	10,0±1,0	0,05	2,0	7,0±1,0	0,12	4,0	12,0±2,0	0,08	2,3
	Бензол			Толуол			О-ксилол			Фенол			Гексан		
	13,0±1,0	0,04	2,4	8,0±0	<b>0,01</b>	4,4	17,0±4,0	0,10	15,6	5,0±0	<b>0,01</b>	<b>125,0</b>	8,0±1,0	0,07	0,8
Хлороформ			Вода												
33,0±4,0	0,05	1,9	8,0±2,0	0,13	26,7										
ТО- ФО	Ацетон			Формальдегид			Этанол			Изопропанол			Этилацетат		
	9,0±1,0	0,12	0,9	2,0±1,0	0,25	0,002	8,0±1,0	0,14	1,6	7,0±0	<b>0,01</b>	4,0	11,0±2,0	0,15	2,1
	Бензол			Толуол			О-ксилол			Фенол			Гексан		
	17,0±1,0	0,06	3,1	11,0±1,0	0,09	6,1	11,0±3,0	0,10	10,4	20,0±1,0	0,05	<b>500,0</b>	10,0±1,0	0,06	1,1
Хлороформ			Вода												

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	144,0±13,0	0,09	8,2	7,0±1,0	0,08	23,3									
ПВП	Ацетон			Этанол			Изопропанол			Этилацетат			Бензол		
	27,0±2,0	0,04	4,0	35,0±0	<b>0,01</b>	6,9	19,0±5,0	0,04	10,7	21,0±0	<b>0,01</b>	4,0	28,0±23,0	0,1	5,10

	Толуол			О-ксилол			Гексан			Хлороформ			Вода		
	23,0±12,0	0,07	12,8	23,0±0	<b>0,01</b>	21,1	20,0±9,0	0,19	2,1	44,0±12,0	0,10	2,5	17,0±12,0	0,08	<b>56,7</b>
ДЦГ 18-К-6	Ацетон			Формальдегид			Этанол			Изопропанол			Этилацетат		
	30,0±4,0	0,10	3,1	8,0±8,0	0,42	0,01	24,0±4,0	0,15	4,7	22,0±3,0	0,13	12,4	27,0±2,0	0,12	5,2
	Бензол			Толуол			О-ксилол			Фенол			Гексан		
	32,0±8,0	0,11	5,8	25,0±6,0	0,08	13,9	27,0±1,0	<b>0,03</b>	24,9	9,0±6,0	0,29	<b>225,0</b>	18,0±5,0	0,22	1,9
	Хлороформ			Вода											
	121,0±50,0	0,17	6,9	6,0±1,0	0,09	20,0									
МСМ	Ацетон			Этанол			Изопропанол			Этилацетат			Бензол		
	7,0±2,0	0,10	0,7	3,0±0	<b>0,01</b>	0,6	4,0±2,0	0,18	2,3	12,0±0	<b>0,01</b>	2,3	20,0±6,0	0,04	3,6
	Толуол			О-ксилол			Гексан			Хлороформ			Вода		
	17,0±0	<b>0,01</b>	9,4	14,0±6,0	0,19	<b>12,9</b>	23,0±6,0	0,03	2,4	26,0±10,0	0,13	1,5	1,0±0	<b>0,01</b>	3,3
МСМ +УНТ	Ацетон			Этанол			Изопропанол			Этилацетат			Бензол		
	4,0±0	<b>0,01</b>	0,4	3,0±1,0	0,24	0,6	2,0±0	<b>0,01</b>	1,1	8,0±1,0	0,07	1,6	16,0±0	<b>0,01</b>	2,9
	Толуол			О-ксилол			Гексан			Хлороформ			Вода		
	12,0±0	<b>0,01</b>	6,7	9,0±1,0	0,06	<b>8,53</b>	18,0±3,0	0,07	1,9	30,0±0	<b>0,01</b>	1,71	1,0±0	<b>0,01</b>	3,3
4ААП	Ацетон			Формальдегид			Этанол			Изопропанол			Этилацетат		
	4,0±1,0	0,15	0,4	2,0±0	<b>0,01</b>	0,003	3,0±3,0	0,58	0,6	2,0±0	<b>0,01</b>	1,1	3,0±0	<b>0,01</b>	0,6
	Бензол			Толуол			Фенол			Гексан			Хлороформ		
	4,0±0	<b>0,01</b>	0,7	3,0±0	<b>0,01</b>	1,7	2,0±0	<b>0,01</b>	<b>50,0</b>	4,0±1,0	0,15	0,4	7,0±1,0	0,08	0,4
	Вода														
	2,0±1,0	0,29	6,7												

Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
АрЛ	Ацетон			Формальдегид			Этанол			Изопропанол			Этилацетат		
	7,0±2,0	0,26	0,7	1,0±0	<b>0,01</b>	0,001	3,0±1,0	0,24	0,6	4,0±1,0	0,18	2,3	11,0±1,0	0,05	2,2
	Бензол			Толуол			О-ксилол			Фенол			Гексан		
	27,0±5,0	0,14	4,9	23,0±3,0	0,12	12,8	19,0±2,0	1,05	17,4	1,0±0	<b>0,01</b>	<b>25,0</b>	21,0±5,0	0,10	2,2
Хлороформ			Вода												
	60,0±13,0	0,09	3,4	1,00±0	<b>0,01</b>	3,3									
Про- полис	Ацетон			Формальдегид			Этанол			Изопропанол			Этилацетат		
	24,0±2,0	0,04	2,5	2,0±0	<b>0,01</b>	0,003	10,0±6,0	0,39	2,0	10,0±4,0	0,17	5,6	13,0±1,0	0,04	2,4

	Бензол			Толуол			О-ксилол			Фенол			Гексан		
	12,0±1,0	0,05	2,1	7,0±2,0	0,15	3,9	12,0±1,0	0,05	11,3	2,0±0	<b>0,01</b>	<b>50,0</b>	15,0±4,0	0,11	1,6
	Хлороформ			Вода											
	23,0±2,0	0,03	1,3	2,0±0	<b>0,01</b>	6,7									
Пч.К. + FeCl <sub>3</sub>	Ацетон			Формальдегид			Этанол			Изопропанол			Этилацетат		
	14,0±2,0	0,07	1,4	1,0±0	<b>0,01</b>	0,001	8,0±1,0	0,07	1,6	5,0±2,0	0,18	2,8	14,0±2,0	0,07	2,7
	Бензол			Толуол			Фенол			Гексан			Хлороформ		
	13,0±1,0	0,05	2,4	7,0±4,0	0,24	3,9	2,0±0	<b>0,01</b>	<b>50,0</b>	9,0±3,0	0,13	0,9	25,0±6,0	0,11	1,4
	Вода														
	3,0±2,0	0,33	10,0												
ПВ	Ацетон			Этанол			Изопропанол			Этилацетат			Бензол		
	6,0±1,0	0,11	0,6	8,0±2,0	0,15	1,6	8,0±2,0	0,15	4,5	8,0±1,0	0,05	1,6	12,0±1,0	0,05	2,2
	Толуол			Фенол			Гексан			Хлороформ			Вода		
	8,0±2,0	0,12	4,4	5,0±1,0	0,11	<b>125,0</b>	15,0±4,0	0,15	1,6	25,0±2,0	0,09	1,4	2,0±0	<b>0,01</b>	6,7

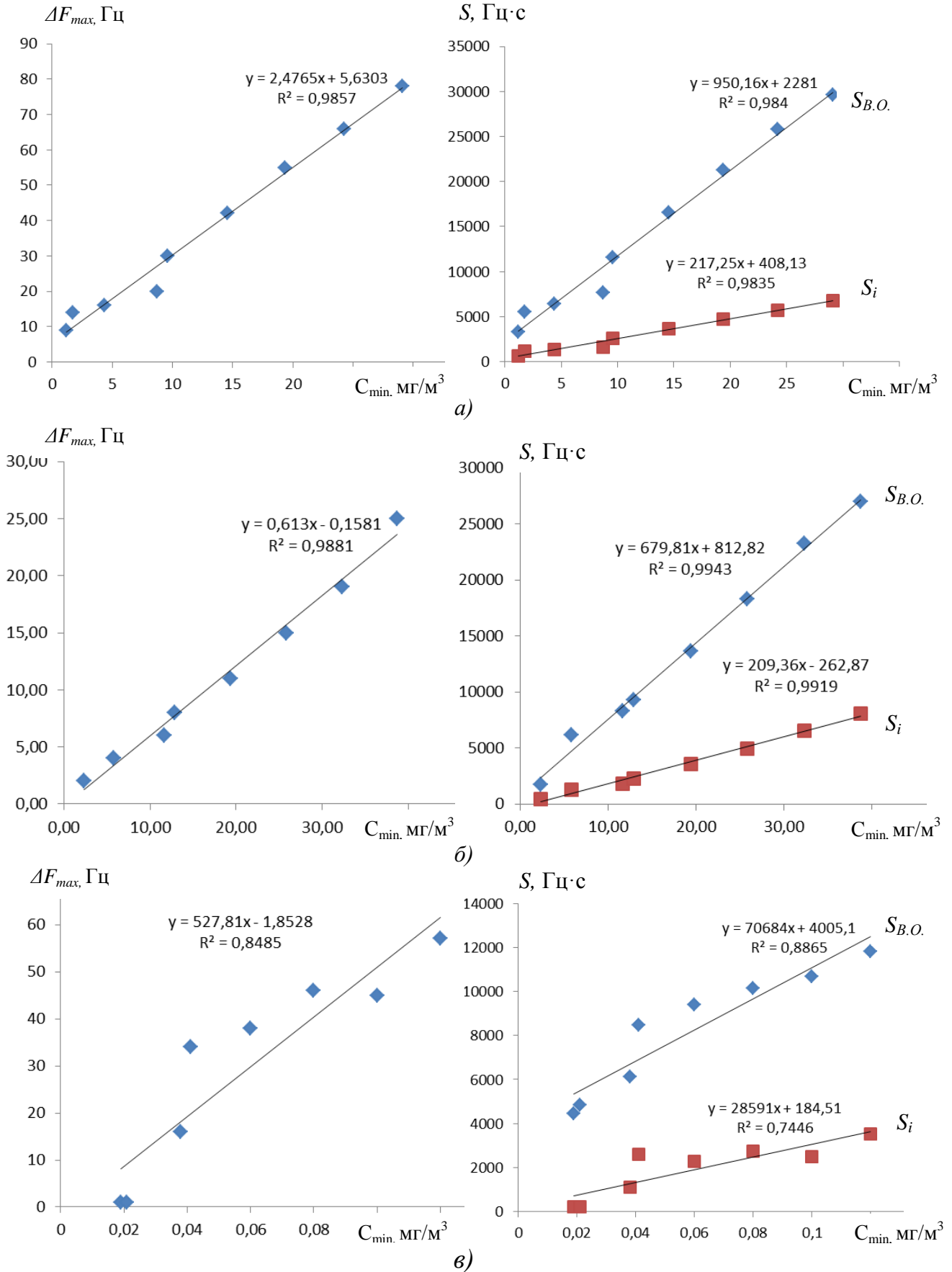


Рис.1. Корреляционные зависимости между различными откликами селективных сенсоров с пленками ПЭГФ(а), ПФЭ(б) и ТОФО (в) и концентрации паров ацетона (а), бензола (б) и фенола (в)



Таблица 4 – Кодированный состав модельных смесей для оценки значимости идентификационных параметров  $A_{ij}$  и  $Y_{120/5c}$  помощью регрессии на главные КОМПОНЕНТЫ

Номер смеси	Ацетон	Толуол	Фенол
1	1	1	1
2	1	1	1
3	1	1	1
4	1	1	1
5*	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>
6	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>
7	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>
8	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>
9	<i>1</i>	<i>1</i>	0
10	<i>1</i>	0	<i>1</i>
11	0	<i>1</i>	<i>1</i>
12	1	0	1
13	1	1	1

\* – курсивом выделены обучающие смеси

Таблица 5 – Значения нагрузок идентификационных параметров МГК-модели для обнаружения фенола, ацетона, толуола

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
калибр	35,3	41,9	53,9	67,2	70,9	73,8	90,9	92,1	93,9	94,9
провер	61,5	62,9	62,2	63,6	66,0	66,0	74,4	74,9	80,6	85,3
1\4	0,0319	-0,0936	-0,1278	0,0061	0,0094	0,0160	-0,0294	0,0032	0,3302	-0,1552
1\6	-0,0532	0,0387	-0,0150	-0,0006	0,0294	0,0395	-0,0116	0,0507	0,3248	-0,0526
1\8	0,0944	0,0545	0,0162	0,0180	0,0645	0,0529	-0,0354	0,0055	<b>0,6639</b>	0,0804
2\3	0,0157	0,0688	-0,0663	0,0315	-0,0339	<b>0,5246</b>	-0,2541	0,0249	0,1383	-0,1100
2\4	0,0191	-0,1260	-0,0195	0,0180	-0,0067	0,2296	0,0419	-0,0079	0,0309	-0,1337
2\5	0,0203	0,0025	0,0192	-0,0826	-0,0201	0,1956	0,0295	-0,0116	0,0028	0,0168
2\6	-0,1002	-0,0356	-0,0076	0,0242	-0,0294	0,3107	0,0321	0,0066	-0,0255	0,0919
2\8	0,0785	0,0250	0,2519	0,0529	0,0199	<b>0,5176</b>	0,1397	-0,0171	0,0186	-0,0082
3\7	0,0054	-0,1587	-0,1462	-0,0154	0,0795	0,0774	<b>0,5042</b>	0,0457	0,0244	0,0206
3\8	0,0170	0,1417	0,0588	0,0218	-0,0680	0,0358	<b>0,7689</b>	-0,0097	-0,0557	-0,0845
4\6	-0,3375	0,1718	0,0460	0,0317	0,1466	0,2996	0,0400	-0,0846	-0,1024	<b>0,4159</b>
4\7	0,0620	0,0829	-0,2391	-0,0316	0,0179	0,0614	0,0201	0,0802	-0,0300	<b>0,5995</b>
4\8	0,1086	<b>0,8290</b>	-0,1248	-0,0065	0,0150	-0,0475	-0,0202	-0,0037	0,0371	0,0539
5\8	0,0015	-0,0084	-0,0081	<b>0,9880</b>	-0,0019	-0,0524	0,0104	-0,0078	0,0116	0,0130
6\7	<b>0,4522</b>	-0,3683	-0,3555	-0,0037	0,0918	0,1544	0,0184	-0,0222	0,0250	0,2414
6\8	<b>0,7818</b>	0,1668	0,1856	0,0038	-0,0156	-0,0263	0,0270	-0,0280	-0,0456	-0,0008
к1	-0,0252	-0,0044	0,0554	-0,0073	-0,0076	-0,0362	0,0483	<b>0,9576</b>	0,0658	0,0534
к2	-0,0154	0,0002	0,0748	0,0009	<b>0,9322</b>	-0,1296	0,0278	-0,0119	0,0786	-0,0134
к3	-0,0253	0,0431	0,0387	-0,0290	0,0506	0,1221	0,0373	-0,0571	0,0875	0,0002
к4	0,0456	-0,1181	0,2570	0,0385	-0,1010	-0,1347	-0,1122	0,0019	-0,0493	<b>0,5079</b>
к5	0,0561	-0,0028	-0,0443	0,0373	-0,0207	-0,0578	-0,0147	0,0919	-0,1445	-0,0342
к6	0,0618	-0,1133	<b>0,6012</b>	-0,0511	0,0882	-0,0110	0,0127	-0,0665	-0,0687	0,0983
к7	-0,1082	-0,0484	0,1965	-0,0382	-0,2449	-0,2363	0,1788	-0,1603	<b>0,5079</b>	0,2143
к8	0,0478	0,0275	<b>0,4193</b>	0,0367	-0,0175	0,1547	-0,1076	0,1416	0,0060	-0,0943

Таблица 6 – Параметры эффективности сорбции для РГФ над изделиями из пластмасс

№ пробы	$A_{ij} \pm 0,2$								
	ПФЭ/ ТОФО	ПК/ ПФЭ	ПК с Fe/ПФЭ	ПЭГСб/ ПФЭ	ПЭГФ/ ПФЭ	ПЭГФ/ ТОФО	ПЭГС/ ПФЭ	ПЭГС/ ТОФО	ПЭГСб/ ТОФО
1	0,5	2,6	2,0	3,6	5,0	2,3	8,2	3,7	1,6
2	0,4	4,0	7,0	6,0	6,7	2,5	11,7	4,4	2,3
3	0,3	4,0	4,3	5,3	8,0	2,7	2,3	4,1	1,8
4	0,3	4,5	6,5	6,0	10,5	3,5	12,5	4,2	2,0
5	0,3	4,5	8,0	7,0	13,5	3,8	15,5	4,4	2,0
6	1,0	2,0	4,0	1,7	4,0	4,0	3,7	3,7	1,7
7	1,3	1,1	2,3	1,6	3,1	4,2	3,6	4,8	2,2
8	0,8	0,2	0,4	0,9	1,3	1,1	1,4	1,1	0,7

Таблица 7 – Кинетический коэффициент ( $\Upsilon_{120/5} \pm 0,2$ ) для РГФ над изделиями из пластика

№ пробы	$\Upsilon_{120/5} \pm 0,2$					
	ПК	ПК с Fe	ПЭГСб	ПЭГФ	ПФЭ	ТОФО
1	3,0	4,0	1,7	2,0	1,5	1,5
2	2,6	3,3	1,0	1,4	2,5	1,6
3	2,0	5,0	1,1	1,3	1,0	2,0
4	2,0	3,0	1,1	2,0	1,0	1,3
5	2,6	3,3	1,2	1,8	1,0	1,2
6	2,3	3,2	2,0	2,3	1,0	2,3
7	2,7	3,6	0,8	1,0	1,0	1,0
8	0,5	0,6	0,5	0,1	4,0	1,2

Таблица 9 – Геометрические параметры фрагментов фигуры «визуальных отпечатков» ( $m_{ijk} \pm 0,1$ ) и ( $\alpha_{ijk} \pm 0,2, \text{rad}$ ) для некоторых тест-веществ, их смесей,  $i, j, k$  – нумерация сенсоров в массиве

Вещества и смеси ( $\text{мг/м}^3$ )	Геометрические параметры фрагментов фигуры «визуальных отпечатков»					
	$m_{678}$	$\alpha_{678}$	$m_{781}$	$\alpha_{781}$	$m_{812}$	$\alpha_{812}$
1	4,131	3,137	1,009	1,5856	0,7467	4,2801
2	4,5561	4,176	0,9552	0,7756	0,8191	4,1079
3	5,2718	4,3017	1,0603	0,8468	0,6142	3,9128
4	4,8543	3,3525	1,0603	0,7289	0,7073	3,9835
5	4,9237	3,3534	1,0855	0,7996	0,6142	3,9128
6	5,1405	4,4167	1,0831	0,6581	0,739	4,0031
7	3,9757	3,2998	1,0806	1,9064	0,4428	3,685
8	1,1237	3,0127	0,7832	1,0197	4,6346	3,1082



Таблица 10– Идентифицируемые соединения в образцах пластмасс по  
результата газохроматографического анализа

Образец	Идентифицируемые вещества
2	Фенол, циклогексасилоксан, додекаметил, 2-гексанон
3	Фенол, этиленгликоль
5	1,1-дицикло(2,2,2-октил)-4-карбоксилловая кислота, гексасилоксан, додекаметил, 2-бутоксигликоль, гексадекаметилциклооксасилоксан, фенол.
6	Фенол, 4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенол, 1-фенилэтанон, пропиленгликоль, бензальдегид, гексанол, циклогексасилоксан, додекаметил, стирол, толуол, бензол, этилбензол, бутиловый спирт.
8	Кетон, N,N-диметилформамид, тетрадекаметилциклогептасилоксан, диметилацетат, гексанол

Таблица 11 – Параметры эффективности сорбции для РГФ над образцами листовых композиционных материалов

Образец	$A_{ij} \pm 0,2$								
	ПФЭ/ ТОФО	ПК/ ПФЭ	ПК с Fe/ПФЭ	ПЭГСб/ ПФЭ	ПЭГФ/ ПФЭ	ПЭГФ/ ТОФО	ПЭГС/ ПФЭ	ПЭГС/ ТОФО	ПЭГСб/ ТОФО
1	0,5	2,0	4,0	4,0	7,0	3,5	7,0	3,5	2,0
2	1,0	1,5	2,5	3,0	5,0	5,0	5,0	5,0	3,0
3	1,0	2,0	2,5	3,0	4,5	4,5	4,0	4,0	3,0
4	0,7	1,5	2,5	3,0	3,5	2,3	4,5	3,0	2,0
5	1,0	1,5	1,5	2,5	4,0	4,0	3,5	3,5	2,5
6	2,0	2,0	1,5	2,0	2,0	4,0	3,0	6,0	4,0
7	2,0	1,5	2,0	2,5	2,0	4,0	3,5	7,0	5,0
8	0,5	4,0	5,0	5,0	8,0	4,0	6,0	3,0	2,5
9	0,7	2,0	2,5	3,0	4,5	3,0	4,0	2,7	2,0
10	0,7	1,5	2,5	2,5	5,0	3,3	4,0	2,7	1,7
11	1,0	2,0	2,5	2,5	4,0	4,0	4,0	4,0	2,5
12	1,0	1,5	3,0	3,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,0

Таблица 12 – Кинетический коэффициент ( $Y_{120/5} \pm 0,2$ ) для РГФ над листовыми композиционными материалами

№ пробы	$Y$					
	ПК	ПК с Fe	ПЭГСб	ПЭГФ	ПФЭ	ТОФО
1	1,0	3,3	1,0	2,5	1,0	1,0
2	2,0	2,0	1,7	1,7	1,0	2,0
3	5,0	2,0	2,0	1,4	1,0	2,0
4	2,0	3,3	1,3	1,4	1,0	1,0
5	2,0	2,0	1,4	1,3	1,0	1,0
6	2,0	2,0	2,0	1,4	1,0	1,0
7	2,0	3,3	1,7	1,3	2,0	1,0
8	2,0	2,0	1,3	1,1	1,0	2,0
9	3,3	3,3	1,3	1,4	1,0	1,0
10	3,3	5,0	3,3	1,7	1,0	2,0
11	1,4	3,3	1,3	1,7	1,0	1,0
12	3,3	5,0	1,3	1,7	1,0	2,0

Таблица 13 – Параметры эффективности сорбции для РГФ над пробами воздуха, отобранных в локальных точках помещений

№	$A_{ij}$
---	----------

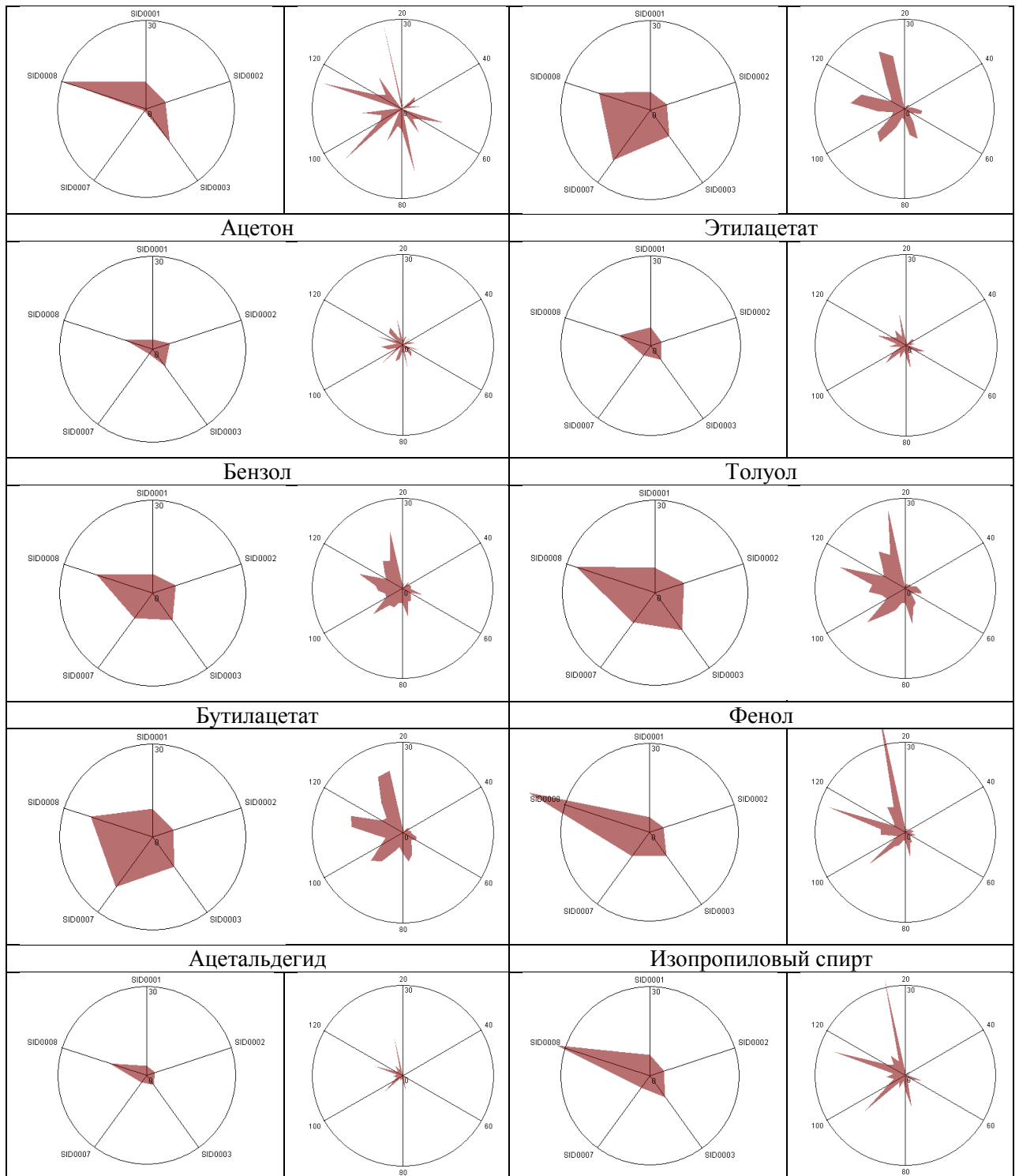
пробы	ПФЭ/ ТОФО	ПК/ ПФЭ	ПК с Fe/ ПФЭ	ПЭГСб/ ПФЭ	ПЭГФ/ ПФЭ	ПЭГФ/ ТОФО	ПЭГС/ ПФЭ	ПЭГС/ ТОФО	ПЭГСб/ ТОФО
Офисное помещение №1									
1	0,5	2,5	3,5	4,0	4,0	2,3	5,5	2,8	2,0
2	0,3	5,0	4,0	6,0	7,0	2,3	9,0	3,0	2,0
3	0,5	3,0	4,0	4,0	6,0	3,0	6,5	3,3	2,0
Офисное помещение №2									
4	1,0	1,5	4,0	2,5	3,0	3,0	3,0	3,0	2,5
5	0,7	2,5	5,0	4,0	7,0	4,7	7,5	5,0	2,7
6	1,0	2,0	2,0	1,0	4,0	4,0	4,0	4,0	1,0
7	1,0	1,7	3,3	2,3	2,7	2,7	3,7	3,7	2,3
8	0,7	2,0	4,5	3,0	4,0	2,7	4,5	3,0	2,0
Офисное помещение №3									
9	0,5	2,0	4,0	4,5	5,0	2,5	5,5	2,6	2,3
10	0,5	4,0	9,0	7,0	7,0	3,5	10,0	5,0	3,5
11	0,3	6,0	12,0	7,0	9,0	3,0	10,0	3,3	2,3
12	1,0	2,0	3,0	2,7	4,3	4,3	4,0	3,4	2,7

Таблица 14 – Кинетические коэффициенты для проб, отобранных в локальных точках помещений

№ пробы	$Y_i$					
	ПК	ПК с FeCl <sub>3</sub>	ПЭГСб	ПЭГФ	ПФЭ	ТОФО
Офисное помещение №1						
1	5,0	3,3	2,0	1,2	1,0	3,3
2	5,0	2,0	1,4	1,4	1,0	3,3
3	2,0	3,3	2,0	1,7	2,0	2,0
Офисное помещение №2						
4	3,3	5,0	1,7	1,7	1,0	1,0
5	2,0	5,0	1,7	2,5	1,0	3,3
6	1,0	1,0	1,0	3,3	1,0	1,0
7	3,3	5,0	1,7	1,4	2,0	2,0
8	3,3	3,3	1,7	1,4	2,0	3,3
Офисное помещение №3						
9	3,3	2,5	1,3	1,7	2,0	1,0
10	3,3	2,5	1,4	1,4	1,0	1,0
11	3,3	3,3	1,7	1,4	1,0	3,3
12	2,0	5,0	1,7	1,7	3,3	1,0

Таблица 15 – «Визуальные отпечатки» максимальных сигналов (а) сенсоров и кинетические (б) в РГФ над пробами и стандартами

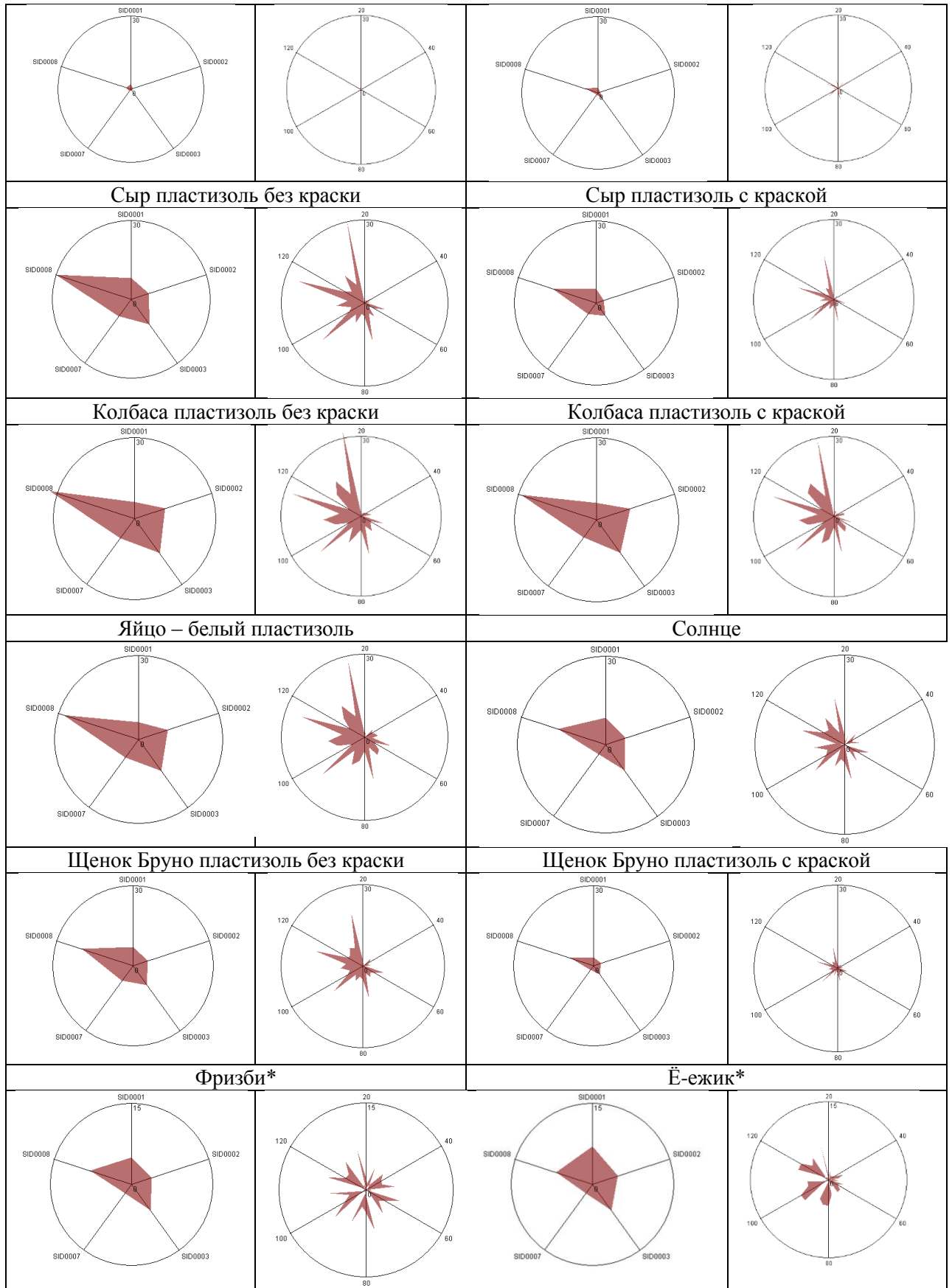
СТАНДАРТЫ			
Диоктилфталат		Стирол	
а)	б)	а)	б)



Продолжение таблицы 15

Петя пластизоль без краски - Стандарт		Петя пластизоль с краской - Стандарт	
<i>a)</i>	<i>б)</i>	<i>a)</i>	<i>б)</i>

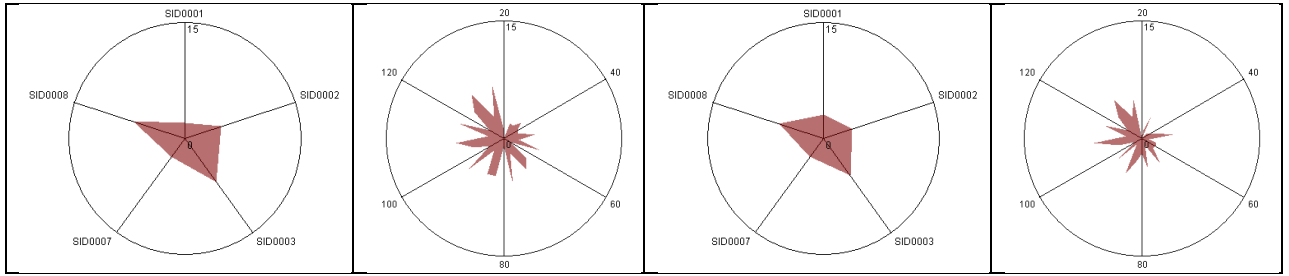




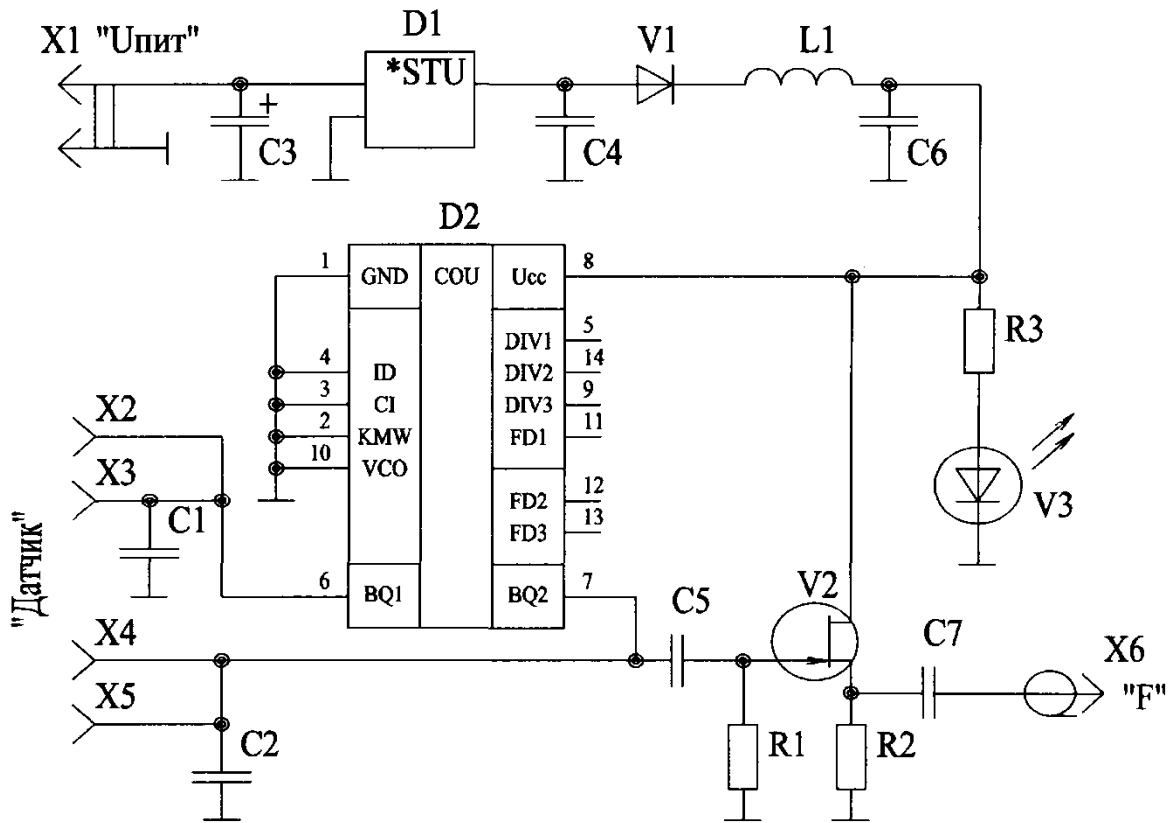
Продолжение таблицы 15

Игрушка резиновая 1\*

Игрушка резиновая 2\*



\* Масштаб построения «визуальных отпечатков» сигналов сенсоров в 2 раза меньше, чем для остальных образцов



C1,C2	Конденсатор К10-17-2200 пФ ±10%	2 шт.
C3	Конденсатор К50-35-16В-10 мкФ	1 шт.
C4	Конденсатор К10-17-2,2 мкФ ±10%	1 шт.
C5	Конденсатор К10-17-6800 пФ ±10%	1 шт.
C6	Конденсатор К10-17-2,2 мкФ ±10%	1 шт.
C7	Конденсатор К10-17-10 нФ ±10%	1 шт.
D1	Микросхема 78L06	1 шт.
D2	Микросхема К1508ПЛ11	1 шт.
L1	Дроссель ДМ-0,1-100 мкГн	1 шт.
R1	Резистор С2-23-0,125-1 МОм ±10%	1 шт.
R2	Резистор С2-23-0,125-1,5 кОм ±10%	1 шт.
R3	Резистор С2-23-0,125-1,8 кОм ±10%	1 шт.
X1	Вилка	1 шт.
X2..X5	Гнездо от розетки ГРПМ3-46Г1П-В	4 шт.
X6	Вилка от разъема РП15-36	1 шт.

Рис 3. Схема возбуждения автоколебаний кварцевого резонатора

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2550962

**СПОСОБ ОЦЕНКИ БЕЗОПАСНОСТИ УПАКОВОЧНЫХ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТЕПЛОВОЙ  
ОБРАБОТКИ ВАКУУМИРОВАННЫХ ПИЩЕВЫХ  
ПРОДУКТОВ**

Патентообладатель(ли): *Кучменко Татьяна Анатольевна (RU), Родионова Наталья Сергеевна (RU), Умарханов Руслан Умарханович (RU), Попов Евгений Сергеевич (RU), Бахтина Татьяна Ивановна (RU), Бердникова Евгения Викторовна (RU), Де-Соуза Леонард Делади Коджо (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013122429

Приоритет изобретения **16 мая 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **15 апреля 2015 г.**

Срок действия патента истекает **16 мая 2033 г.**

*Врио руководителя Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Л.Л. Кирий*



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ  
№ 2571280

**ПОРТАТИВНЫЙ АНАЛИЗАТОР ГАЗОВ С МАССИВОМ  
ПЬЕЗОСЕНСОРОВ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Воронежский государственный университет инженерных технологий (ФГБОУ ВПО ВГУИТ) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014132682

Приоритет изобретения **07 августа 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **19 ноября 2015 г.**

Срок действия патента истекает **07 августа 2034 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Г.П. Ивлиев*



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 555 775** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) МПК

G01N 27/12 (2006.01)

G01N 33/44 (2006.01)

C07C 39/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014114704/15, 14.04.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
14.04.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.04.2014

(45) Опубликовано: 10.07.2015 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2205391 C1, 27.05.2003. RU  
2441231 C1, 27.01.2012. RU 2184956 C2,  
03.07.2000. RU 2492466 C2, 03.07.2000. ГН  
2.3.3.972-00 **Предельно допустимые  
количества химических веществ,  
выделяющихся из материалов,  
контактирующих с пищевыми продуктами,**  
01.08.2000, найдено 29.04.2015 на сайте [http://  
/docs.cntd.ru/document/1200006891](http://docs.cntd.ru/document/1200006891)

Адрес для переписки:

394036, г.Воронеж, пр-кт Революции, 19, ФГБОУ  
ВПО ВГУИТ, отдел интеллектуальной  
собственности

(72) Автор(ы):

Кучменко Татьяна Анатольевна (RU),  
Дроздова Евгения Викторовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
Воронежский государственный университет  
инженерных технологий (ФГБОУ ВПО  
ВГУИТ) (RU)(54) ЭКСПРЕССНЫЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ БЕЗОПАСНОСТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ  
ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПЛАСТМАСС

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии, а может быть использовано для оценки безопасности изделий из фенолформальдегидных пластмасс. Для этого используют многоканальный анализатор газов (МАГ-8) с 8-ью пьезокварцевыми резонаторами, электроды которых модифицируют нанесением растворов полидиэтиленгликольсукцината, полидиэтиленгликольсебацата, полистиленгликольфталата, полифенилового эфира, триоктилфосфинооксида, пчелиного клея, пчелиного воска и комбинированного сорбента - пчелиного клея с хлоридом железа (III). После удаления растворителя при температуре 40-50°C в течение 15-20 мин, масса пленки сорбента составляет 15-20 мкг. После этого модифицированные пьезокварцевые резонаторы

помещают в закрытую ячейку детектирования МАГ-8 и выдерживают в течение 5 мин для установки стабильного нулевого сигнала. Затем в пробоотборник помещают 5,00 г измельченного образца фенолформальдегидной пластмассы, плотно закрывают полиуретановой пробкой и выдерживают при температуре 20±1°C в течение 15 мин для насыщения газовой фазы парами фенола. Затем отбирают 3 см<sup>3</sup> равновесной газовой фазы через полиуретановую пробку и инжестируют ее в закрытую ячейку детектора МАГ-8, фиксируют в течение 120 с изменение частоты колебаний пьезосенсоров и рассчитывают площадь «визуального отпечатка» S<sub>в.о.</sub>, Гц·с по формуле S<sub>в.о.</sub>=f(C<sub>ф</sub>), S=1959·C<sub>ф</sub>+35. Для расчета предварительно строят

RU 2 555 775 C1

RU 2 555 775 C1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2569759

**СПОСОБ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ОТРАБОТКИ МОТОРНЫХ  
МАСЕЛ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил "Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина" (г. Воронеж) Министерства обороны Российской Федерации (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014151333

Приоритет изобретения 17 декабря 2014 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 02 ноября 2015 г.

Срок действия патента истекает 17 декабря 2034 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Г.П. Излиев* Г.П. Излиев





### АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Настоящий акт составлен проф. Кучменко Т. А., аспирантом 3-го года обучения Дроздовой Е.В. кафедры физической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» с одной стороны и директором ООО МИП «ПолиМирПлюс» Япрынцевым Е.А. с другой стороны об апробации и внедрении в практику ООО МИП «ПолиМирПлюс» методики экспертизы изделий непищевых пластмасс бытового назначения из наиболее распространенных в быту 3-х видов полимеров: фенолформальдегидных, стирольных и винилхлоридных, поступивших от населения на проверку безопасности. Методика, разработанная на кафедре физической и аналитической химии ВГУИТ на оборудовании ООО «Сенсорика – Новые Технологии».

В соответствие с природой материала изготовления и требованиями нормативной документации (ГН 2.3.3 972-00) для изделий из таких пластмасс могут выделяться и контролируются: ацетальдегид, ацетон, бензол, винилхлорид, диоктилфталат, стирол, спирт изобутиловый, спирт изопропиловый, спирт бутиловый, спирт пропиловый, толуол, фенол, относящиеся к веществам 1 – 4 классов опасности. Согласно Гигиеническим нормативам ГН 2.3.3.972-00 "2.3.3. Гигиена питания. Тара, посуда, упаковка, оборудование и другие виды продукции, контактирующие с пищевыми продуктами. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами" (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 29 апреля 2000 г.) «изделия, изготовленные из полимерных и других синтетических материалов, предназначенные для контакта с пищевыми продуктами и средами, не должны отдавать в контактирующие с ними модельные растворы и воздушную среду вещества в количествах, вредных для здоровья человека, превышающих допустимые количества миграции, а также соединения, способные вызвать канцерогенный, мутагенный и другие отдаленные эффекты».

Для каждого вида изделий состав сложен, но в образцах и запахе их присутствуют специфические вещества-маркеры, характерные лишь для определенного вида пластика, а именно *фенол* (фенолформальдегидные пластмассы или изделия на основе фенолформальдегидных смол), *стирол* (полистирольные пластики), *ацетон* (винилхлоридные пластики).

В качестве метода обнаружения опасных токсикантов, распознавания вида пластика и оценки его безопасности выбран метод химической сенсорики с применением анализатора газов «электронный нос» с 8-ю различными селективными пьезосенсорами (набор «Polymers»), позволяющими с высокой чувствительностью обнаружить пары фенола, стирола и ацетона, а также др. опасных токсикантов, эмитирующихся из полимеров и определяющих их запах и опасность для человека. Для проверки правильности результатов измерения применяли метод газовой хроматографии и молекулярно-абсорбционной спектроскопии.

Алгоритм разработки методики заключался в следующем:



полного «визуального отпечатка» для анализируемого образца от внутреннего стандарта,  $S_{в.с.}$  должно быть больше 20%, а параметры  $A^1, A^2, A^3$  и значения кинетических коэффициентов сорбции  $Y_1, Y_2, Y_3$  и  $Y_4$  отличаться от значений, полученных для соответствующих веществ-маркеров, больше чем на  $\pm 0,2$  ед.

Данные для образцов, полученные предложенным способом, молекулярно-абсорбционной спектроскопией и газовой хроматографией коррелируют.

Методом фотоэлектроколориметрии по специфической реакции с 4-аминантипирином установлено присутствие фенола в образцах 1 и 6. При этом их содержание идентично содержанию, установленному предложенным методом.

На рисунке представлена хроматограмма для образца №3, отнесенных с полистирольным пластмассам.

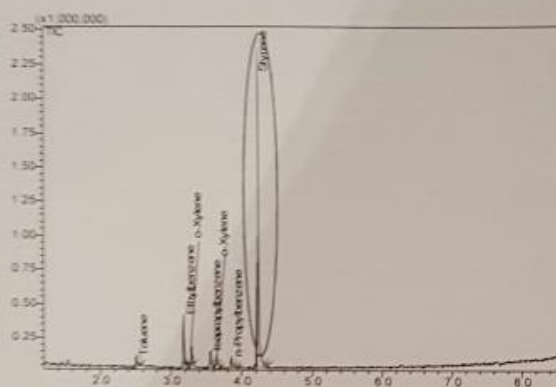


Рис. – Хроматограмма образца №3 (ГХ-МС)

Подтверждено присутствие высокой концентрации стирола и других ароматических соединений, являющихся сопутствующими веществами

По результатам апробации рекомендованы оптимальные условия пробоподготовки, прописана методика измерения, которая внедрена в практику ООО МИП «ПолиМИРПлюс» для проведения экспертиз товаров из пластмасс (детская игрушка «Ружье», сумка с лаковым покрытием).

**Выводы:** разработанная методика является высоко экспрессивной (15 мин 1 образец), селективной, простой. Рекомендована к аттестации и широкому внедрению.

**Предложения:** разработать критерии для количественного определения наиболее опасных токсикантов.

От ООО «Мир ПолиМИРПлюс»

Директор



Япрынцев Е.А.

От ФГБОУ ВО «ВГУИТ»

Зав. кафедрой физической и аналитической химии, д.х.н., проф.

*Т.А. Кучменко* Т.А. Кучменко

Аспирант 3-го года обучения кафедры физической и аналитической химии

*Е.В. Дроздова* Е.В. Дроздова

«УТВЕЖДАЮ»

Проректор по учебной работе ФГБОУ  
ВО «Воронежский государственный  
университет инженерных технологий»  
профессор П.Т. Суханов

10 октября 2015 г.

## АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Настоящий акт составлен заведующей кафедрой физической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ВГУИТ) проф. Кучменко Т.А. с одной стороны и аспирантом 3-го года обучения ВГУИТ Дроздовой Е.В. с другой стороны о внедрении лабораторной работы «Анализ изделий из фенолформальдегидных пластмасс» и «Оценка безопасности личных средств гигиены для детей» в лабораторный практикум курса по выбору «Современные методы анализа для бакалавров, обучающихся по направлению 18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии (профиль ООС и РИПР).

Работа направлена на формирование профессиональных компетенций выпускников: использование основных законов естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применения методов математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ПК-4), понимания принципов работы и умения работать на современной научной аппаратуре при проведении научных исследований (ПК-9), владения методами регистрации и обработки результатов химических экспериментов (ПК-15), способности анализировать полученные результаты, делать необходимые выводы и формулировать предложения (ПК-19).

Для проведения лабораторной работы достаточно одного прибора «МАГ-8» с методологией «электронный нос» на группу из 8-15 чел. Для анализа необходима минимальная масса образца 5 г, число проб 5-6 образцов.

*Порядок проведения занятий:*

- 1) Знакомство с прибором и программой (40 мин);
- 2) Проведения анализа: подготовка проб (60 мин); измерение на приборе (6-12 измерений по 5 мин, итого 30-60 мин);
- 3) Обработка результатов анализа (30 мин);

Общее время лабораторной работы: 180 мин (4 часа).


*Особенности:* измерение проводит преподаватель или обученный лаборант, студент.


Работа рекомендована также для магистров по направлениям подготовки 27.04.01-Стандартизация и метрология, 27.04.02 – Управление качеством.

Апробация работы осуществлена в 2014/15 уч.г. (9 семестр) в группе Х-102. Оформлены методические рекомендации для выполнения работ.

От разработчиков лабораторной работы

от ФГБОУ ВО «ВГУИТ»

Аспирант  Е.В. Дроздова

профессор  Т.А. Кучменко

«УТВЕЖДАЮ»

Проректор по учебной работе ФГБОУ  
ВО «Воронежский государственный  
университет инженерных технологий»

профессор  Н.И. Сухин

01 октября 2015 г.

## АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Настоящий акт составлен заведующей кафедрой физической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ВГУИТ) проф. Кучменко Т.А. с одной стороны и аспирантом 3-го года обучения ВГУИТ Дроздовой Е.В. с другой стороны о формировании тематик научно-исследовательских работ по направлению «Инновационные методы анализа» для студентов, обучающихся по направлению 04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия.

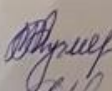
Разработаны новые способы и методики:

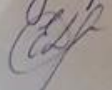
- 1) Анализа изделий из фенолформальдегидных пластмасс (реализована в курсовом проекте по аналитической химии студента группы Х-111 Найдыш А.Ю.);
- 2) Анализ тонкопленочных и блочных изделий из ПВХ (реализована в научно-исследовательской работе, курсовой работе (по аналитической химии, физической химии), дипломной работе студента группы Х-111 Чернышева М.А.)

Данные тематики направлены на формирование профессиональных компетенций выпускников: использование основных законов естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применения методов математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ПК-4), понимания принципов работы и умения работать на современной научной аппаратуре при проведении научных исследований (ПК-9), владения методами регистрации и обработки результатов химических экспериментов (ПК-15), способности анализировать полученные результаты, делать необходимые выводы и формулировать предложения (ПК-19).

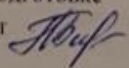
По итогам проделанной работы разработаны способы и методические рекомендации для выполнения работ.

От разработчиков тематик НИР

Профессор  Т.А. Кучменко

Аспирант  Е.В. Дроздова

от ФГБОУ ВО «ВГУИТ»

Зам. председателя метод комиссии  
по подготовке спец-ти 04.05.01  
Доцент  Л.П. Бондарева

Утверждаю  
 Генеральный директор ООО  
 «НИИ Суд-эксперт»  
 Александра Н.Н.  
 Александрова  
 2015 г.



Утверждаю  
 Проректор по научной и инновационной  
 деятельности ФГБОУ ВО «ВГУИТ»  
 профессор  
 Кучменко Т.А.  
 2015 г.



### АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Настоящий акт составлен проф. Кучменко Т. А., аспирантом 3-го года обучения Дроздовой Е.В. кафедры физической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» с одной стороны и генеральным директором ООО «НИИ Суд-Эксперт» Александровой Н.Н. с другой стороны об апробации и внедрении в практику ООО «НИИ Суд-Эксперт» методики экспертизы детских игрушек из пластизоля, поступивших от населения на проверку безопасности. Методика, разработана на кафедре физической и аналитической химии ВГУИТ на оборудовании ООО «Сенсорика – Новые Технологии».

В соответствии с природой материала изготовления и требованиями нормативной документации оценка безопасности изделий из ПВХ-пластизоля основана на контроле за содержанием: ацетальдегида, ацетона, бензола, винилхлорида, диоктилфталата, спирта изобутилового, спирта изопропилового, спирта бутилового, спирта пропилового, толуола, фенола, относящихся к веществам 1 – 4 классов опасности [ТР ТС 008/2011]. Согласно Техническому регламенту Таможенного союза ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек» п. 3.4. **Химические свойства** «Уровень миграции и выделение вредных химических веществ из игрушек должны соответствовать требованиям гигиенической безопасности, установленным в приложении 2 к техническому регламенту Таможенного союза». По данным существующих нормативных документов (СанПИН, Требования Таможенного союза, методические указания МУК 4.1/4.3.2038-05 МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ/ ФИЗИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, Санитарно-эпидемиологическая оценка игрушек) запах игрушки и водной вытяжки из нее, вкус водной вытяжки оцениваются по правилам органолептической оценки и для игрушек категории «0+» не должны превышать 1 (одного) балла, старше 3-х лет – 2х баллов.

В наибольшем количестве в игрушках из пластизоля содержится диоктилфталат (ДОФ), как основной пластификатор.

В качестве метода обнаружения ДОФ выбран метод химической сенсорики с применением анализатора газов «электронный нос» с 5-ю различными селективными пьезо-сенсорами (набор «Toys»), позволяющими с высокой чувствительностью обнаружить пары диоктилфталата (фталатов), эмитирующего из игрушек из пластизоля и определяющего ее запах и опасность.

Проверка правильности детектирования оценивалась по результатам органолептического анализа опытными экспертами согласно ГОСТ 25779-90.

Алгоритм разработки методики заключался в следующем:

1. Обучение «электронного носа» по веществам-маркерам, диффундирующим из данного вида материала и подлежащим контролю на безопасность.
2. Обработка информации «электронного носа» и установление критериев для надежной идентификации диоктилфталата в смесях.

Отработка методики и апробация ее проведены в период с 20 июня по 1 октября 2015 года на более, чем 15 образцах игрушек с различным уровнем запаха, который оценивали по ГОСТ 25779-90 "Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля".

1. Обучение «электронного носа» по веществам-маркерам, диффундирующим из различных по природе пластмасс и подлежащим контролю на безопасность.

2. Обработка информации «электронного носа» и установление критериев для надежной идентификации специфических веществ-маркеров (фенола, стирола и ацетона) в смесях.

Отработка методики и апробация ее проведены на 10 образцах изделий бытового назначения (коробки для компакт-дисков, детали пылесоса, оконная рама и т.п.) из различного вида пластика с различным уровнем запаха.

По результатам исследования установлено, что для надёжной идентификации веществ-маркеров, специфичных для каждого из рассматриваемых видов пластика, и определения их опасности необходимо применять минимум 6 сенсоров из набора «Polymers», уровень эмиссии токсикантов и уровень запаха определяли по площади «визуальных отпечатков»,  $S_{\text{в.о.}}$ , Гц·с, а присутствие их и распознавание – по набору минимум 7-х идентификационных параметров, рассчитанных по сигналам отдельных сенсоров из набора.

Для анализа необходима минимальная масса пробы 5 г; способ подачи пробы – фронтальный и инжекторный; время измерения – 120 с.

Результаты апробации методики продемонстрирована примером анализа 7 образцов изделий из разного типа пластмасс.

По результатам пьезокварцевого микровзвешивания РФФ над образцами рассчитаны площади полных «визуальных отпечатков», которая в наибольшей степени коррелирует с содержанием всех компонентов в равновесной газовой фазе над образцами пластмасс, которые могут сорбироваться на выбранных пленках сорбентов.

Установлено, что в 6 образцах из 7-ми площадь «визуального отпечатка» превышает в 5-7 раз допустимый уровень.

Для идентификации компонентов в РФФ над полимерными материалами для каждого образца рассчитаны идентификационные параметры  $A_{ij}$  и  $Y_{120\text{с}}$ , которые сравнивали с базой данных для чистых паров (табл.).

Таблица

Вещества-маркеры, присутствующие в РФФ над образцами

Образцы	Обнаруженные вещества	
	по $A_{ij}$	по $Y_{120\text{с}}$
1	спирты, стирол, ацетальдегид	спирты, толуол, фенол
2		спирты, толуол, бензол, ацетон, фенол
3		спирты, толуол, бензол, ацетальдегид, стирол, ацетон
4	спирты, толуол, ацетон	толуол, бензол, фенол, ацетон
5	спирты, толуол	толуол, ацетальдегид, фенол
6	ацетон	спирты, толуол, бензол, ацетальдегид, стирол, ацетон
7	ацетон, стирол	

Установлено, что по параметру  $Y_{120\text{с}}$  с высокой вероятностью образцы 1, 2, 5, 6 можно отнести к фенолформальдегидным пластикам, по наличию в РФФ паров фенола, специфичного вещества-маркера для данного вида пластмасс.

Образец 4 с высокой вероятностью можно отнести к винилхлоридным пластмассам, т.к. в РФФ по совокупности всех данных идентифицируется ацетон, который является газом-маркером для данного вида пластмасс, образец 3 относится к ПС пластикам. Идентифицировать образец 7 трудно.

На основании полученных данных разработан алгоритм идентификации полимерных материалов по специфическим газам-маркерам.

Так для определения вида пластмасс и оценки уровня эмиссии летучих органических соединений из полимерных материалов относительное отклонение площади

По результатам исследования установлено, что для надёжной идентификации диоктилфталата в игрушках из пластизола необходимо применять минимум 5 сенсоров из набора «Тоys», концентрацию диоктилфталата и уровень запаха определяли по площади «визуальных отпечатков»,  $S_{в.о.}$ , Гц·с, а присутствие его и распознавание – по набору минимум 3-х идентификационных параметров, рассчитанных по сигналам отдельных сенсоров из набора.

Для анализа необходима минимальная площадь поверхности  $2,0 \text{ см}^2$ ; способ подачи пробы – фронтальный; время измерения – 120 с.

Результаты апробации методики продемонстрирована примером объективной оценки запаха игрушки «1» и идентификации ДОФ. Для этого применен «электронный нос» с сенсорами набора «Тоys», сигналы которого представлены в таблице.

Таблица  
Интегральные отклики сенсоров (Гц) и суммарная площадь «визуального отпечатка» сигналов сенсоров в РФФ над пробами материала

№ Пробы	S1	S2	S3	S4	S5	$S_{\Sigma}$ , Гц·с	Уровень органолептической оценки
Дрейф	0	2	5	1	3	11	0
Игрушка «1»	86	52	162	11	404	715	5
Стандарт	10	5	7	3	4	28	0-1

Для игрушки «1» установлен существенный уровень эмиссии (выделения) летучих органических соединений из основы.

Для идентификации летучих компонентов проб проследим изменения в качественном составе воздуха над частями пластизола стандарта и игрушки «1».

Для распознавания природы этих соединений сравнивают показатели «электронного носа» для пробы и стандартных веществ различной природы: параметры  $A_{ij}$ . Чем больше число параметров  $A_{ij}$  для проб, отличающихся от контроля, тем существеннее отличия в запахе проб, которые с высокой степенью вероятности фиксируются при органолептической оценке потребителем и дегустаторами. И, наоборот, чем больше совпадает параметров для проб и стандартов, тем больше вероятность присутствия их в пробах.

В легколетучей части запаха игрушки присутствует с высокой степенью вероятности в значительном количестве все, или частично из указанных соединений: *диоктилфталат, этилацетат, бутилацетат, ацетон, ацетальдегид*.

Для идентификации диоктилфталата в РФФ над образцом наиболее информативными являются следующие идентификационные параметры:  $A_1, A_3, A_5$ ; менее информативными –  $A_6$ .

Правильность определения присутствия ДОФ и его высокое содержание подтверждено органолептической оценкой дегустаторов.

По результатам апробации рекомендованы оптимальные условия подготовки измерения, прописана методика измерения, которая внедрена в практику ООО «НИИ Суд-Эксперт» для проведения экспертиз товаров из ПВХ-пластизола.

Выводы: разработанная методика является уникальной, высокоэкспрессной (2 пробы в час), не энергозатратной, простой. Рекомендована к аттестации и широкому внедрению.

Рекомендации: разработать пропись методики для возможности обучения экспертов других организаций.

От ООО «НИИ Суд-эксперт»  
Ген. Директор  
Н.Н. Александрова



От ФГБОУ ВО «ВГУИТ»  
Зав. кафедрой физической  
и аналитической химии, д.х.н., проф.  
Т.А. Кучменко

Аспирант 3-го года обучения кафедры  
физической и аналитической химии  
Е.В. Дроздова

«УТВЕЖДАЮ»

Проректор по учебной работе ФГБОУ  
ВО «Воронежский государственный  
университет инженерных технологий»  
профессор *П. Г. Сухаров*



октябрь 2015 г.

## АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Настоящий акт составлен заведующей кафедрой физической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ВГУИТ) проф. Кучменко Т.А. с одной стороны и аспирантом 3-го года обучения ВГУИТ Дроздовой Е.В. с другой стороны о внедрении лабораторной работы «Оценка безопасности игрушек из пластизоля» в лабораторный практикум дисциплин «Анализ особых объектов», «Современные методы анализа» для специалистов, обучающихся по направлению 04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия, дисциплины «Сенсорные методы анализа» для бакалавров, обучающихся по направлению 38.03.07 – Товароведение.

Работа направлена на формирование профессиональных компетенций выпускников: использование основных законов естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применения методов математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ПК-4), понимания принципов работы и умения работать на современной научной аппаратуре при проведении научных исследований (ПК-9), владения методами регистрации и обработки результатов химических экспериментов (ПК-15), способности анализировать полученные результаты, делать необходимые выводы и формулировать предложения (ПК-19).

Для проведения лабораторной работы достаточно одного прибора «МАГ-8» с методологией «электронный нос» на группу из 8-15 чел. Для анализа необходима минимальная площадь поверхности  $2,0 \text{ см}^2$ , число проб 5-6 образцов.

*Порядок проведения занятий:*

- 1) Знакомство с прибором и программой (40 мин);
- 2) Проведения анализа: подготовка проб (60 мин); измерение на приборе (6-12 измерений по 5 мин, итого 30-60 мин);
- 3) Обработка результатов анализа (30 мин);

Общее время лабораторной работы: 180 мин (4 часа).

*Особенности:* измерение проводит преподаватель или обученный лаборант, студент.

Работа рекомендована также для магистров по направлениям подготовки 27.04.01-Стандартизация и метрология, 27.04.02 – Управление качеством.

Апробация работы осуществлена 02.10.2015 г. в группе X-111 (11<sup>50</sup> – 15<sup>10</sup>, ауд. 440)

От разработчиков лабораторной работы

Аспирант *Е.В. Дроздова* Е.В. Дроздова

от ФГБОУ ВО «ВГУИТ»

профессор *Т.А. Кучменко* Т.А. Кучменко