

На правах рукописи



ДРОЗДОВА Евгения Викторовна

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

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

- Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор
Кучменко Татьяна Анатольевна
- Официальные оппоненты:** Ермаков Сергей Сергеевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», институт химии, кафедра аналитической химии, профессор
Горбунова Марина Олеговна, кандидат химических наук, доцент, ГБОУ ВПО «Ростовский государственный медицинский университет Минздрава России», фармацевтический факультет, кафедра химии, заведующая
- Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Защита диссертации состоится «20» апреля 2016 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д.212.038.19 при Воронежском государственном университете по адресу: 394006, Воронеж, Университетская площадь, 1, № 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «26» февраля 2016 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета, к.х.н.



Столповская Н.В.

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). 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.

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.

Работа выполнена в рамках 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» з/к № 3409ГУ2/ 2014 от 09.09.2014; в рамках НИР кафедры физической и аналитической химии ФГБОУ ВО ВГУИТ.

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 ПВХ¹-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 простых 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^{mini}» (4 сенсора) для их детектирования в газовых смесях в широком диапазоне концентраций, обосновано время их эксплуатации, предложен алгоритм расчета идентификационных параметров по регистрируемому 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 матери-

¹**Принятые обозначения и сокращения:** ПКМ – пьезокварцевое микровзвешивание, ПКР – пьезокварцевый резонатор, F_0 – базовая частота колебаний кварцевой пластины ПКР, Гц; c – концентрация органических веществ в ячейке детектирования, мг/м³; РГФ – равновесная газовая фаза над анализируемой пробой; $V_{РГФ}$ – объем равновесной газовой фазы над объектом исследования, необходимый для проведения анализа, см³; $m_{пр}$ – масса пробы, необходимая для проведения анализа, г; $S_{селек}$ – коэффициент селективности i -того пьезосенсора; ПВХ – поливинилхлоридные материалы; МГК – метод главных компонент.

алы, 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^{mini}» 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 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 α_{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 231 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 выступлении на конференциях, широкой апробации разработанных способов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели и задачи, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

В **1-ой главе** представлен обзор проблем, связанных с большим распространением полимерных и полимерсодержащих материалов во всех сферах жизни человека. Систематизированы наиболее опасные и часто присутствующие в воздухе замкнутых помещений органические соединения, выделяемые полимерными и полимерсодержащими материалами: стирол, бензол, фенол, винилхлорид, формальдегид. Рассмотрены применение современных методов анализа и основные тенденции их развития: хроматографические, масс-спектрометрические методы, химических сенсоров для оценки интегральных показателей («электронные носы»); сравниваются их возможности, достоинства и недостатки.

Во **2-й главе представлены: характеристики объектов исследования**, которые выбраны, в соответствии с решаемыми задачами:

1) тест-вещества для подбора эффективных модификаторов сенсоров и оптимальных условий для отдельного/суммарного детектирования ЛОС полимерных материалов на уровне микроконцентраций: *индивидуальные соединения* (алифатические спирты (C_2-C_5) нормального и изомерного строения, арены (бензол, толуол, стирол, фенол), сложные эфиры (этилацетат, бутилацетат), кетоны (ацетон), диоктилфталат; *их смеси* (двухкомпонентные и трехкомпонентные в различных соотношениях содержания), характерных для разных типов полимеров), *РГФ¹ над образцами полимерных материалов различной природы для адаптации способов и поиска надежных приемов обработки многомерных данных без детального анализа состава.*

2) Объекты анализа: листовые композиционные материалы (древесностружечные 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.

Характеристика модификаторов электродов ПКР. Для сорбции паров тест-веществ выбраны стандартные хроматографические (фирмы «AlfaAesar», США) и другие фазы: пчелиный воск, ПВ; пчелиный клей (прополис), ПК, прополис модифицированный хлоридом железа (III), ПК с $FeCl_3$, поливинилпирролидон, ПВП; дициклогексан-18-краун-6, ДЦГ-18-К-6; октилполиэтоксифенол (тритон X-100) ТХ-100; триоктилфосфиноксид, ТОФО; полифениловый эфир, ПФЭ; ди- β -цианоэтокси-диэтиловый эфир, ДВЦ-ЭДЭЭ; полиэтиленгликоль 2000, ПЭГ-2000 и его эфиры – сукцинат, ПЭГС; адипонат, ПЭГА; себацинат, ПЭГСб; фталат, ПЭГФ, полидиэтиленгликоль сукцинат, ПДЭГС. Растворители сорбционных фаз (толуол, этанол, ацетон), «ч.д.а» (РеаХим).

Сорбцию проводили в статических условиях с инъекцией и фронтальным вводом паров в ячейку детектирования 8-миканального анализатора газов «МАГ-8» (Россия). В программном обеспечении «МАГ-Soft» фиксировали частоты колебаний сенсоров (F_i , Гц), относительные их изменения (ΔF_i , Гц) во времени с шагом 1 с в виде хронохотограмм, а также аналитические сигналы сенсоров (ΔF_{max} , Гц), проводили статистическую обработку. Аналитические сигналы мультисенсорной системы: «визуальные

отпечатки» максимумов, кинетические «визуальные отпечатки» и их площадь ($S_{B.O.}^{max}$, Гц², $\Sigma S_{B.O.}$, Гц·с). Время измерения – 120 с.

Для проверки достоверности и правильности полученных результатов на разных этапах применяли газовый хромато-масс-спектрометр с электронной ионизацией GCMS-QP5050 A (в Institute of Bioanalytical Chemistry, Saarland University (Saarbrücken, Германия), спектрофотометр Shimadzu UV mini 1240 (лаборатория ЦКП ВГУИТ), органолептический анализ.

Многомерный анализ данных проводили с помощью пакета программ The Unscrambler v. 10.0.3 (trial version).

В **3-ей главе** приводится обоснование применения массива пьезосенсоров для оценки безопасности полимерных материалов.

Новые подходы по расширению информативности данных электронного носа «МАГ-8». Выбор набора измерительных элементов для решения задач идентификации тест-веществ осуществляли в условиях предельных нагрузок относительно концентраций выбранных аналитов. Предварительно оценивали основные выходные сигналы и эксплуатационные характеристики сенсоров: максимальные сигналы сенсоров – самые простые регистрируемые отклики системы, среднеквадратичное отклонение откликов, массовую чувствительность микровзвешивания. Рассчитывали относительную сорбционную ёмкость a пленок сорбентов для паров тест-веществ (рис. 1).

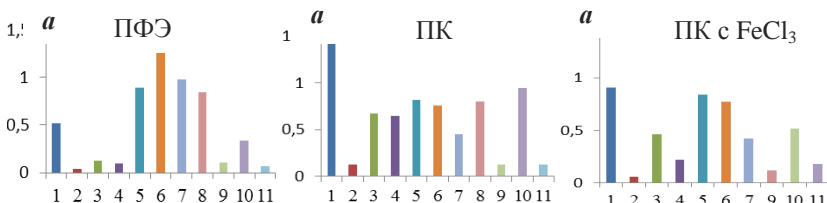


Рис.1. Гистограммы (спектры) сорбционной емкости пленок к тест-веществам: 1 - ацетон; 2 – формальдегид; 3 – этанол; 4 – пропанол-2; 5 – этилацетат; 6 - бензол; 7 – толуол; 8 – о-килол; 9 – фенол; 10 – гексан; 11 – вода.

Большинство выбранных пленок характеризуются незначительной сорбционной емкостью для паров фенола, формальдегида, пропанола-2 и толуола. Эффективно взвешиваются пьезосенсорами с пленкой пчелиного клея пары ацетона; с пленками ТХ-100, ДЦГ 18-К-6 и ПФЭ – пары бензола, что связано с их растворяющей способностью по отношению к этим сорбентам.

Для оценки возможности детектирования органических соединений в присутствии толуола – основного мешающего компонента любых видов полимеров, оценивали коэффициент селективности ($S_{селек}$) пьезосенсоров с выбранными покрытиями относительно этого соединения. Для пьезосенсоров с покрытиями ПЭГСб, ПЭГФ, ПДЭГС, ДЦГ-18К6, ТХ-100, ТОФО, ПФЭ, ПК и ПК с FeCl₃ величины коэффициентов селективности к изученным ЛОС близки между собой (универсальные покрытия). Пьезосенсоры с пленками ПЭГ-2000, ПЭГС, ПЭГА, ПВП, ДВЦ-ЭДЭЭ характеризуются низкой чувствительностью

и имеют малоразличимые коэффициенты селективности ко всем изученным тест-веществам. Коэффициенты селективности для пьезосенсора с пленкой ПФЭ значимы для ароматических спиртов (селективное покрытие).

Выбраны 9 пьезосенсоров с пленками ПК с FeCl_3 , ПДЭГС, ПЭГСб, ПЭГФ, ТОФО – для оценки суммарного содержания ацетона, спиртов $\text{C}_2\text{-C}_4$, этилацетата и аренов; ТХ100, ДЦГ18К6, ПФЭ – детектирования бензола/толуола; ПК – детектирования ацетона. Дополнительно в выбранный массив был включен сенсор с пленкой ПВ, который проявляет активность к предельным углеводородам и О-содержащим соединениям.

Для оценки вклада (φ , %) откликов каждого пьезосенсора в площадь «визуального отпечатка» сигналов $\Sigma S_{B,O}$ – основную количественную характеристику массива сенсоров, связанную с содержанием ЛОС в равновесной газовой фазе, рассчитаны площади под кривой для отдельных i -тых пьезосенсоров S_i , Гц·с (табл.1).

Таблица 1 – Средние площади под кривой сигналов i -того пьезосенсора в парах некоторых тест-веществ за 120 с детектирования ($n=3$; $P=0,95$)

Аналиты	Параметры	Сорбенты			
		ПЭГФ	ПФЭ	ТОФО	$\Sigma S_{B,O}$
Ацетон	S_i , Гц·с	6804*±680	5137±513	1884±376	30456±5177
	Доля, φ %	22,3	16,9	6,2	100
Бензол	S_i , Гц·с	3358±269	8609±319	2760±276	29160±1450
	Доля, φ %	11,5	29,5	9,5	100
Толуол	S_i , Гц·с	1300±260	5102±510	1714±80	15550±778
	Доля, φ %	8,4	32,8	11,0	100
Фенол	S_i , Гц·с	1283±180	906±91	3521±915	11824±946
	Доля, φ %	10,9	7,7	29,9	100

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

Полезный вклад в аналитический сигнал для сенсоров с универсальными пленками ПЭГС, ПЭГСб, ПК, ПВ, ПК с FeCl_3 для всех аналитов одинаков и может быть малым (ПК) и значительным (ПЭГСб). Зависимость прослеживается для всех выбранных аналитов, т.е. S_i , Гц·с является наиболее информативным откликом отдельных сенсоров, что повышает надежность детектирования аналитов.

По результатам анализа a , $S_{селек}$ устойчивости пленок выбран состав и число сенсоров массива, оптимального для детектирования ЛОС полимеров – «Polymers»:

1. ПВ 2. ПК 3. ПК с FeCl_3 4.ПЭГСб 5. ПЭГФ 6. ПДЭГС (ПЭГС) 7. ПФЭ. 8. ТОФО

Идентификация тест-веществ высоких концентраций. Повысить информативность результатов измерений выбранного массива пьезосенсоров позволяют параметры эффективности сорбции паров – A_{ij} , рассчитываемые как отношение ΔF_{max} , отдельных пьезосенсоров в парах индивидуальных аналитов. Установлено, что раздельное определение толуола и бензола не возможно, что связано с их близкими сорбционными свойствами. По параметрам эффективности сорбции возможно надежно детектировать пары ацетона, ацетальдегида на уровне от 15 ПДК_{с.с.} и фенола на уровне от 10 ПДК_{с.с.}

Сорбция и идентификация тест-веществ низких концентраций. Возможность идентификации разбавленных паров тест-веществ оценивали при их содержании в пределах концентраций до 10 ПДК_{с.с.}

Установлено, что идентификационные параметры для бензола и толуола не зависят от их содержания и составляют $0,7 \pm 0,2$, тогда как для фенола они сильно изменяются для больших ($0,04 \pm 0,02$) и малых концентраций ($0,5 \pm 0,2$). Также установлены идентификационные параметры для ацетона на уровне до 10 ПДК_{с.с.} и стирола. Практически для всех смесей с фенолом затруднено детектирование его паров по выбранным ранее параметрам.

Для повышения надежности идентификации паров ЛОС малых концентраций предложен кинетический коэффициент Y_i , который отражает особенности взаимодействий в системе «сорбат–сорбент», определяемые энергией связей между молекулами «сорбат–сорбтив» (E_{s-sv}) и «сорбтив–сорбтив» (E_{sv-sv}). Величину Y_i предложено рассчитывать как отношение сигналов пьезосенсора в конечный (через 120 с) и начальный (через 5 с от начала) моменты измерения.

Установлено, что для паров фенола для наиболее информативных пьезосенсоров $Y_{120/5} > 2,0$, что связано с накопительной сорбцией в пленку сорбента. Такая сорбция отражается в раскручивающейся форме геометрической фигуры кинетического «визуальных отпечатков», для толуола $Y_{120/5}$ близок к 1 – симметричная форма фигуры кинетического и сокращенного «визуального отпечатка» относительно оси A (рис. 2). 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 $E_{s-sv} \approx E_{sv-sv}$

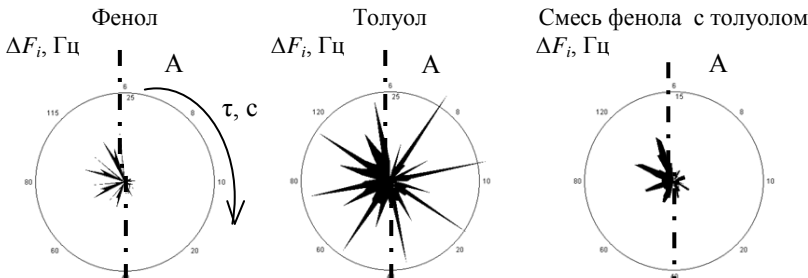
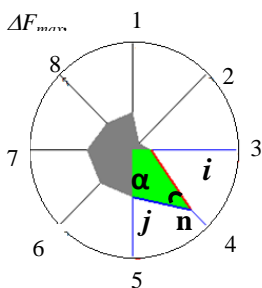


Рис. 2 Кинетические «визуальные отпечатки» сигналов пьезосенсоров в парах фенола, толуола и их смеси

Кинетический коэффициент сорбции $Y_{120/5}$ рассчитан для модельных смесей фенола с ацетоном и толуолом. В смеси с ацетоном возможно определение фенола по $Y_{120/5} = 2,4 \pm 0,2$ (для сенсора с пленкой ПЭГСб более, чем при 500-кратном избытке ацетона). Определению фенола не мешает 10-кратный избыток толуола. Параметр $Y_{120/5}$ более информативен, чем A_{ij} для идентификации паров.

Дополнительно с помощью разработанной программы рассчитывали геометрические параметры фрагментов фигуры «визуальных отпечатков» максимальных сигналов сенсоров, отражающие особенности взаимодействия тест-веществ 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 (рис. 3). В качестве новых параметров микровзвешивания предложены:



- параметр m_{ijn} – рассчитываемый как соотношение проекций сигналов сенсоров i и j на сигнал сенсора n (рис. 4);

- параметр α_{ijn} – угол между этими проекциями, выраженный в рад.

Рис. 3. Графическая интерпретация новых вторичных параметров пьезокварцевого микровзвешивания.

С помощью выбранных параметров надежно идентифицируются пары ацетона и фенола. 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).

По набору значений параметров A_{ij} , $Y_{120/5}$, m_{ijn} и α_{ijn} , возможно получить информацию о качественном составе смеси и они должны входить в итоговую матрицу результатов микровзвешивания.

Проведено РГК-моделирование полученной матрицы параметров для ортогонализации данных и увеличения независимости переменных с проверкой методом кросс-валидации при заданном уровне значимости ($\alpha = 0,05$). Установлено, что значимыми для исследуемых веществ являются 1, 2, 5 и 6 главные компоненты, соответствующие идентификационным параметрам: 1 ГК – $A(\text{ПЭГФ/ТОФО})$, 2 ГК – $A(\text{ПКсFeCl}_3/\text{ТОФО})$, $A(\text{ПЭГсБ/ТОФО})$, 5 ГК – $A(\text{ПДЭГс/ТОФО})$, $A(\text{ПДЭГс/ПФЭ})$, 6 ГК – $A(\text{ПК/ПКсFeCl}_3)$, $A(\text{ПКсFeCl}_3/\text{ПФЭ})$. По данным параметрам, с учетом критериев совпадения, в смесях из проверочной выборки идентифицировали толуол, ацетон и фенол (табл. 3).

Таблица 3 – Рассчитанные значения идентификационных параметров A_{ij} и критериев d для модельных смесей из проверочной выборки и тест-веществ

Аналиты	A_{23}	A_{37}	A_{38}	A_{48}	A_{58}	A_{67}	A_{68}
Толуол	0,8	0,4	1,3	2,3	1,8	0,5	1,5
Ацетон	0,7	0,6	0,4	1,4	1,1	0,9	0,8
Фенол	0,2	1,6	0,8	0,5	0,3	2,5	0,5
Смесь толуола, ацетона и фенола (0,2:8,7 :0,021 мг/м ³)	1,0	0,4	0,8	0,2	2,4	0,8	1,6
Смесь толуола, ацетона и фенола (0,3:9,6 :0,038 мг/м ³)	0,8	0,4	0,8	0,3	1,8	0,7	1,2
Смесь толуола, ацетона и фенола (0,2:8,7 :0,038 мг/м ³)	0,6	0,9	1,4	0,1	2,8	1,3	2,0
Смесь толуола, ацетона и фенола (0,3:9,6 :0,021 мг/м ³)	0,5*	1,0	1,6	0,2	2,8	1,3	2,0
Смесь фенола с ацетоном (0,038:1,74 мг/м ³)	0,5	1,3	2,0	0,6	2,5	2,0	3,0
Смесь фенола, ацетона и толуола (0,041:1,74:0,22 мг/м ³)	0,7	1,0	1,5	0,5	3,5	2,0	3,0
d	0,3	0,2	0,3	0,3	1,2	0,8	1,0

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

По совокупности всех идентификационных параметров фенол правильно обнаружен во всех смесях, а для ацетона и толуола чувствительность параметров не высокая. Не наблюдается ложно положительных результатов, что говорит о специфичности параметров и по их совокупности возможно увеличение чувствительности обнаружения их в смесях.

На выбранном массиве сенсоров с инъекционным вводом пробы возможно надежно идентифицировать по прилученным параметрам и коэффициентам: бензола/толуол, ацетон и фенол на уровне до 10 ПДК_{с.с.}. При этом минимально-достаточным для идентификации аналитов является набор сенсоров с пленками ПФЭ, ТОФО, ПЭГСб (или ПЭГС/ПЭГФ), ПК с FeCl₃ (или ПК) – «Polymers^{mini}».

Количественный анализ на массиве «Polymers». Построены изотермы сорбции на выбранном массиве проводили в широком диапазоне концентраций тест-веществ (рис. 4).

Сопоставили чувствительность изотерм сорбции для выбранных аналитов в зоне концентраций, когда содержание их в ячейке детектирования одинаковое. Для аренов-изологов этот параметр существенно различается (табл. 4) и достигает максимального значения для толуола и минимальное для фенола.

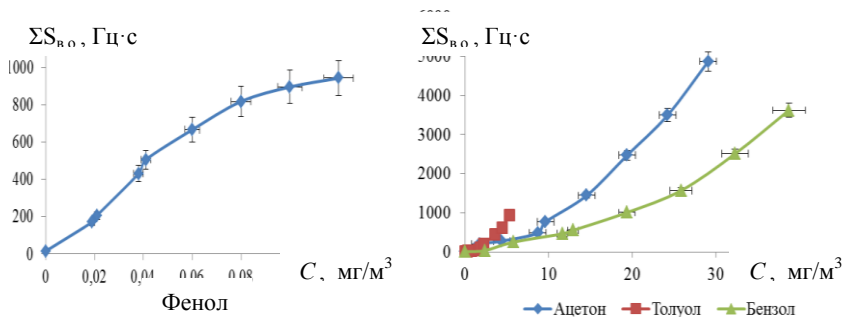


Рис. 4. Зависимости площади «визуальных отпечатков» сигналов сенсоров от концентрации паров аналитов в ячейке детектирования.

Проведены квантово-химическое моделирование полуэмпирическим методом (АМ1) для расчёта межмолекулярных взаимодействий в системе «аналит-аналит» (табл. 4).

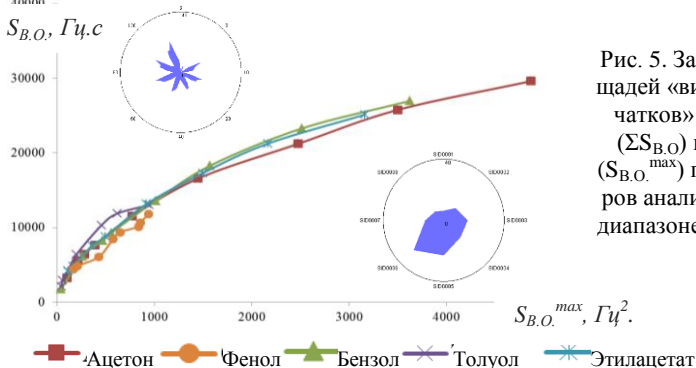
Таблица 4 – Чувствительность ПКМ паров и E_{sv-sv} в системе «аналит-аналит»

Аналиты	k , Гц·с	E_{sv-sv} , а.е.э.
Ацетон	15,3	0,004342
Этилацетат	61,7	0,010686
Хлороформ	82,7	0,001077
Бензол	15,2	0,000128
Толуол	23,8	0,000083
Фенол	6,5	0,013108

Чем больше E_{sv-sv} (для фенола), тем меньше средство выбранного массива к этому веществу и тем меньше чувствительность микровзвешивания его паров. Такая зависимость выполняется для соединений внутри гомологического ряда. Оценить вклад

кинетики взаимодействия в суммарный аналитический сигнал при проведе-

нии количественного анализа позволяет сопоставление площадей «визуальных отпечатков» - построенных по максимальным откликам сенсоров, $S_{B,O}^{max}$, Гц², и кинетических $\Sigma S_{B,O}$, Гцс (рис. 5).



Нелинейный характер зависимости $\Sigma S_{B,O} = f(S_{B,O}^{max})$ отражает изменения в структуре пленки при переходе от адсорбции малых к большим концентрациям аналитов. Изменяются кинетика сорбционно-десорбционных взаимодействий, параметры выходных кривых сенсоров и время регенерации системы. Эти закономерности проявляются во всех изученных системах (рис. 5). Из этого следует, что уравнение Сауэрбрея в классической форме нельзя применять для решения задач количественного анализа, т.е. рассчитывать массу сорбата по значениям ΔF_{max} . Наиболее корректными окликами для массива сенсоров с полимерными пленками являются S_i и $\Sigma S_{B,O}$.

На основании проведенных исследований сформирована таблица основных количественных характеристик микровзвешивания наиболее чувствительными сенсорами из массива «Polymers» (табл. 5).

Таблица 5– Основные количественные характеристики микровзвешивания массивом сенсоров паров тест-веществ (n=3; P=0,95)

Параметры, мг/м ³	Сорбенты					
	ПЭГС6	ПЭГФ	ПДЭГС	ПФЭ	ТОФО	$\Sigma S_{B,O}$
Ацетон						
[C _{min} – C _{max}],	1,2-29,1	1,7-29,1	4,4-29,1	1,7-29,1	9,6-29,1	9,6-29,1
ПрО	1,0	1,2	1,7	1,4	8,7	0,6
Бензол						
[C _{min} – C _{max}]	2,5-16,5	2,5-16,5	4,9-16,5	2,5-16,5	5,5-16,5	5,5-16,5
ПрО	1,5	1,5	3,9	1,0	14,9	1,3
Толуол						
[C _{min} – C _{max}]	1,8-5,3	3,5-5,3	2,2-5,3	1,6-5,3	2,2-5,31	1,8-5,3
ПрО	1,7	2,6	5,0	0,8	2,1	0,8
Фенол						
[C _{min} – C _{max}]	0,019-0,12	0,019-0,12	0,021-0,12	0,019-0,12	0,038-0,12	0,04-0,12
ПрО	0,018	0,018	0,019	0,010	0,027	0,006

Для реализации качественного и количественного анализа РГФ и воздуха по определению ЛОС полимеров минимально достаточен набор сенсоров «Polymers^{mini}» с пленками: ПФЭ, ТОФО, ПЭГСб, ПК с FeCl₃ (или ПК).

Обоснование срока службы пьезосенсоров при детектировании паров органических соединений. Для оценки дрейфа базовой линии массив из 4-х наиболее информативных пьезосенсоров нагружали парами тест-веществ в широком диапазоне концентраций в течение 2-х лет в произвольном порядке. В зависимости от природы пленки время выхода на рабочее состояние сенсора варьировалось от 1 недели до нескольких месяцев (рис. 6, зона I).

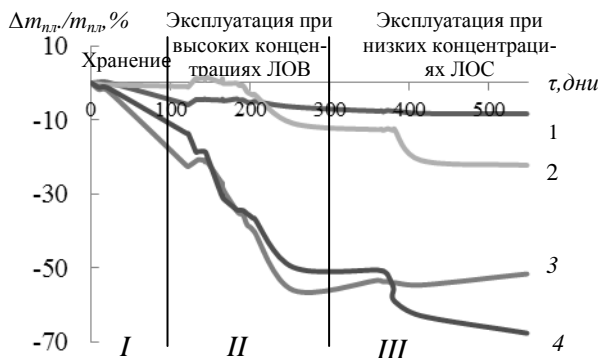


Рис. 6. Дрейф базовой линии пьезосенсоров с пленками ПЭГСб (1), ПДЭГС (2), ПФЭ (3), ТОФО (4) при сорбции паров органических веществ во времени.

При жестких условиях эксплуатации сенсоров потеря массы пленок ($\Delta m_{пл.} * 100\% / m_{пл.}$) за полгода эксплуатации значительная (рис. 6, зона II). Наиболее стабильными являются пленки на основе сополимеров полиэтиленгликоля (себацината, сукцината), с потерей массы пленок не более 10 % (линии 1 и 2, рис. 6). Для пленок ТОФО и ПФЭ дрейф базовой линии существенно больше и потеря массы до 60 % (линии 3,4, рис.6). После 150 дней эксплуатации пьезосенсоров в концентрированных парах ЛОВ наблюдается стабилизация базовых линий и возможен количественный анализ (рис. 6, зона III).

Для учета дрейфа базовых линий использовали подход, основанный на корректировке матрицы данных (X) с применением метода главных компонент. Метод компенсации дрейфа заключается в удалении из матрицы данных компонент дрейфа сенсоров ($X_{кор} = X - Xp^T$). Рассчитаны метрологические характеристики для обнаружения веществ с применением идентификационных параметров A_{ij} и Y_i при эксплуатации сенсоров в течение 1,5 лет (табл. 6).

Таблица 6 – Характеристики идентификации ацетона и толуола по совокупности параметров A_{ij} и Y_i для массива сенсоров

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

Идентификация паров ацетона и толуола по параметрам A_{ij} и Y_i высоко чувствительно и эффективно.

Количественный анализ возможен в течение 2-х мес. эксплуатации при нагрузке высокими концентрациями тест-веществ и 1-го года при сорбции разбавленных паров. Идентификация веществ по A_{ij} и Y_i возможна в течение 1 года при сорбции микроколичеств. Решение задач классификации смесей возможно с учетом компенсации дрейфа сигналов массива 4-х пьезосенсоров в течение 2-х лет эксплуатации.

В 4й главе рассмотрены способы оценки уровня эмиссии легколетучих органических соединений из полимерных материалов. Доказана возможность применения набора «Polymers» для оценки уровня эмиссии ЛОС и безопасности полимерсодержащих материалов. Изделия разделяли 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, ДСП²). 3. С полимерными пленками или не блочные (обои, искусственная кожа, пластизол). 4. Воздух в локальных точках над полимерными изделиями.

Разработаны и широко апробированы способы оценки уровня эмиссии токсичных соединений из полимерных материалов: 1.Способ оценки уровня эмиссии ЛОС и безопасности листовых композиционных материалов; 2. Анализ воздуха в замкнутых помещениях; 3. Способ анализа изделий из ПВХ-пластизоля; 4. Способ идентификации вида пластмасс по специфическим веществам в РГФ над ними; 5. Способ определения опасности полимерных материалов. Общими для всех способов являются: 1) *условия подготовки проб*: режим термостатирования 20 мин не более, чем при $20 \pm 1^\circ\text{C}$; 2) *аналитическая форма* объекта исследования – нативная (измельчение для проб в твердом состоянии), возможен анализ без разрушения; 3) *производительность анализа* – 4 пробы/час при кратности воспроизведения $n=3$. Рассмотрим подробнее некоторые из них.

4.1 Способ идентификации вида пластмасс по специфическим веществам в РГФ над ними продемонстрирован на образцах изделий непивцевых пластмасс наиболее распространенных в быту (фенолформальдегидных, стирольных и винилхлоридных). Для каждого вида пластмасс характерен свой состав РГФ и специфические тест-вещества: фенол (фенолформальдегидные), стирол (полистирольные), ацетон (винилхлоридные). Помимо целевых компонентов учитывали присутствие универсальных – спирты C_3 - C_4 , толуол, бензол. Для получения информации о составе РГФ над пробами применяли идентификационные параметры A_{ij} и Y_i , m_{ijn} и α_{ijn} . Идентификация полимеров при низком уровне эмиссии ЛОС затруднена, при высоком – надежна (табл.7).

Для проверки правильности интерпретации результатов проводили газохроматографический анализ образцов при нескольких температурных режимах нагрева пробы при анализе head space: от 30 до 100 °C с шагом в 10 °C и применяли метод молекулярно-абсорбционной спектроскопии (МАС) для определения фенола в полимерных изделиях (табл. 7). Пики на хроматограмме зафиксированы при нагреве пробы выше 70 °C. При этом методом пьезоквар-

² ДВП – древесноволокнистая плита; МДФ – древесноволокнистая плита из мелкодисперсной древесной стружки; ДСП – древесностружечная плита.

цевого микровзвешивания соединения детектируются в РФФ уже при температуре 20 °С. С применением массива «Polymers» надежно идентифицируются фенолформальдегидные и полистирольные пластики, ПВХ-пластизоли.

Таблица 7- Идентификация полимеров по результатам детектирования веществ-маркеров 3-мя методами

Номера образцов	Идентифицируемые соединения			Вид полимера
	ПКМ массивом сенсоров	Газохроматографический анализ	МАС	
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	–	ПС
5	Спирты	Фенол	–	?
6	Фенол, спирты	Фенол, толуол, этилбензол, стирол, бутанол-1	–	ФФ
7	Фенол	–	Фенол	ФФ
8	Ацетон	Кетон, гексанол, N,N-диметилформамид и др.	–	ПВХ

Предложен алгоритм классификации полимерных изделий на группы опасности аналогично классификации для твердых бытовых отходов (табл. 8). Для определения группы опасности полимера из идентифицируемых в нем ЛОС выбирали вещество с наивысшим классом опасности. Учитывали содержание их по ΔF_{max} наиболее специфических сенсоров (табл. 8).

Анализатор газов «МАГ-8» позволяет существенно сократить времена измерения (120 с) и получить общую, но важную первичную информацию о состоянии образца, не требуют сложной подготовки пробы к анализу.

Все способы прошли апробацию и внедрены в практику предприятий и лабораторий (ООО «НИИ Суд-Эксперт» и ООО МИП «ПолиМирПлюс»), а также и учебный процесс на кафедре физической и аналитической химии ВГУИТ.

Таблица 8 – Критерии и результаты ранжирования образцов на группы опасности по сигналам массива «Polymers»

Алгоритм оценки опасности полимеров			
Класс опасности соединения	Уровень их содержания (по ΔF_{max})	Группы опасности	
2	От 5 ПДК _{с.с.} и выше	Высоко опасные	II
3	От 10ПДК _{с.с.} и выше		
3	От 5 ПДК _{с.с.} и выше	Умеренно опасные	III
4	От 10ПДК _{с.с.} и выше		
2 или 3	До 5 ПДК _{с.с.}	Малоопасные	IV
4	От 5ПДК _{с.с.} и выше		
2 или 3	Ниже уровня ПДК _{с.с.}	Практически Неопасные	V
4	До 5 ПДК _{с.с.}		

Применение методов хемотрики для прогнозирования органолептических свойств запаха полимеров. Построена модель по результатам анализа 30 проб для прогнозирования стандартных органолептических показателей по результатам пьезоэварцевого микровзвешивания РФФ над изделиями из ПВХ-пластизоля. Применяли методы определения приемлемости запаха

игрушки и описательный (дескрипторный). Для стандартизации оценки запаха выбраны основные дескрипторы «неприятный», «сладкий».

В качестве входных параметров моделирования выбраны S_i , ΣS_i . Установлено, что в пределах погрешности прогнозирования значения приемлемости запаха совпадают со значениями, определенными органолептическими испытаниями проверочной выборки (20 игрушек) (табл. 9).

Предложенная модель надежно выделяет из выборки пробы не соответствующие нормативам.

Таблица 9 – Сравнение результатов дегустационной оценки и прогноза ее по расчетам модели, основанной на информации массива сенсоров

Название образца	Баллы	Определенные дескрипторы	Предсказанные дескрипторы	Прогнозное значение
«Карри» (зеленая)	4	«сладкий», «неприятный»	«Смешанный»	$3,0 \pm 0,4$
«Сыр»	4	«специфический», «сладковатый», «резкий», «неприятный»	Смешанный, сладкий	$4,1 \pm 0,8$
Набор полицейского	4	«резкий», «сухой», «неприятный»	Смешанный (не ПВХ)	$3,1 \pm 0,6$
Часы розовые	3	«смешанный», «сладкий», «неприятный»	Неприятный	$3,2 \pm 0,3$
Резинка черные	3	«слегка заметный»	Неприятный	$2,8 \pm 0,3$
Стандарт	1	«слегка заметный»	Не заметный	Меньше 2

Глава 5. Представлены макет и принцип действия портативного анализатора на основе 4-х сенсоров для анализа как в автономно, так и при совмещении с ПК в режиме «на месте» как воздуха, так и уровня эмиссии ЛОС из полимерных материалов и изделий на их основе (рис. 7).

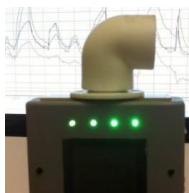


Рис. 7. Действующий макет анализатора газов на основе 4-х пьезосенсоров

Демонстрация возможностей портативного анализатора газов для анализа 5 образцов игрушек из ПВХ-пластизоля и 3 пробы артефакта. Результаты тестирования анализируемых проб на массиве 4-х сенсоров из набора «Polymers^{mini}» представлены в табл. 12.

Пробы 3, 6 и 7 имеют высокий уровень эмиссии веществ, что коррелирует с данными, полученными при анализе их на анализаторе «МАГ-8» и ГХ-масс-спектрометрией. Результаты идентификации соединений в образцах игрушек представлены в табл.10.

Сокращение числа сенсоров приводит к уменьшению надежности детектирования. Основные тест-вещества, которые определяют безопасность изделия из ПВХ-пластизоля (диоктилфталат, ацетон), детектируются надежно. 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».

Таблица 10 – Сравнение результатов анализа игрушек из ПВХ-пластизоля двумя способами ($n = 3, p = 0,95$)

Образцы	Прибор и условия измерений		Кратность превышения ПДК _{сс}	Опасность
	«МАГ-8» (закрытая система, навеска)	Портативный анализатор, (без отбора проб)		
Игрушка «Сыр»	ДОФ, гексан, керосин, ацетон	Диоктилфталат (ДОФ), толуол, бензол	100	II
Игрушка «Мишка»	ацетон, этилацетат	ацетон, этилацетат, ДОФ	10	III
Резиновая игрушка	ацетон, этилацетат	ДОФ, ацетон, эфиры	2 (норма)	IV
Игрушка «Фризби»	ДОФ, гексан, керосин, ацетон	ДОФ, эфиры	10	III
Игрушка «Курица»		ДОФ, толуол, бензол	100	II

ВЫВОДЫ

- Сформирован универсальный массив 8-ми пьезосенсоров «Polymers» по результатам 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 a_{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, $\Sigma S_{в.о.}$.

- 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^{mini}».

Основное содержание диссертации изложено в статьях:

1. 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.
2. Кучменко Т.А. Обоснование срока службы газовых пьезосенсоров при детектировании паров органических соединений/ Т.А. Кучменко, А.А. Шуба, Е.В. Дроздова //Журн. прикладной химии – 2015. – Т.88, вып. 12. – С. 1751-1763.
3. 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.
4. 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.
5. 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, Y.V. Drozdova // 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.
6. 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.
7. 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.

В 4-х патентах на изобретения:

1. Патент 2571280 C1RU. МПК G01N33/00. Портативный анализатор газов с массивом пьезосенсоров / Т.А. Кучменко, Дроздова Е.В. // № 2014132682/15; заявл. 07.08.2014; опубл. 20.12.2015.
2. 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 // № 2014114704/15; заявл. 14.04.2014; опубл. 10.07.2015
3. Патент 2550962 RU. МПК G01N27/00, G01N 33/44. Способ оценки безопасности упаковочных полимерных материалов для тепловой обработки вакуумированных пищевых продуктов / Т.А. Кучменко, Н.С.Родионова, Р.У.Умарханов, Е.С.Попов, Т.И.Бахтина, Е.В. Бердникова (Дроздова), Де-Союза Л.Д.К // № 2013122429/15;заявл.: 16.05.2013; опубл.: 20.05.2015.
- 4 Патент 2569759 C1 RU. МПК G01N33/28.Способ оценки степени отработки моторных масел / Т.А. Кучменко, Е.В. Дроздова, Ж. Ю. Кочетова, О. В. Базарский // № 2014151333/15; заявл.: 17.12.2014; опубл. 27.11.2015.

Соискатель благодарит за консультации, помощь на разных этапах выполнения работы Шуба А.А., Силину Ю.Е., Игуменову Т.И., Порядину Д.А.
