

УДК 543.613

ПРИМЕНЕНИЕ МАССИВА ПЬЕЗОСЕНСОРОВ ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНЫХ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПЛАСТМАСС

Т.А. Кучменко, Е.В. Дроздова

*ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет
инженерных технологий»,
факультет экологии и химической технологии
Российская Федерация, 394000, Воронеж, пр. Революции, 19
berd13nikova@rambler.ru*

Поступила в редакцию 16 сентября 2013 г.,
после исправления – 22 января 2014 г.

Разработан экспрессный способ определения легколетучих компонентов в изделиях из фенолформальдегидных пластмасс путем детектирования их в равновесной газовой фазе с применением массива пьезосенсоров. В идентичных условиях изучена сорбция паров веществ-маркеров, которые являются основными загрязняющими веществами, диффундирующими в воздух из бытовых полимерных изделий. Подобран массив из 8 пьезосенсоров, обеспечивающий минимальное влияние паров воды на результаты микровзвешивания; максимальную чувствительность к одному/нескольким классам органических соединений; идентификацию фенола/формальдегида в смесях. Разработан способ оценки уровня эмиссии фенола, формальдегида, толуола, ацетона из бытовых полимерных изделий с применением массива пьезосенсоров. Предложено ранжирование образцов непищевых полимеров на группы по степени опасности с учетом суммарного содержания легколетучих органических соединений и наличия фенола/формальдегида. Основным критерием для обоснования принадлежности полимера к какой-либо группе является наиболее информативный аналитический сигнал массива пьезосенсоров – площадь «визуального отпечатка». Правильность определения фенола в полимерах проверена по стандартной спектрофотометрической методике с 4-аминоантипирином, показана удовлетворительная сходимость результатов обоих способов. Предложенный способ позволяет существенно снизить экономические и временные затраты на проведение анализа и расширить аналитическую информацию о содержании других легколетучих веществ за одно измерение.

Ключевые слова: анализ, безопасность, пластмассы, фенол, формальдегид, пьезосенсоры, «электронный нос».

Кучменко Татьяна Анатольевна – доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий».

Область научных интересов: разработка и применение в анализе систем с искусственным интеллектом на основе газочувствительных пьезосенсоров с наноструктурами, применение в различных областях анализа.

Автор 400 публикаций.

Дроздова Евгения Викторовна – аспирант первого года обучения кафедры физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий».

Область научных интересов: применение систем с искусственным интеллектом на основе газочувствительных пьезосенсоров для анализа изделий на основе полимерных материалов.

Автор 12 публикаций.

Введение

Распространенность пластмасс обусловлена долговечностью, пластичностью, прочностью, удобством в использовании изделий из них. В то же

время в составе пластиковых изделий содержатся десятки различных компонентов, некоторые при эмиссии оказывают негативное влияние на экологию закрытых помещений и здоровье человека. К наиболее опасным легколетучим компонентам по-

лимерных изделий относятся, в частности, стирол, ксилол, фенол, винилхлорид, формальдегид [1, 2]. Наибольшее промышленное значение имеют полимеры, полученные из олигомеров на основе фенолов и формальдегида – фенолформальдегидные полимеры, производство которых составляет около 95 % от общего числа феноло-альдегидных полимеров. Их используют в качестве связующего вещества для производства слоистых пластиков, клеевых композиций, газонаполнителей пластмасс, изделий из минеральной ваты и строительных материалов [3]. Серьезным недостатком изделий из фенолформальдегидных смол является их слабая светостойкость и запах, определяемые содержанием в них некоторого количества свободного фенола и формальдегида. Кроме неприятного запаха, постоянная эмиссия фенола и формальдегида, относящихся соответственно ко II и I классам опасности, нарушают экологический климат в закрытом помещении, что является одной из основных причин развития заболеваний категории «синдрома больных зданий». Содержание свободных токсичных соединений (мономеры, остатки растворителя) в изделиях из полимерных материалов, особенно контактирующие с пищей, нормируются (ГН 2.3.3 972-00), т.к. могут приводить к ее вторично-му загрязнению.

Стандартные методики определения уровня эмиссии мономеров из полимерных материалов, например, фенола и формальдегида согласно ГОСТ 11235-75 [4] и ГОСТ 16704-71 [5], включают многостадийную подготовку пробы, трудоемкие операции с использованием широкого набора реактивов и лабораторной посуды, приборов, часто длительны, имеют ограничения по содержанию определяемых веществ [6, 7].

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 реактивовзатратных 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.

Перспективным направлением детектирования легколетучих веществ и токсичных газов является применение анализаторов с методологией «электронный нос», в том числе на основе химических пьезосенсоров [8]. С этими приборами возможно установление интегрального (общее содержание легколетучих соединений) и дифференциального (отдельные группы соединений) состава легколетучей фракции пробы, по которому возможно оценить безопасность бытовых полимерных изделий.

Цель исследования – разработка нового способа экспрессного определения легколетучих веществ, диффундирующих из полимеров, с применением системы «пьезоэлектронный нос» (на примере фенолформальдегидных пластмасс). В качестве улучшаемых характеристик существующих методов выбраны: общее время анализа, число стадий подготовки пробы, упрощение стадии детектирования, повышение информативности аналитического сигнала при сохранении времени его получения. Основной метод анализа – пьезокварцевое микровзвешивание массивом разнохарактерных пьезосенсоров компонентов из равновесной газовой фазы над образцами полимеров.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на анализаторе газов «МАГ-8» (ООО «Сенсорика– Новые Технологии», Россия) [8]. В качестве веществ-маркеров уровня эмиссии свободных легколетучих соединений из полимеров и для подбора массива пьезосенсоров в «МАГ-8» применяли равновесные пары над хлороформом, гексаном, аренами, спиртами C_2-C_3 , ацетоном, этилацетатом, фенолом и формалином (источник формальдегида) квалификации «ч.д.а», отбираемые методом дискретной газовой экстракции (температура $t = 20 \pm 1$ °C).

По паровоздушным смесям веществ-маркеров выбирали покрытия сенсоров, обеспечивающие селективность детектирования фенола, формальдегида, толуола и ацетона в смесях других соединений, надежность и воспроизводимость отклика наиболее чувствительных сенсоров при содержании фенола/формальдегида на уровне ПДК, рекомендованных гигиеническими нормативами (ГН 2.3.3 972-00). В ячейке детектирования насыщенные пары веществ-маркеров разбавлялись в 60 раз и составляли при температуре сорбции ($C_{\text{яч.дет.}} \text{ мг/м}^3$) $t_c = 20 \pm 1$ °C: 0.3 – для воды; 73 – ацетона; 675 – формальдегида; 14 – этанола и пропанола-2; 5 – этилацетата; 36 – бензола; 2 – толуола; 0.1 – фенола; 71 – гексана; 18 – хлороформа. Время детектирования (экспонирования сенсоров в смеси) – 120 с при дискретности считывания сигналов с каждого пьезосенсора в 1 с.

Для подбора сорбционных покрытий пьезосенсоров выбраны хроматографические фазы, различные по природе, сорбционной активности по отношению к индивидуальным веществам и группам соединений: полиэтиленгликоль (**ПЭГ-2000**), полиэтиленгликоль адипинат (**ПЭГА**), полиэтиленгликоль себацинат (**ПЭГС**), полидиэтиленгликоль сукцинат (**ПДЭГСК**), полиэтиленгликоль фталат (**ПЭГФ**), октилполиэтоксифенол (**ТХ-100**), дициклогексан-18-краун-6 (**ДЦГ18-К-6**), полифениловый эфир (**ПФЭ**), поливинилпирролидон (**ПВП**), апиэзон L (**ApL**) – фирмы «Alfa Aesar»; а также пчелиный клей с хлоридом железа (III) (**Пч.К.** с $FeCl_3$), полистирол (**ПС**), пчелиный воск (**ПВ**), триоктилфосфиноксид (**ТОФО**).

Сорбенты наносили способом «статического испарения капли». Масса пленок на электродах ПКР, обеспечивающая минимальную погрешность измерения, составляет 10 – 20 мкг.

В качестве аналитических сигналов массива пьезосенсоров при экспонировании в равновесной газовой фазе над пробами применяли «визуальные отпечатки» сигналов пьезосенсоров в двух вариантах: «визуальные отпечатки» максимумов – строятся по максимальным сигналам (ΔF_{\max} , Гц) из матрицы откликов всех пьезосенсоров в массиве и кинетические «визуальные отпечатки» – строятся по отдельным откликам массива пьезосенсоров (ΔF_i , Гц) в отдельные моменты измерения. Также информативными являются хроночастотограммы сенсоров ($\Delta F_i = f(t, c)$); массовая чувствительность микровзвешивания (S_m , Гц·м³/мг) [9]; время регенерации системы ($t_{\text{дес}}$, с); сорбционная емкость пленки a ; коэффициент селективности $S_{\text{селект}}$, рассчитанный по относительному стандарту – толуолу; кинетический коэффициент сорбции γ , характеризующий особенности протекания сорбции веществ на выбранных покрытиях за время измерения и отражающий изменения скорости сорбционно-десорбционных процессов в выбранном интервале времени.

Идентификацию паров проводили по параметру эффективности сорбции паров индивидуальных соединений A_{ij} , который является мерой относительной чувствительности двух пьезосенсоров к сорбату, рассчитанный по формуле [10]:

$$A_{ij}^{\max} = \Delta F_{\max,i} / \Delta F_{\max,j}$$

где i, j – маркировка пьезосенсоров в массиве, связанная с природой модификатора на электродах.

Для оптимизации отдельных этапов предлагаемого способа определения уровня эмиссии легколетучих соединений из полимеров на примере фенола/формальдегида и для градуировки массива пьезосенсоров применяли стандартные водные и газо-воздушные растворы фенола различной концентрации, включающей ПДК_{с.с.} (0,003 мг/м³).

Количественным параметром пьезокварцевого микровзвешивания массивом пьезосенсоров смеси паров является площадь «визуального отпечатка» $S_{\text{в.о.}}$ (Гц·с), которая пропорциональна массе веществ, адсорбирующихся на всех пленках на время измерения. Этот параметр выбран в качестве основного критерия для ранжирования проб по опасности с учетом уровня эмиссии легколетучих компонентов.

В качестве объектов анализа для апробации нового способа оценки эмиссии токсичных легколетучих соединений выбраны образцы изделий из фенолформальдегидных непищевых пластмасс бытового назначения.

Равновесную газовую фазу фиксированного объема над средними пробами пластмасс из герметичного пробоотборника отбирали индивидуальным пробоотборником и вводили шприцом в за-

крытую ячейку детектирования непосредственно в преэлектродную область 8-ми пьезосенсоров.

Правильность детектирования фенола в изделиях из фенолформальдегидных пластмасс проверяли по методике спектрофотометрического определения его в водном экстракте после реакции с 4-аминоантипирином (ГОСТ 11235-75 [4]).

Обсуждение результатов

К основным задачам при разработке нового способа экспрессного определения свободных легколетучих компонентов в полимерах на примере фенолформальдегидных пластмасс относятся:

- 1) упрощение условий подготовки средней пробы пластмасс;
- 2) подбор условий детектирования паров фенола, формальдегида и других легколетучих органических соединений в равновесной газовой фазе над фенолформальдегидными пластмассами на уровне ПДК для пищевых пластмасс;
- 3) разработка подходов и обоснование критерия для ранжирования образцов непищевых пластмасс с учетом уровня эмиссии фенола, формальдегида и других легколетучих органических соединений на группы по степени опасности.

По известным данным в качестве веществ-маркеров для оценки состояния изделий из фенолформальдегидных пластмасс выбраны легколетучие соединения, которые являются основными загрязняющими веществами, диффундирующими в воздух из бытовых полимерных изделий: фенол, формальдегид, толуол, бензол, ацетон и хлороформ [1, 2].

Для их детектирования в РФГ подбирали массив из 8-ми пьезосенсоров, который должен обеспечить: минимальное влияние влаги на результаты микровзвешивания; максимальную чувствительность к одному/нескольким органическим соединениям; идентификацию фенола/формальдегида в смесях; минимальный дрейф базовой линии в ходе измерения в течение 10 мин (не более ± 2 Гц); быстрое время регенерации системы (меньше 10 мин). Учитывали также максимальный ресурс функционирования массива пьезосенсоров без замены, определяемый сохранением чувствительности и полной восстановлением базовой линии.

Кроме того, ставилась задача обеспечения идентификации отдельных легколетучих веществ в смеси (фенола, формальдегида, толуола и т.д.) по сигналам массива пьезосенсоров без применения сложных алгоритмов обработки данных.

В идентичных условиях изучена сорбция паров индивидуальных веществ в тонкие пленки выбранных модификаторов (табл. 1). Так как метод пьезокварцевого микровзвешивания является прямым методом изучения сорбции, то количественной мерой является величина максимального отклика пьезосенсоров ΔF_{\max} , прямо пропорциональная массе сорбата.

Таблица 1

Отклики сенсоров в парах различных тест-соединений ($n = 6$, $P = 0.95$, $t_c = 20 \pm 1$ °C)

Покрyтия сенсоров	Тест-соединения							
	Вода		Фенол		Толуол		Хлороформ	
	$F_{cp}^* \pm \Delta x$, Гц	s_r	$F_{cp} \pm \Delta x$, Гц	s_r	$F_{cp} \pm \Delta x$, Гц	s_r	$F_{cp} \pm \Delta x$, Гц	s_r
Пч.К.	отклики на уровне шумов				7 ± 2	0.15	23 ± 2	0.03
Пч.К. с FeCl ₃	отклики на уровне шумов				7 ± 4	0.24	25 ± 6	0.11
ПЭГС	4 ± 1	0.25	8 ± 1	0.07	16 ± 1	0.03	83 ± 6	0.07
ПЭГФ	6 ± 2	0.23	5 ± 1	0.16	6 ± 1	0.20	34 ± 4	0.11
ПДЭГСк	8 ± 1	0.11	5 ± 1	0.14	7 ± 1	0.14	57 ± 3	0.06
ПФЭ	2 ± 1	0.42	3 ± 1	0.25	25 ± 1	0.03	71 ± 5	0.06
ТОФО	3 ± 1	0.30	9 ± 1	0.05	11 ± 1	0.09	64 ± 3	0.05
ТХ-100	7 ± 1	0.08	6 ± 1	0.15	21 ± 2	0.07	144 ± 13	0.09

Примечание: * – среднее значение ΔF_{max} , Гц.

Результаты микровзвешивания паров индивидуальных веществ позволяют обосновать выбор наиболее приемлемых для решения поставленной задачи модификаторов электродов пьезосенсоров. Так, например, для снижения влияния паров воды на результаты микровзвешивания смеси паров органических соединений низких концентраций, в качестве наиболее гидрофобных выбраны пленки прополиса, полифенилового эфира. При этом пьезосенсор с пленкой прополиса позволяет зафиксировать присутствие хлороформа, а пьезосенсор с пленкой полифенилового эфира – толуола, фенола и хлороформа с высокой степенью надежности. Аналогично ведет себя пленка Тритона X-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 них других веществ. Введение специального реагента на фенол (соли хлорида железа (III)) не позволило увеличить аналитический сигнал пьезосенсора в парах этого соединения.

Сопоставлением основных характеристик микровзвешивания (ΔF_{max} , $S_{в.о.}$) установлено, что массив пьезосенсоров не позволяет только по величинам аналитических сигналов каждого элемента

в массиве оценить содержание отдельных компонентов, при этом возможна оценка содержания нескольких компонентов в смеси. Ранее установлено, что площадь «визуального отпечатка» $S_{в.о.}$ (Гц·с) в наибольшей степени коррелирует с содержанием всех компонентов в анализируемой смеси, которые могут сорбироваться на выбранных пленках сорбентов [11].

Для оценки избирательности детектирования смесей выбранных веществ-маркеров рассчитаны коэффициенты селективности $S_{селект}$ относительно паров толуола, так как он присутствует практически во всех изделиях на основе полимерных материалов [12] и чувствительность S_m (табл. 2). Установлено, что практически все изученные пленки проявляют повышенную избирательность к парам хлороформа ($S_{селект}$ – варьирует от 2 до 6 единиц), что обеспечивает регистрацию его присутствия в анализируемых смесях газов и паров с высокой степенью вероятности. По критерию селективности к парам веществ-маркеров экологической безопасности пластмасс выбраны пленки ПЭГФ, ПДЭГСк, Пч.К. и Пч.К. с FeCl₃, т.к. они проявляют наибольшую чувствительность к разным классам соединений. Также в массив включены пьезосенсоры с пленками, для которых $S_{селект}$ близки к единице для интегрального (суммарного) микровзвешивания

Таблица 2

Коэффициенты селективности ($S_{селект.}$) и чувствительности микровзвешивания (S_m , Гц·м³/мг)

Покрyтия сенсоров	Тест-соединения							
	Вода		Фенол		Толуол		Хлороформ	
	$S_{селект}$	S_m , Гц·м ³ /мг	$S_{селект}$	S_m , Гц·м ³ /мг	$S_{селект}$	S_m , Гц·м ³ /мг	$S_{селект}$	S_m , Гц·м ³ /мг
Пч.К.	0.3	7.2	0.3	14.3	1.0	4.0	3.3	1.3
Пч.К. с FeCl ₃	0.4	11.0	0.3	14.3	1.0	4.0	3.6	1.4
ПЭГС	0.3	14.0	0.5	58.0	1.0	9.2	5.2	5.0
ПЭГФ	1.0	21.0	0.8	36.0	1.0	3.3	5.7	2.0
ПДЭГСк	1.1	22.0	0.7	35.0	1.0	3.8	8.1	3.3
ПФЭ	0.1	6.4	0.1	19.3	1.0	14.0	2.8	4.0
ТОФО	0.3	9.3	0.8	64.0	1.0	6.4	5.8	4.0
ТХ-100	0.3	23.0	0.3	45.0	1.0	12.0	7.0	8.2

Таблица 3

Параметры эффективности сорбции ($A_{ij} \pm 0.2$) для веществ-маркеров и для РГФ над изделиями из фенолформальдегидных пластмасс

Вещества		i/j						
		ПЭГСб/ ТОФО	Пч.К./ ПФЭ	Пч.К./ ПЭГСб	ПЭГСб/ ПФЭ	Пч.К./ ПДЭГС	Пч.К. с FeCl ₃ / ПДЭГС	Пч.К. с FeCl ₃ / ТОФО
Вещества- маркеры	Ацетон	2.9	0.7	0.3	0.9	0.8	1.4	4.3
	Формальдегид	0.5	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
	Этилацетат	2.5	0.4	0.4	0.6	0.9	1.8	3.1
	Бензол	1.9	0.3	0.4	0.5	0.7	1.4	2.0
	Толуол	1.5	0.2	0.5	0.4	1.0	1.9	1.2
	Фенол	0.4	0.5	0.1	2.0	0.4	1.0	0.2
	Гексан	1.3	1.3	1.3	0.8	1.7	1.7	1.9
	Хлороформ	1.7	0.3	0.3	0.9	0.4	0.8	1.0
	Вода	2.0	0.5	0.3	1.0	0.3	0.6	2.5
Образцы	Образец 1	1.7	2.0	0.4	1.7	0.6	1.1	4.0
	Образец 2	2.2	1.1	0.2	1.6	0.3	0.6	3.0

всех паров, эмитирующих из полимера в условиях подготовки пробы. В тоже время, величины и различия коэффициентов чувствительности и селективности подтвердили невозможность отдельного детектирования веществ только по основному аналитическому сигналу микровесов – величине ΔF_{\max} .

Так как основными веществами, выделяющимися из изделий на основе фенолформальдегидных пластмасс, являются фенол и формальдегид [13, 14], то в качестве покрытий для пьезокварцевых резонаторов были выбраны сорбенты, проявляющие наибольшую чувствительность к данным веществам и минимальную к воде (Пч.В., Пч.К., Пч.К. с FeCl₃, ПФЭ, ТОФО, ПЭГСб, ПЭГФ, ПДЭГС).

На выбранном массиве пьезосенсоров по полученной аналитической информации отработывали алгоритм регистрации откликов массива для обеспечения максимального различия «визуальных отпечатков» сигналов пьезосенсоров в парах различных веществ-маркеров и стандартных газозодушных смесей индивидуальных паров фенола, формальдегида. Матрица всех откликов измерительных элементов состоит из 960-ти чисел. Для устранения избыточности и сжатия исходной матрицы выбирали наиболее информативные отклики пьезосенсоров с учетом кинетики сорбции паров индивидуальных веществ, их смесей для формирования сокращенного кинетического «визуального отпечатка», который применяли для идентификации легколетучих органических соединений.

Для идентификации компонентов в смеси предложен параметр эффективности сорбции A_{ij} [10], который наиболее близок по сути к критерию селективности, зависит от природы сорбционной системы, способа формирования пленки, ее массы и собственных параметров ПКР (табл. 3). Ранее показано [10], что идентификационными могут быть параметры, которые принимают максимальные или минимальные значения для индивидуальных сое-

динений из всей выборки возможных. В табл. 3 выделены значения параметров, которые могут относиться к идентификационным для выбранных тест-веществ и далее примененные при обработке данных для реальных образцов.

В многочисленных экспериментах показано, что для различных газов, паров и при различном их содержании в смеси существенно может различаться кинетика сорбции, а значит и форма полного выходного сигнала пьезосенсора – хроночастотограмма. Это приводит к низкой информативности традиционного аналитического сигнала массива пьезосенсоров «визуального отпечатка» максимумов, который в полной мере не отражает особенности сорбции в системе. Поэтому наиболее информативными и отражающими качественный состав и соотношение компонентов в смесях являются кинетические «визуальные отпечатки» (рис. 1).

Для повышения информативности и удобства интерпретации вида выходных кривых пьезосенсоров, как исходной и наиболее полной аналитической информации «пьезоэлектронного носа», предложен и рассчитан коэффициент γ . Коэффициент γ характеризует кинетику сорбции веществ-маркеров на выбранных покрытиях и отражает особенности взаимодействий в системе сорбат-сорбент, который определяется энергией связей между молекулами «сорбат-сортив» (E_{s-sv}) и «сортив-сортив» (E_{sv-sv}) [9]. Предложено рассчитывать его как отношение сигналов пьезосенсора в начальный (через 5 с) и конечный (через 120 с) моменты измерения:

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

где ΔF_5 и ΔF_{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 $\gamma_{5/120}$ меньше 0.5, что связано с накопительной сорбцией в пленку сорбента. Такая сорбция отражается в

Таблица 4

Кинетический коэффициент ($\gamma_{5/120} \pm 0.1$) для веществ-маркеров, их смесей и для РГФ над изделиями из фенолформальдегидных пластмасс ($n = 4, p = 0.95$)

Индивидуальные вещества, смеси, образцы		$\gamma_{5/120}$				
		Сорбционные покрытия				
		ПЭГСб	ПЭГФ	ПДЭГСк	ПФЭ	ТОФО
Индивидуальные вещества	Формальдегид	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Бензол	0.9	0.5	0.8	1.0	0.8
	Толуол	0.8	0.4	0.8	1.2	0.6
	Фенол	0.2	0.3	0.2	0.5	0.2
	Гексан	0.9	0.6	0.9	0.9	0.7
	Хлороформ	0.9	0.4	0.9	1.0	0.9
	Ацетон	0.8	0.3	0.8	1.0	0.8
Смеси	Смесь толуола с ацетоном (0.16:13.0 мг/м ³)	0.6	0.3	0.6	0.7	0.9
	Смесь фенола с ацетоном (0.06:74.0 мг/м ³)	0.8	0.3	0.7	1.0	0.7
	Смесь фенола с толуолом (0.07:0.16 мг/м ³)	0.3	0.2	0.3	0.5	0.5
	Смесь фенола с ацетоном (0.12:13.0 мг/м ³)	0.4	0.3	0.5	0.7	0.9
	Смесь фенола, ацетон, толуола (0.14:13.0:0.20 мг/м ³)	0.4	0.2	0.3	0.7	0.4
Образцы	Образец 1	0.6	0.4	0.6	0.3	0.3
	Образец 2	1.3	0.9	1.3	0.9	1.0

раскручивающейся форме геометрической фигуры сокращенного «визуального отпечатка», а для формальдегида и толуола $\gamma_{5/120}$ близка к 1 – симметричная форма фигуры сокращенного «визуального отпечатка» относительно оси А (рис. 1). Если $\gamma_{5/120} > 1$, то $E_{s-sv} < E_{sv-sv}$; если $\gamma_{5/120} < 1$, то $E_{s-sv} > E_{sv-sv}$; если $\gamma_{5/120} \approx 1$, то $E_{s-sv} \approx E_{sv-sv}$ [9].

Кинетический коэффициент сорбции $\gamma_{5/120}$ был рассчитан также для модельных смесей. Принимали, что вещество идентифицируется в смеси, если значение коэффициента $\gamma_{5/120}$ для наиболее информативных пьезосенсоров совпадает со значением для чистого вещества в пределах критерия совпадения d . Критерий совпадения принимали равным $3s$, т.к. идентификацию фенола проводили только по коэффициенту $\gamma_{5/120}$, и для всех коэффициентов $d = \pm 0.3$.

На примере нескольких смесей фенола с ацетоном и толуолом, содержащихся в различных концентрациях, оценили возможность идентификации фенола (табл. 4). В смеси с ацетоном возможно определение фенола по $\gamma_{5/120} = 0.5 \pm 0.1$ для полиэтиленгликоль себагината не более чем при стократном избытке ацетона. При этом определению фенола не мешает двукратный избыток толуола (табл. 4).

С учетом особенностей кинетики сорбции на 4 пьезосенсорах предложено для идентификации фенола и других компонентов в смесях сравнивать сокращенные кинетические «визуальные отпечатки», построенные по откликам наиболее информативных пьезосенсоров из массива (рис. 1).

Предположим, что совокупность всех данных позволит установить присутствие фенола и формальдегида в равновесной газовой фазе над полимерными материалами. Правильность утверждения и возможность разработки нового способа оценки уровня эмиссии легколетучих веществ проверена на примере результатов микровзвешивания РГФ над образцами бытовых изделий из фенолформальдегидных пластмасс.

В качестве альтернативной для определения фенола в полимерных изделиях выбрана методика фотометрирования его водного экстракта, полученного из полимерной стружки, после реакции с 4-аминоантипирином [4]. Так как вода является основным мешающим компонентом для пьезокварцевого микровзвешивания и не улучшает надежность детектирования фенола, то подготовку пробы полимера проводили согласно ГОСТу, но вместо водного экстракта фенола получали равновесную газовую фазу в закрытом пробоотборнике над полимерной стружкой, которая обогащается всеми легколетучими соединениями, эмитируемыми из нее при температуре 20 ± 2 °С.

По результатам пьезокварцевого микровзвешивания РГФ над стружкой изделий из фенолформальдегидных пластмасс рассчитаны идентификационные параметры эффективности сорбции A_{ij} (табл. 3), кинетический коэффициент $\gamma_{5/120}$ (табл. 4) и оценен интервал совпадений d для этих параметров, равный 0.3. Построены все виды «визуальных отпечатков» сигналов пьезосенсоров (рис. 2). Также рассчитана площадь полного «визуального отпечатка», которая в наибольшей степени корре-

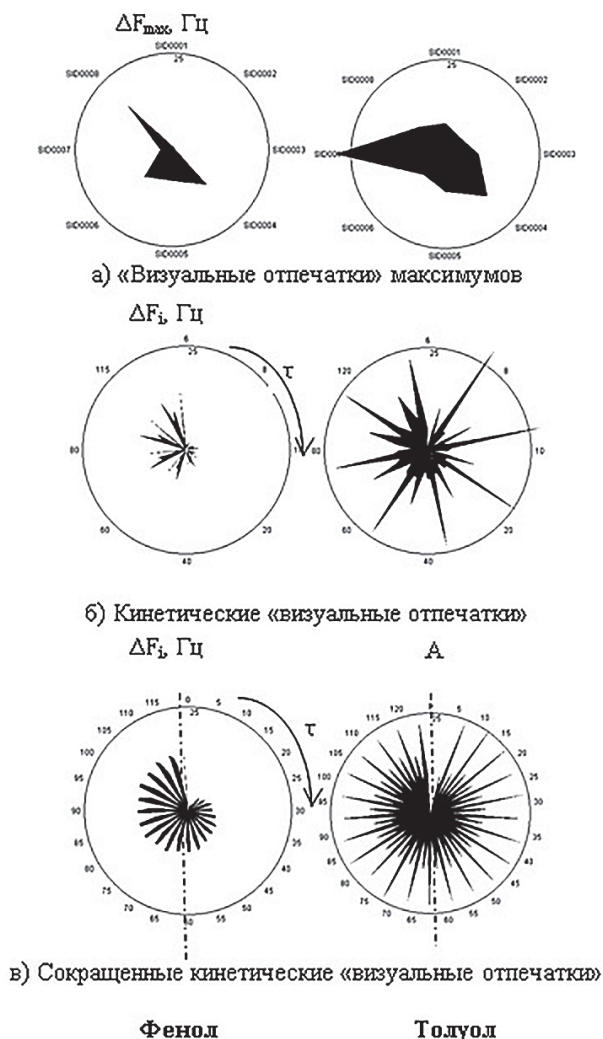


Рис. 1. «Визуальные отпечатки» сигналов пьезосенсоров в парах фенола и толуола: «визуальные отпечатки» максимумов (а); кинетические «визуальные отпечатки» (б); сокращенные кинетические «визуальные отпечатки» (в)

лирует с содержанием всех компонентов в равновесной газовой фазе над образцами изделий из фенолформальдегидных пластмасс, которые могут сорбироваться на выбранных пленках сорбентов.

Полученную информацию сопоставляли с данными для индивидуальных паров фенола и формальдегида (рис. 1 и 2; табл. 3 и 4). По значениям параметров A_{ij} установлено, что над образцом 1 в РГФ может содержаться фенол, ацетон, а над образцом 2 – фенол, гексан из выборки изученных тест-веществ. По кинетическому коэффициенту $\gamma_{5/120}$ вероятно присутствие в РГФ над образцом 1 – фенола, над 2-м – формальдегида. По форме сокращенных «визуальных отпечатков» в образце 1 детектируется хлороформ и фенол, а в образце 2 – толуол и бензол. Не исключается присутствие других легколетучих веществ из рассмотренной выборки.

Совокупность всех полученных данных позволяет сделать вывод о высокой вероятности присутствия в РГФ над образцом 1 паров фено-

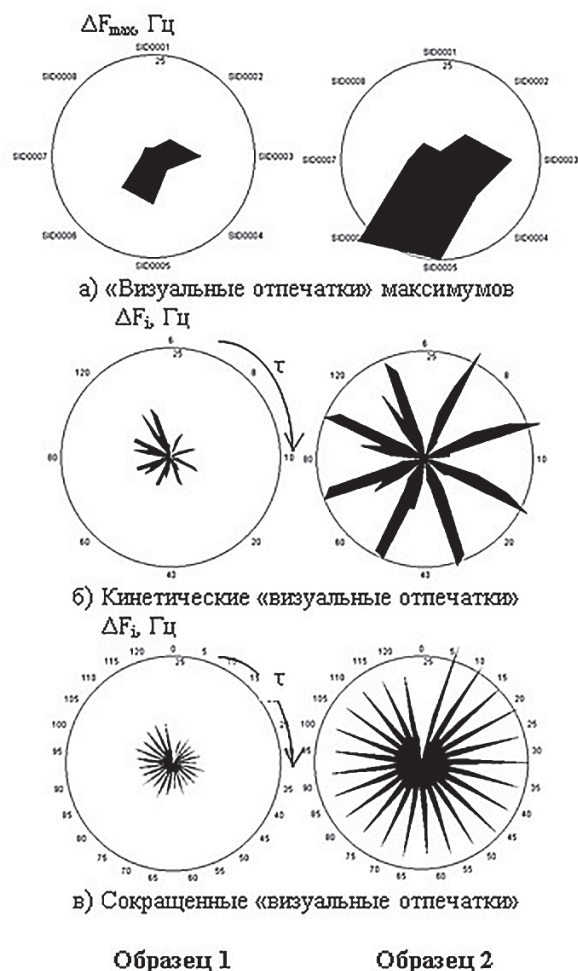


Рис. 2. «Визуальные отпечатки» сигналов пьезосенсоров в РГФ над изделиями из фенолформальдегидных пластмасс: «визуальные отпечатки» максимумов (а); кинетические «визуальные отпечатки» (б); сокращенные кинетические «визуальные отпечатки» (в)

ла, хлороформа, ацетона, а в РГФ над образцом 2 – формальдегида, фенола, бензола и толуола.

Идентификация фенола во 2-м образце по коэффициенту $\gamma_{5/120}$ затруднена из-за присутствия легколетучих органических растворителей (хлороформа, бензола, толуола), наличие которых в равновесной газовой фазе сильно влияет на кинетику сорбции веществ, а, следовательно, и на форму сокращенного «визуального отпечатка». Причем концентрация данных соединений в РГФ над образцом превышает концентрацию фенола в 500 раз ($\gamma_{5/120} > 0.5$). Так как наиболее распространенным сырьем для получения полимеров являются фенол и формальдегид (в комплексе) [3] и в РГФ над 2-м образцом по совокупности всех полученных данных присутствует формальдегид, то не исключается присутствие и фенола в образце.

По площади «визуального отпечатка», являющейся количественной мерой пьезокварцевого микровзвешивания установлено, что из образца 2 выделяется легколетучих соединений в 4,5 раза больше, чем из образца 1.

Таблица 5

Сравнение результатов определения фенола в полимерах двумя методами

Информация об образцах	Спектрофотометрия по реакции с 4-аминоантипирином		Пьезокварцевое микровзвешивание массивом сенсоров	
	$C_{\text{ф}}$, мг/м ³	$m_{\text{ф}}$ в воде, мг	$S_{\text{в.о.}}$, Гц·с	$m_{\text{ф}}$, мг
Образец 1	0.11	0.0055	140	0.13
Образец 2	0.23	0.0115	620	0.54
Различие содержания	в 2.1 раза		в 4.5 раза	

Содержание фенола и формальдегида в пересчете на фенол определяли в обоих образцах методом градуировочного графика и рассчитывали по уравнению: $S_{\text{в.о.}} = 1959 \cdot C_{\text{фг}} + 35$ ($R^2 = 0.99$). $C_{\text{фг}}$ – концентрация фенола в газо-воздушной смеси, мг/м³.

Параллельно фенол в анализируемых изделиях из фенолформальдегидных пластмасс определен по стандартной спектрофотометрической методике с 4-аминоантипирином по градуировочному графику, измеряя оптическую плотность A водного экстракта ($A = 0.53 \cdot C_{\text{фв}}$, $C_{\text{фв}}$ – концентрация фенола в водном растворе, мг/дм³).

Результаты определения суммарного содержания фенола и формальдегида с применением массива пьезосенсоров и содержания фенола по стандартной методике с применением спектрофотометрии сопоставлены в табл. 5. Концентрации фенола в изделиях из фенолформальдегидных полимеров сравнили с ПДК_{нп} для пищевых пластмасс (0.05 мг/м³, согласно ГН 2.3.3 972-00). Установлено превышение ПДК_{нп} фенола в первом образце в 2 раза, во втором – в 4.5 раза.

На сегодняшний день отсутствуют гигиенические нормативы по содержанию фенола/формальдегида для непищевых пластмасс, которые могут представлять серьезную опасность в качестве источников эмиссии их в воздух, поэтому предложено ранжирование образцов таких полимеров на группы «неопасные», «умеренно опасные», «опасные», «чрезвычайно опасные» с учетом суммарного содержания легколетучих органических соединений и наличия фенола/формальдегида по результатам пьезокварцевого микровзвешивания массивом пьезосенсоров их в РГФ относительно ПДК фенола в пищевых пластмассах:

- до 2 ПДК_{нп} – неопасные;
- от 2 до 4 ПДК_{нп} – умеренно опасные;
- от 4 до 6 ПДК_{нп} – опасные;
- больше 6 ПДК_{нп} – чрезвычайно опасные.

Вывод о принадлежности полимера к какой-либо группе можно сделать по наиболее информативному аналитическому сигналу массива пьезосенсоров – площади «визуального отпечатка» $S_{\text{в.о.}}$. Установлено, что 1-й образец ($S_{\text{в.о.}} = 140 \pm 10$ Гц·с) относится к группе «умеренно опасные», 2-й образец ($S_{\text{в.о.}} = 620 \pm 20$ Гц·с) – к группе «опасные».

Метод пьезокварцевого микровзвешивания является более чувствительным методом, чем спектрофотометрия (табл. 5). Кроме того, с его по-

мощью можно определить не только содержание фенола, но и остальных веществ, эмитирующих из проб. Результаты фотометрического определения фенола в полимерах и пьезокварцевого микровзвешивания РГФ над ними коррелируют. Возможна быстрая оценка уровня эмиссии фенола, других паров легколетучих веществ из изделий на основе фенолформальдегидных смол и оценка их экологической опасности для бытовых помещений, человека с применением анализатора газов «МАГ-8» на основе массива пьезосенсоров.

Работа выполнена в рамках гранта г/к №11720р/17208 от 05.04.2013 по программе «У.М.Н.И.К.».

ЛИТЕРАТУРА

1. Губернский Ю.Д., Рахманин Ю.А., Лещиков В.А. Экология жилой среды // Вестн. АМН. 2003. № 3. С. 9-17.
2. Семенова Л.А., Мачнев Е.В. Диагноз: синдром нездорового помещения // Петербург. врач. ведомости. 1993. № 3. С. 5-8.
3. Соколов Р.С. Химическая технология. В 2 кн. Кн 2. Металлургические процессы. Переработка химического топлива. Производство органических веществ и полимерных материалов. М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2000. 448 с.
4. ГОСТ 11235-75 Смолы фенолоформальдегидные. Методы определения свободного фенола. М., 1986. 11 с.
5. ГОСТ 16704-71. Смолы фенолформальдегидные. Методы определения свободного формальдегида. М., 2008. 4 с.
6. ГОСТ Р ИСО 16000-6-2007. Воздух замкнутых помещений. Часть 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Терах ТА с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПВД. М., 2007. 29 с.
7. ГОСТ Р ИСО 16000-10-2009. Воздух замкнутых помещений. Часть 10. Определение выделения летучих органических соединений строительными и отделочными материалами Метод с использованием испытательной ячейки. М., 2010. 20с.
8. Кучменко Т.А. Метод пьезокварцевого микровзвешивания в газовом органическом анализе: дис. ... д-ра хим. наук. Саратов: СГУ, 2003. 500 с.
9. Кучменко Т.А., Мишина А.А. Особенности сорбции паров аммиака на тонких пленках кислотно-основных индикаторов // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66, № 8. С. 816-823.

10. Кучменко Т.А., Шуба А.А., Бельских Н.В. Пример решения идентификационных задач в методе пьезокварцевого микровзвешивания смесей некоторых органических соединений // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 2. С. 151-161.
11. Контроль содержания пищевых ароматизаторов в кондитерских массах с применением сорбционных сенсоров газа / Т.А. Кучменко [и др.] // Аналитика и контроль, 2012. Т. 16, № 4. С. 399-405.
12. Санітарно-гігієнічний стан повітряного середовища житла в зв'язку з застосуванням полімерних матеріалів

- будівельного та побутового призначення / О.І. Волощенко [и др.] // Мат. XVI з'їзду гігієністів України, Дніпропетровськ, 2004. Т. 1. С. 248-251.
13. Губернский Ю.Д., Калинина Н.В., Мельникова А.И. Эколого-гигиеническая оценка влияния факторов внутрижилищной среды на аллергизацию населения // Гигиена и санитария. 1998. № 4. С. 50-58.
14. Губернский Ю.Д. Эколого-гигиеническая безопасность жилища // Гигиена и санитария. 1994. № 2. С. 42-44.

APPLYING OF SENSORS ARRAY FOR RAPID DETERMINATION OF FREE HIGH VOLATILE COMPONENTS IN STAFF FROM PHENOL-FORMALDEHYDE PLASTICS

T.A. Kuchmenko, E.V. Drozdova

*Voronezh state university of engineering technology
Faculty of ecology and chemical technology
19 Revolution Avenue, Voronezh, 394000, Russian federation
berd13nikova@rambler.ru*

An express method for determining of volatile components in the products of phenol-formaldehyde plastics is developed by detecting them in the equilibrium gas phase using the piezosensors array. The sorption of substances-marker vapor which are the main pollutants in the air diffusing from plastic household products has been studied under identical conditions. The array of 8 piezosensors is selected providing minimal impact of water vapor on the microbalance results; maximum sensitivity to one / several classes of organic compounds; identification of phenol / formaldehyde in the mixtures. A method of evaluation the level of emissions of phenol, formaldehyde, toluene, acetone from household plastic products is developed using the piezosensors array. It has been proposed the ranking samples nonfood polymers into groups according to the danger degree based on the total content of volatile organic compounds and the presence of phenol / formaldehyde. The main criterion to justify polymer belonging to a group is the most informative analytical signal piezosensors array – square of “visual print.” Accuracy of the phenol determination in polymers is verified by standard spectrophotometric method with 4- aminoantipyrine, it is shown the results of both methods satisfactorily converge. The proposed method can significantly reduce the economic and time costs on analysis and expand the analytical information about the content of other volatile substances in a single measurement.

Key words: analysis, safety, plastics, phenol, formaldehyde, sensors, “electronic nose”.

REFERENCES

1. Gubernskii Yu.D., Rakhmanin Yu.A., Leshchikov V.A. [The ecology of living environment]. *Vestnik AMN* [The news of AMN], 2003, no. 3, pp. 9-17 (in Russian).
2. Semenova L.A., Machnev E.V. [Diagnosis is syndrome of illness building]. *Peterburgskie vrachebnye vedomosti* [The Petersburg's doctoral statements], 1993, no. 3, pp. 5-8 (in Russian).
3. Sokolov R.S. *Khimicheskaiia tekhnologiiia. Kn. 2: Metallurgicheskie protsessy. Pererabotka khimicheskogo topliva. Proizvodstvo organicheskikh veshchestv i polimernykh materialov* [Chemical technology. Vol. 2: Metallurgical processes. Treatment of chemical fuel. Production of organic substances and polymer materials]. Moskva: Gumanit. izd. tsentr VLA-DOS, 2000, 448 p. (in Russian).
4. GOST 11235-75. *Fenol-formaldegidnye smoly. Metody opredeleniia svobodnogo fenola* [Phenol formaldehyde resins. The methods of free phenols determination]. Moscow, Standartinform Publ., 1986. 11 p. (in Russian).
5. GOST 16704-71. *Fenol-formaldegidnye smoly. Metody opredeleniia svobodnogo formaldegida*. [Phenol formaldehyde

- resins. The methods of free formaldehyde determination]. Moscow, Standartinform Publ., 2008. 4 p. (in Russian).
6. GOST R ISO 16000-6-2007. *Vozdukh zamknutykh pomeshchenii. Chast' 6. Opredelenie letuchikh organicheskikh soedinenii v vozdukh zamknutykh pomeshchenii i ispytatel'noi kamery putem aktivnogo otbora prob na sorbent Tenax TA s posleduiuschei termicheskoi desorbtsiei i gazokhromatographicheskim analizom s ispol'zovaniem MSD/PID*. [Indoor air - Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on TenaxTA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID (IDT)]. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 29 p. (in Russian).
7. GOST R ISO 16000-10-2009. *Vozdukh zamknutykh pomeshchenii. Chast' 10. Opredelenie vydeleniia letuchikh organicheskikh soedinenii stroitel'nymi i odelochnymi materialami. Metod s ispol'zovaniem ispytatel'noy iacheiki*. [Indoor air. Part 10. Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing. Emission test cell method]. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 20 p. (in Russian).
8. Kuchmenko T.A. *Metod p'ezokvartsevogo mikrovzveshivaniia v gazovom organicheskom analize*. Diss. dokt. khim. Nauk

[Method of piezoquartz microbalance in gas organic analysis. Dr. chem. sci. diss.]. Saratov. 2003. 500 p. (in Russian).

9. Kuchmenko T. A., Mishina A. A. [Sorption specifics of volatile amines on thin films of acid-base indicators]. *J. of anal. chem.*, 2011, vol. 66, no. 8, pp. 701-708 (in Russian).

10. Kuchmenko T.A., Shuba A.A., Bel'skikh N.V. [The identification parameters of organic substances in multisensors piezoquartz microbalance]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2012, vol. 16, no. 2, pp. 151-161 (in Russian).

11. Kuchmenko T.A., Lisitskaia R.P., Khoperskaia M.A., Strel'nikova Iu.I., Kobliakova O.S. [Control of food flavours in confectionery mass using sorption gas sensors]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2012, vol. 16, no. 4, pp. 399-405 (in Russian).

12. Voloshchenko O.I., Golichenkov O.M., Liashchenko V. I., Paetska O.V. [Sanitary and hygienic conditions of the air environment of housing in connection with the use of polymeric materials of construction and domestic purposes] Materials of XVI hygienists congress of Ukraine, Dnepropetrovsk, 2004, vol. 1, pp. 248-251 (in Russian).

13. Gubernskii Iu.D., Kalinina N.V., Mel'nikova A.I. [Ecological and hygienic evaluation of the influence of inside-home media factors on the sensitization of the population]. *Gigiena i sanitaria* [Hygiene and sanitation], 1998, no. 4, pp. 50-58 (in Russian).

14. Gubernskii Iu.D. [Ecological and hygienic security of the home]. *Gigiena i sanitaria* [Hygiene and sanitation], 1994, no. 2, pp. 42-44 (in Russian).