ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.Б.Рудаков, д.х.н., ВГТУ,
rudakov@vgasu.vrn.ru

УДК 543.544:691.1; БАК 02.00.02

Дан краткий обзор хроматографических методов, позволяющих установить наличие и содержание экотоксикантов и других компонентов в различных материалах и в воздухе на строительных объектах. Обсуждены пути решения задач аналитического контроля качества и безопасности строительных материалов, в том числе экологической, при определении комплекса технических свойств, гарантирующих безопасную эксплуатацию материалов, а также при распознавании контрафакта и идентификации фирменной продукции.

ПРОБЛЕМЫ И ЗАДАЧИ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Статистические исследования показали, что большинство жителей городов и поселков городского типа проводят в закрытых помещениях почти 23 ч в сутки. По экспертным оценкам загрязнение воздуха внутри жилых, производственных помещений и в транспорте нередко превышает загрязнение снаружи в 2–4 раза. Поэтому обеспечение надежного контроля допустимого уровня токсических веществ, таких как тяжелые металлы, радионуклиды, пестициды, микотоксины, консерванты, патогенные микроорганизмы и техногенные экотоксиканты, в строительных материалах (СМ) является первоочередной задачей.

В 70-х годах 20 века Всемирная организация здравоохранения ввела термин "синдром больных зданий" (СБЗ) – "синдром, при котором люди, находящиеся внутри помещений, проявляют симптомы болезни или плохо себя чувствуют без видимых причин" [1]. По оценкам экологов 30–70% современных жилых и офисных зданий не только в России, но и во всем мире имеют признаки СБЗ, а для 25–80% обследованных лиц, проживающих и работающих в современных зданиях, выявлена характерная симптоматика [2, 3]. Этот синдром остро проявил себя в так называемых "фенольных" домах [3] – 9-этажных панельных домах специальной серии, построенных в начале 1970-х годов в крупных городах СССР, в том числе в Москве. В бетон, использованный при их строительстве, добавляли фенолформальдегид, который стал источником фенола и формальдегида, определяемых внутри помещений. В домах современной застройки проблема загрязнения воздуха в закрытых помещениях экотоксикантами не только не

теряет своей остроты, но и становится еще актуальней из-за активного внедрения в строительстве полимерсодержащих СМ.

Более 70% всех технических и строительных материалов производятся на основе высокомолекулярных соединений: поливинилхлоридов, полистиролов, полиуретанов, полиолефинов, полиэфиров, карбамидных, фенолоальдегидных и эпоксидных смол. В настоящее время для нужд строительства используется более 100 наименований полимерных материалов и композитов, а также разнообразные неполимерные органические соединения. Как показывает экологический мониторинг, вредные вещества выделяются не только в процессе изготовления, но и при эксплуатации СМ под воздействием внешних факторов (влаги, тепла, солнечное излучение, кислород воздуха, компоненты смога, биокоррозия и др.), а также в чрезвычайных ситуациях (ливни, подтопления, аномальная жара, пожары, аварийные ситуации в системах жизнеобеспечения) [4–8]. При возникновении пожара процессы горения и термораспада полимерных СМ нередко сопровождаются выделением не только углекислого и угарного газов, но и хлора, фтора, галогеноводородов, фосгена, синильной кислоты, изоцианатов, диоксинов и прочих очень токсичных веществ. Так, экспериментально установлено, что формальдегид из ДСП и винилхлорид из линолеума в значительных количествах выделяются на начальной стадии пожара, при температурах 80–90 °С [9].

Практически все СМ (ДВП, ДСП, ковровые покрытия, мебель, утеплители, линолеумы, лаки, краски, мастики, обои, пленки, паркет, пластиковые окна, плитки, ткани, трубы, смесители, фитинги, шланги, и т.д.) выделяют

в окружающую среду потенциально опасные для здоровья человека вещества [10–13]. Особенно заметное газовыделение характерно для новых СМ, однако со временем из-за деструктивных процессов все сильнее выделяют низкомолекулярные продукты и старые СМ. По данным хромато-масс-спектрометрии, почти половина летучих экотоксикантов – это насыщенные, ненасыщенные и ароматические углеводороды, вторая половина – кислород-, азот-, серо- и галогенпроизводные. Концентрации выделяемых экотоксикантов, в первую очередь, фенола, стирола и формальдегида, которые являются основными загрязнителями жилой среды в России, может превышать установленные гигиенические регламенты в 2–20 раз. Как правило, формальдегид, стирол и фенол превышают ПДК в более чем 80% проб, взятых внутри помещений.

Некоторые соединения, такие как антисептик рулонных и иных полимерсодержащих покрытий триклозан, стабилизирующая добавка нонилфенол, отвердитель

эпоксидных смол бисфенол А и пластификаторы полимеров диалкилфталаты, выделяющиеся из СМ и бытовых полимерных материалов, при сравнительно малой токсичности обладают способностью практически необратимо накапливаются в организме человека, преимущественно в жировых тканях, нанося со временем ущерб здоровью [2, 8, 14].

Перечень веществ, подлежащих определению при санитарно-химических исследованиях основных типов полимерных и полимерсодержащих СМ, регламентируется в РФ прежде всего методическими указаниями "Санитарно-гигиеническая оценка полимерных и полимерсодержащих строительных материалов и конструкций, предназначенных для применения в строительстве жилых, общественных и промышленных зданий. МУ 2.1.2.1829-04", введенными в действие 1 мая 2004 года (табл.1). В то же время с помощью хромато-масс-спектрометрии (ХМС) в воздушной среде жилых и общественных зданий обнаружено около 560 летучих соеди-

Таблица 1. Перечень веществ, подлежащих определению при санитарно-химических исследованиях основных типов полимерных строительных материалов (МУ 2.1.2.1829-04)

Наименование полимера	Вид строительного материала	Основные токсичные вещества
Поливинилхлорид пластифицированный (суспензионный и эмульсионный)	Двери, линолеумы, моющиеся обои, оконные рамы, декоративные пленки, плинтусы, плиты, поручни,	Винилхлорид, анизол, бензол, 1-бутанол, бутанон, винилацетат, гексен-1, гексилхлорид, 1-гексанол, мезитилен, метиленхлорид, хлороформ, трихлорэтилен, ксилолы, кумол, псевдокумол, тетрахлорметан, толуол дибутилфталат, диоктилфталат, дидодецилфталат, циклогексанон, фенол, 2-этилгексаналь, этилацетат, метилэтилкетон, этилгексан
Фенолформальдегидные смолы	ДСП, ДВП, фенопласты	Формальдегид, фенол, аммиак, метанол
Карбамидные смолы	ДСП, ДВП	Формальдегид, метанол, аммиак (для мочевино-формальдегидных смол), анилин (для анилино-формальдегидных смол)
Синтетические каучуки на основе 1,3-бутадиена и сополимеров 1,3-бутадиена с акрилонитрилом и стиролом	Резиновые коврики, линолеумы, резиновые плиты, пенорезиновые основы синтетических ковров	1,3-бутадиен, бензол, толуол, акрилонитрил (для бутадиеннитрильных каучуков), стирол, 2-метилстирол (для бутадиен-стирольных каучуков), ацетальдегид, ацетон, 1-бутанол, изопрен, метилметакриловая кислота, метанол, ксилолы, сероуглерод, этилбензол
Полистирольные пластики, полистирол (блочный, суспензионный, ударопрочный)	Плитка для отделки стен, декоративные панели, решетки, пленки, пенопласты	Стирол, формальдегид, бензол, метанол, толуол, этилбензол

Наименование полимера	Вид строительного материала	Основные токсичные вещества
Сополимер стирола с акрилонитрилом	Плитка для отделки стен, декоративные панели, решетки, пленки, пенопласты	Стирол, акрилонитрил, бензальдегид, формальдегид
АБС-пластики	Плитка для отделки стен, декоративные панели, решетки, пленки, пенопласты	Стирол, акрилонитрил, α-метилстирол, бензальдегид, бензол, ксилолы, кумол, толуол, этилбензол
Сополимер стирола с метакрилатом	Плитка для отделки стен, декоративные панели, решетки, пленки, пенопласты	Стирол, метилметакрилат, метанол, формальдегид
Сополимер стирола с α-метилстиролом	Плитка для отделки стен, панели, решетки, пленки, пенопласты	Стирол, α-метилстирол, ацетофенон, бензальдегид
Сополимер стирола с 1,3-бутадиеном	Плитка для отделки стен, декоративные панели, решетки, пленки, пенопласты и т.д.	Стирол, 1,3-бутадиен, ацетальдегид, ацетон, 1-бутанол, метанол, ксилолы
Вспененные полистиролы	Плитка для отделки стен, декоративные панели, решетки, пленки, пенопласты	Стирол, α-метилстирол, бензол, метанол, кумол, толуол, формальдегид, этилбензол
Полиуретаны, пенополиуретаны	Жесткие и мягкие пенопласты, клеи, лаки, герметики	1,3-бутадиен, ацетон, бензол, 1-бутанол, бутилацетат, изобутилацетат, толуиленидиизоцианат, этанол, этиленгликоль, этилацетат
Эпоксидные смолы	Стеклопластики, клеи, фунты, пенопласты, лакокрасочные покрытия, шпатлевка	Эпихлоргидрин, фенол, бисфенол А, формальдегид, дибутилфталат, аммиак, ацетон, 1-бутанол, гексаметилендиамин, ксилолы, малеиновый ангидрид, фталевый ангидрид, этилбензол, этанол, этилендиамин, этаноламин
Полиэфирные смолы	Стеклопластики, лаки, клеи	Этиленгликоль, диэтиленгликоль, стирол (для полиэфирных смол, отвержденных стиролом) фталевый ангидрид, этилбензол (для полиэфирных смол, отвержденных стиролом), органические растворители
Поливинилацетат, полимеры на основе винилового спирта и его производных	Клеи, краски, лаки, герметики, грунты	Ацетальдегид, ацетон, бензол, винилацетат, метанол, этилацетат, уксусная кислота, дибутилфталат, диоктилфталат, формальдегид
Поливинилацетат с добавкой карбамидной смолы	Клеи, краски, лаки, герметики, грунты	Ацетон, этилацетат, бензол, дибутилфталат, диоктилфталат, винилацетат, формальдегид, метанол
Поливиниловый спирт	Клеи, краски, лаки, герметики, грунты	Ацетон, этилацетат, бензол, дибутилфталат, диоктилфталат, винилацетат, метанол

Рис.1. Хроматографические методы в контроле качества и безопасности материалов и строительных объектов

нений, относящихся к 32 группам химических веществ [2, 8, 9], и далеко не все из них включены в нормативные списки веществ, подлежащих определению при санитарно-химических исследованиях СМ. Кроме того, согласно действующим СНИП, не учитываются многие вредные летучие вещества, интенсивно выделяющиеся из прогреваемых еще до температуры воспламенения СМ.

В табл.2 и 3 дана информация о классе опасности и токсическом действии самых распространенных экотоксикантов, обнаруживаемых в СМ [2, 4, 7–9].

Другой важнейшей проблемой в аналитическом контроле СМ является проблема идентификации фирменной продукции и контрафакта. Среди реализуемых СМ, в том числе цементов, которые являются основой самого многотоннажного строительного материала – бетона, 10% являются поддельными. Не так давно Е.Сизерра, замглавы Минстроя РФ, сообщила, что на стройки РФ, по разным источникам, поступает более 50% фальсифицированного и контрафактного цемента (<http://ancb.ru/news/read/2294>). При упаковке к качественному цементу подмешивают 20–30% неактивных наполнителей (шлак, зола уноса, известь или мел), фальсифицируют известные и популярные торговые марки и распознать подделку трудно даже опытным специалистам. Фальсификации подвергаются не только СМ, но и сопроводительные документы (сертификаты качества,

безопасности, страна происхождения, товарный знак и т. д.).

Таким образом, существуют три принципиальных задачи аналитического контроля СМ, а именно, установление: 1) экологической безопасности; 2) набора технических свойств, гарантирующих безопасную эксплуатацию материалов, изделий и конструкций; 3) распознавание контрафакта, идентификация фирменной продукции.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КОНТРОЛЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Хроматография занимает приоритетное место в контроле качества и безопасности продукции в самых различных областях народного хозяйства. Долгое время в контроле качества строительных материалов преобладали классические гравиметрические, титриметрические и оптические методы анализа [6], однако внедрение полимеров и синтетических органических веществ в СМ вызвало потребность в разработке хроматографических методик контроля. На схеме (рис.1) представлены основные группы хроматографических методов, которые позволяют контролировать экологическую безопасность СМ. Существенная доля аттестованных методик, включенных в МУК, ГОСТ и РД приходится на капиллярную газожидкостную хроматографию (КГЖХ) [8, 10–12, 15, 16], их перечень постоянно растет. В табл.2 приведены хроматографические методы и аттестованные мето-

Таблица 2. Аттестованные методики определения экотоксикантов в СМ

Экотокси- кант	Класс опас- ности	Вероят- ность обнару- жения, %	Кратность превыше- ния ПДК	Источники загрязнения	Метод опреде- ления*	Аттестованные методики определения
Ацетальдегид	3	80	1–4	Мебель, лаки, краски, отделочные материалы	ГЖХ-ПИД ВЭЖХ-УФД	МУК 4.1.1957-05, МУК 4.1.1045-01
Ацетофенон	3	60	1–5	Мебель, технические материалы	ГЖХ-МС	МУК 4.1.591-96– 4.1.645-96, 4.1.662- 97, 4.1.666-97, МУ 2.1.2.1829-04
Аммиак	4	50	1–4	Шпатлевки, бетоны, от- делочные материалы	ИХ-КМД	МУК 4.1.3181-14
Винилхлорид	2	20	1–2	Линолеум, провода, кабели, отделочные материалы	ГЖХ-ПИД	МУК 4.1.1957-05, МУК 4.1.1046-01, МУК 4.1.1061-01
Гексаналь	3	100	1–5	Мебель, лаки, краски, отделочные матери- алы	ВЭЖХ-УФД ГЖХ-МС	МУК 4.1.1045-01, МУК 4.1.591-96– 4.1.645-96, 4.1.662- 97, 4.1.666-97, МУ 2.1.2.1829-04
Бисфенол А	3	50	1–4	Стеклопластики, клеи, пенопласты, лаки, краски, покрытия, шпатлевка, тара	ГЖХ-ПИД	ГОСТ 12138-86
Микотоксины	2	50	1–5	ДВП, ДСП, мебель, от- делочные материалы, обои	ВЭЖХ-ФД	ГОСТ 31748-2012 (ISO 16050:2003), ГОСТ 33780-2016 М 04-32-2004 (изд. 2017 г.)
Нонилфенол	3	20	1–2	Отделочные мате- риалы, технические средства	ГЖХ-ПИД	МУК 4.1.2514-09
Триклозан	2	20	1–2	ДВП, ДСП, мебель, от- делочные материалы, обои	ГЖХ-ПИД ВЭЖХ-СФД	Р 4.2.2643-10
Стирол	4	100	1–12	Отделочные мате- риалы, технические средства	ГЖХ-ПИД ГЖХ-МС	МУК 4.1.662-97, МУК 4.1.591-96– 4.1.645-96, 4.1.662- 97, 4.1.666-97, МУ 2.1.2.1829-04
Формальдегид	2	100	1–20	ДВП, ДСП, мебель, от- делочные материалы	ВЭЖХ-УФД	МУК 4.1.1045-01, МУК 4.1.1053-01
Фенол	2	70	1–5	ДВП, ДСП, мебель, от- делочные материалы	ГЖХ-МС ВЭЖХ-ФД	МУК 4.1.752-99, МУК 4.1.733-99, МУК 4.1.1478-03
Фталаты	4	100	1–3	Клеи, краски, лаки, герметики, грунты, линолеумы, обои	ГЖХ-ПИД ГЖХ-МС	ГОСТ 26150-84, МУК 4.1.3168-14, МУК 4.1.752-99
Этилбензол	3	100	1–3	Отделочные материалы	ГЖХ-МС	МУК 4.1.618-96

* Обозначения: ПИД – пламенно-ионизационный детектор; КМД – кондуктометрический детектор; МС – масс-спектрометрический детектор; СФД – спектрофотометрический детектор; ФД – флуорометрический детектор; УФД – ультрафиолетовый детектор

дики, используемые для определения основных экотоксикантов, выделяемых строительными материалами.

Детекторы. Чаще всего в качестве детектора применяется пламенно-ионизационный детектор (ПИД), для ряда компонентов предпочтителен детектор электронного захвата (ДЭЗ), газообразные вещества контролируют с помощью детектора по теплопроводности. В последние годы существенно возросло число разработок, в которых для анализа вредных веществ в материалах используют ХМС, причем не только в сочетании с КГЖХ, но и в сочетании с ВЭЖХ [8]. Для определения фенолов, микотоксинов, антисептиков, ПАУ и других экотоксикантов методом ВЭЖХ наиболее распространенными и востребованными видами детекторов являются оптические, в частности спектрофотометрический (диодно-матричный) детектор (СФД), в то же время достаточно широкое применение получил амперометрический детектор (АМД), пригодный для определения органических соединений, имеющих электроактивные группы или связи. Уникальные возможности в контроле летучих органических соединений в воздухе и воде предоставляет ГЖХ, совмещенный с масс-спектрометром (ГЖХ-МС) (рис.2).

Преимущество хроматографического метода можно продемонстрировать на примере определения фенолов. Фенол значительно токсичней алкилфенолов, но в материалах они часто присутствуют одновременно. Ранее спектрофотометрически определяли так называемый "фенольный индекс", то есть сумму фенолов, дающих интегральный аналитический сигнал. ГЖХ и ВЭЖХ позволяют проводить анализ фенола и его производных по отдельности и тем самым более точно оценивать токсические свойства материала (рис.3–5).

Пробоотбор и пробоподготовка. Наиболее востребованными устройствами пробоотбора при анализе летучих компонентов СМ являются ловушки-концентраторы с полимерными пористыми сорбентами, имеющими различные функциональные группы (ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007. Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках) [10–13].

При анализе органических экотоксикантов и ингредиентов СМ хроматографическими методами на уровне ПДК используют различные способы концентрирования. Чаще всего применяют различные виды твердофазной экстракции (ТФЭ), жидкостно-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) и их вариации и комбинации: ТФЭ; микро-ТФЭ; низкотемпературная ТФЭ; ЖЖЭ; микро-ЖЖЭ; диспер-

Рис.2. Хроматограмма смеси летучих экотоксикантов (МУК 4.1.1061-01. Хромато-масс-спектрометрическое определение летучих органических веществ в почве и отходах производства и потребления. МУК 4.1.1062-01. Хромато-масс-спектрометрическое определение труднолетучих органических веществ в почве и отходах производства и потребления). КГЖХ-МС. Обозначения пиков: 1 – метилэтилкетон, 2 – этилацетат, 3 – 2,2-диметоксипропан, 4 – бензол + бутанол, 5 – толуол, 6 – октан, 7 – тетрахлорэтилен, 8 – бутилацетат, 9 – хлорбензол, 10 – этилбензол, 11 – м-ксилол, 12 – стирол+о-ксилол, 13 – изопропилбензол, 14 – декан, 15 – 1,1-диметоксициклогексан, 16 – ацетофенон, 17 – ундекан, 18 – додекан, 19 – нафталин

Рис.3. Хроматограмма фенола и его производных (ПНД Ф 14.1:2.4.225-2006. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций фенола и фенолопроизводных в питьевых, природных и сточных водах газохроматографическим методом): КГЖХ-ПИД, OV-225, 30 м, 1 – фенол, 2 – 2,6-ксиленол, 3 – о-крезол, 4 – п-крезол, 5 – м-крезол, 6 – о-этилфенол, 7 – 2,4-ксиленол + 2,5-ксиленол, 8 – 2-изопропилфенол, 9 – 2,3-ксиленол, 10 – 3,5-ксиленол, 11 – 4-этилфенол, 12 – 3,4-ксиленол, 13 – 2,3,5-триметилфенол

Таблица 3. Действие экотоксикантов на организм человека

Экотоксикант	Токсическое действие
Ацетальдегид	Ирритант, раздражает слизистую оболочку глаз и кожные покровы, вызывает негативный респираторный эффект при воздействии на дыхательные пути, канцероген, провоцирует рак желудочно-кишечного тракта и печени
Ацетофенон	Ирритант, раздражает слизистую оболочку и кожные покровы, вызывает дерматит, негативный респираторный эффект при воздействии на дыхательные пути
Аммиак	Раздражает слизистую оболочку глаз, кожные покровы, органы дыхания, оказывает рефлекторно-резорбтивное воздействие на организм
Винилхлорид	Вызывает поражение центральной нервной системы, костной системы, поражает соединительные ткани, мозг, сердце, печень. Вызывает иммунные изменения и опухоли, оказывает канцерогенное, мутагенное и тератогенное действие
Гексаналь	Обладает раздражающим и общетоксическим действием, характерным для альдегидов
Бисфенол А	Негативно влияет на центральную нервную систему и репродуктивную систему, а также служит причиной ряда онкологических заболеваний, является эндокринным дизраптором, проявляет эмбриотоксичность
Микотоксины	Вызывают острые или хронические микотоксикозы, могут поражать желудочно-кишечный тракт, подавляют иммунную систему, оказывают канцерогенное, мутагенное и тератогенное действие
Нонилфенол	Обладает эстрогенной активностью, способностью к бионакоплению, является эндокринным дизраптором, проявляет эмбриотоксичность, провоцирует рак молочной железы, способствует ожирению
Триклозан	Раздражает кожу, убивает не только вредные, но и полезные бактерии, негативно влияет на развитие плода, накапливается в организме
Стирол	Обладает раздражающим и общетоксическим действием, мутагенным и канцерогенным эффектом, поражает центральную и периферическую нервную систему, систему кроветворения, пищеварительный тракт, нарушает азотисто-белковый, холестерин-овый и липидный обмен, у женщин – репродуктивную функцию, раздражает слизистые оболочки носа, глаз
Формальдегид	Негативно воздействует на репродуктивные функции, раздражает слизистые оболочки дыхательных путей, глаз, кожный покров. Оказывает сильное действие на центральную нервную систему, способствует развитию бронхиальной астмы
Фенол	Нервный яд, нарушает функции дыхания, кровообращения, раздражает дыхательные пути, слизистые глаз, вызывает ожоги на коже
Фталаты	Малотоксичны, накапливаясь постепенно разрушают эндокринную систему, являясь эндокринным дизраптором, нарушают гормональный обмен, усиливают действия других экотоксикантов, способствуют ожирению
Этилбензол	Обладает раздражающим и общетоксическим действием, провоцирует хронические заболевания крови и печени

Рис.4. Хроматограмма смеси фенолов [10]. ВЭЖХ-АМД. Обозначены пики: 1 – системный пик; 2 – фенол; 3 – гваякол; 4 – п-крезол; 5 – о-крезол; 6 – хлоркрезол; 7 – п-хлорфенол. Колонка: (150 × 4,6 мм), Mightysil RP-18; Подвижная фаза: ацетонитрил – вода – фосфорная кислота (20.0:79.9:0.1 % об.)

Рис.5. Хроматограмма алкилфенолов [11]. ВЭЖХ-УФД. Обозначение: 1 – фенол, 2 – о-крезол, 3 – о-трет-бутилфенол, 4 – ионол. Колонка: (250 × 4,6 мм), Nucleosil 100-C-18; подвижная фаза: ацетонитрил – вода (4:1), 274 нм

сионная микро-ЖЖЭ; флюидная экстракция; экстракция ионными жидкостями; низкотемпературная микро-ЖЖЭ (liquid-liquid extraction with partition at low temperature, LLE-PLT); газовая экстракция (анализ равновесного пара, head space) экстракционное вымораживание, кветчерс (QuEChERS, аббревиатура от quick, easy, cheap, effective, rugged, safe – быстрый, простой, дешевый, эффективный и безопасный) [17–20]. Последний комбинированный вариант экстракции, сочетающий ЖЖЭ и дисперсионную ТФЭ, получил широкое распространение. На первой стадии (экстракция) аналит выделяют из пробы за счет распределения вещества между водной и органической фазами при высаливании (вымораживании). На второй стадии (очистка) удаляют мешающие вещества методом дисперсионной ТФЭ, а затем очищают с использованием различных сочетаний солей и пористых сорбентов. Детектирование соединений обычно проводится методом ГХ-ПИД, ГХ-МС или ВЭЖХ-МС.

В методах ЖЖЭ и QuEChERS для экстракции экотоксикантов из водных растворов наиболее часто применяют ацетонитрил, который в последнее время нашел применение не только в качестве основного компонента обращенной подвижной фазы для ВЭЖХ, но и в качестве эффективного экстрагента [18–20]. Для того чтобы происходило расслоение ацетонитрильного слоя с водной фазой, применяют различные высаливатели, в частности, сульфат аммония [18], или низкие температуры (ниже –4°С). Для более эффективного извлечения сравнительно гидрофобных экотоксикантов из воды и других матриц вместо чистого ацетонитрила в ЖЖЭ можно применять его смеси с изопропанолом и этилацетатом [20].

Рис.6. Хроматограмма катионов (Dionex Catalog, www.dionex.com). ИХ-СФД (520 нм). Колонка: Ion Pac CS5 Элюент: 6 мМ пиколиновая кислота, 50 мМ уксусная кислота, 50 мМ ацетат натрия. Скорость потока: 1 мл/мин. Послеколоночный реагент: 0,2 мМ 2,4-пиридазорезорцин, 1 М уксусная кислота, 3 М гидроксид аммония. Скорость потока реагента: 0,7 мл/мин. Компоненты: 1 – железо (III), 2 – медь, 3 – никель, 4 – цинк, 5 – кобальт, 6 – кадмий, 7 – марганец, 8 – железо (II)

Области применения хроматографии. Для идентификации фирменной продукции и контрафакта применяют такие методы, как ионная хроматография (ИХ), капиллярный электрофорез (КЭ) с кондуктометрическими детекторами. Этими методами можно контролировать химический состав как неорганических веществ (катионы и анионы), полученных при переводе твердых

проб в раствор, так и органических ионогенных и неионогенных веществ (рис.6) [21, 22]. Производители начали вводить в СМ специальные органические маркеры, которые можно определять хроматографически и методом КЭ.

С помощью ИХ и КЭ можно контролировать аэрозоли таких микроэлементов, как свинец, кадмий, хром, цинк, железо, марганец, ртуть, стронций, медь, обнаруживаемых в воздухе помещений. Тяжелые металлы широко применяют в качестве стабилизаторов, катализаторов в ряде полимерных материалов, в красках и пигментах, в хромированных и никелированных конструкциях и мебели и др. Для детектирования можно применять как кондуктометрический детектор (КМД), так и СФД (в случае применения послеколоночного комплексообразования).

Важной проблемой остаются загрязнения среды асбестом и пылевидными загрязнителями из СМ. Широкое применение стали находить антисептики с наночастицами металлов. В решении проблемы контроля пылевидных и наноразмерных частиц высоким потенциалом обладает гидродинамическая хроматография и фракционирование в поперечном поле сил (Fild-Flow Fractionation) [23]. Эти методы интересны для разделения не только частиц пыли, аэрозолей тяжелых металлов, но даже микроорганизмов. Однако внедренных в рутинную практику разработок с применением этих методов еще нет.

Непосредственно анализ качества полимеров, в частности, определение полного молекулярно-массового распределения макромолекул, возможен с помощью гелепроникающей (эксклюзионной) хроматографии (ГПХ). ГПХ позволяет выявить особенности химической структуры полимеров, установить их качество и даже происхождение, однако этот метод широко применяется только в промышленном производстве полимеров для оперативного контроля качества продукции и для корректировки технологического процесса, но не внедрен в контроль качества СМ [8].

Существенную пользу в идентификации анализируемых полимеров может принести применение пиролитической газовой хроматографии (ПГХ). В основу метода положено термическое разложение исследуемого образца полимера с последующим хроматографическим анализом продуктов пиролиза. Метод ПГХ широко используется при контроле производства красок, резин, синтетических и природных волокон, эластомеров, полимерных клеев. Пирограммы, полученные в идентичных условиях, являются своеобразными "фингерпринтами" (отпечатками пальцев) исследуемых СМ. Имея атласы пирограмм, можно выполнять идентификацию материала [8].

ВЫВОДЫ

Контроль качества и безопасности СМ должен стать краеугольным камнем в разработке рекомендаций экологов

по гигиеническому мониторингу жилой и производственной среды с внесением данных динамического наблюдения в эколого-гигиенический паспорт жилища, производственного помещения по стандартизованным методикам (в том числе хроматографическим); в решении вопросов обеспечения экологического контроля над строящимися объектами, над качеством выполнения и эксплуатации вентиляции зданий.

В этом плане актуальны задачи разработки и создания действующих мобильных лабораторных комплексов для санитарно-гигиенических исследований полимерных СМ, включающих миниатюрные хроматографические приборы, которые удобно использовать в "полевых" условиях [24].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-43-360174.

ЛИТЕРАТУРА

1. World Health Organization "Sick Building Syndrome" <https://www.wondermakers.com/Portals/0/docs/Sick%20building%20syndrome%20by%20WHO.pdf>.
2. Toxic Chemicals in Building Materials. An Overview for Health Care Organizations. Fact sheet: toxic chemicals in building materials. May 2008. URL: <https://healthybuilding.net/uploads/files/toxic-chemicals-in-building-materials.pdf>.
3. **Проданчук Н.Г.** и соавт. Гигиенические и клинические аспекты синдрома "больных зданий" и перспективы охраны здоровья населения // Современные проблемы токсикологии. 2006. № 2. С. 5–12.
4. **Цховребов Э.С., Четвертаков Г.В., Шканов С.И.** Экологическая безопасность в строительной индустрии // М.: Альфа-М, 2014. 304 с.
5. **Гильденскиольд Р.С., Аксенова Л.П., Кузнецова Г.М.** Полимерные и полимерсодержащие материалы и конструкции, разрешенные к применению в строительстве // М.: Минздрав России, 2002. 140 с.
6. **Вернигорова В.Н., Макридин Н.И., Соколова Ю.А.** Современные химические методы исследования строительных материалов // М.: Химия, 2003. 224 с.
7. **Шефтель В.О.** Вредные вещества в пластмассах: Справочник // М.: Химия, 1991. 544 с.
8. **Рудаков О.Б.** и соавт. Хроматография в контроле качества и безопасности строительных материалов // Аналитика и контроль. 2016. № 4. С. 254–265.
9. **Малышева А.Г.** Летучие органические соединения в воздушной среде помещений жилых и общественных зданий // Гигиена и санитария. 1999. № 1. С. 43–46.
10. **Грошев Е.Н.** и соавт. Применение хроматографических методов в контроле качества и безопасно-

- сти строительных материалов (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 3. С. 335–349.
11. **Другов Ю.С., Березкин В.Г.** Газохроматографический анализ загрязненного воздуха // М.: Химия, 1981. 256 с.
 12. **Зибарев П.В., Зубкова Т.П.** Экологическая безопасность полимерных строительных материалов. Анализ газовыделений // Экология промышленного производства. 2007. № 2. С. 27–33.
 13. **Зубкова Т.П., Недавний О.И., Зибарев П.В.** Система контроля качества полимерных материалов в современных строительных технологиях // Вестник ТГАСУ. 2007. № 1. С. 191–203.
 14. **Park H., Yeo M.** The toxicity of triclosan, bisphenol A, bisphenol A diglycidyl ether to the regeneration of cnidarian, *Hydra magnipapillata* // Molecular & Cellular Toxicology. 2012. V. 8. № 3. P. 209–216.
 15. **Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В.** Хроматографические методы анализа. Изд-во МГУ, 2007. 109 с.
 16. **Подолина Е.А.** и соавт. Определение ионола в присутствии низших фенолов в растительных маслах методом обращенно-фазовой ВЭЖХ // Ж. аналитич. хим. 2008. Т. 63. № 6. С. 599–602.
 17. **Хорохордина Е.А., Подолина Е.А., Рудаков О.Б.** Жидкостная экстракция смешанными растворителями. Применение в химическом анализе фенолов // LAP Lambert Academic Publishing, 2012. 240 с.
 18. **Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А.** Экспрессные методы контроля качества и безопасности технических материалов // Воронеж: ВГТУ, 2017, 105 с.
 19. **Рудаков О.Б.** и соавт. Ацетонитрил – уникальный растворитель для жидкостной хроматографии и экстракции // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 3. С. 42–47.
 20. **Рудаков О.Б.** и соавт. Низкотемпературная жидкостно-жидкостная экстракция фенолов из водных растворов гидрофильными смесями экстрагентов // Ж. физич. химии. 2016. Т. 90. № 8. С. 1257–1260.
 21. **Шпигун О.А., Золотов Ю.А.** Ионная хроматография и ее применение в анализе вод // М.: МГУ, 1990. 197 с.
 22. **Долгоносков А.М., Рудаков О.Б., Прудковский А.Г.** Колоночная аналитическая хроматография: практика, теория, моделирование // СПб.: Лань, 2015. 468 с.
 23. **Roda B.** et al Field-flow fractionation in bioanalysis: A review of recent trends // Analytica Chimica Acta. 2009. V. 635. № 2. P. 132–143.
 24. **Сидельников В.Н.** и соавт. Газовая хроматография будущего: колонки, время которых пришло // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 10. С. 1033–1055.

НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА"

Цена 920 руб.

НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н.

Рецензенты: д.х.н., профессор В.В. Назаров; д.х.н., профессор А.Е. Чалых

Неньютоновское поведение структурированных систем проявляется в изменении вязкости при различных скоростях сдвигового течения. Структурная реологическая модель объясняет явление неньютоновского течения в суспензиях, эмульсиях, мицеллярных растворах, растворах и расплавах полимеров, а также в жидких кристаллах.

Полученные реологические уравнения описывают вязкость и силы упругости при стационарном течении, вязкие и упругие характеристики при сдвиговых колебаниях. Структурный подход является альтернативой классической теории вязкоупругости и связывает изменение вязкости с изменением структуры вещества. Коэффициенты полученных уравнений прямо связаны со структурой и физико-химическими свойствами структурированных систем. Рассмотрены практически важные системы: полимеры и композитные материалы, нефть и буровые растворы, тиксотропные красители и кровь.

Книга может быть полезной для ученых и специалистов в области физико-химии дисперсных систем, коллоидной химии и физикохимии полимеров, медицины.

М.: ТЕХНОСФЕРА,
2017. – 384 с.
ISBN 978-5-94836-461-2

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

✉ 125319, Москва, а/я 91; ☎ +7 495 234-0110; ☎ +7 495 956-3346; knigi@technosphera.ru, sales@technosphera.ru