

УДК 614.8

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

Королев Д.С., Калач А.В. д.х.н., профессор, Сорокина Ю.Н. к.т.н, доцент

Воронежский институт ГПС МЧС России

e-mail: otrid@rambler.ru

*Обеспечение функционирования предприятий требует знаний и выполнения действующих норм и правил охраны труда и пожарной безопасности, а также возможности прогнозирования и минимизации рисков возникновения техногенных чрезвычайных ситуаций. Такое обеспечение предполагает разработку экспрессных методов анализа, позволяющих спрогнозировать физико-химические свойства веществ. Особое значение при этом имеют пожаровзрывоопасные свойства. Существующие в настоящее время методики, определенные ГОСТ 12.1.044-89, устарели и требуют концентрации внимания при проведении сложных экспериментов по определению пожаровзрывоопасных свойств веществ. Для решения этой задачи были предложены два метода прогнозирования: расчетный и основанный на совместном использовании дескрипторов и искусственных нейронных сетей. В исследовании проведена апробация данных методов на примере прогнозирования минимальной энергии зажигания предельных альдегидов. При этом погрешность расчетного метода составила 0,07 мДж, метода, основанного на совместном использовании дескрипторов и искусственных нейронных сетей, – 0,01 мДж. Показано перспективное использование метода, основанного на использовании дескрипторов и искусственных нейронных сетей.*

*Ensuring functioning of the enterprises demands knowledge and performance of existing rules and rules of labor protection and fire safety, and possibility of forecasting and minimization of risks of emergence of technogenic emergencies. Such providing assumes development of the express methods of the analysis allowing predicting physical and chemical properties of substance. Fire and explosive safety properties have special value. The techniques existing now determined by GOST 12.1.044-89 became outdated and demand concentration of attention when carrying out difficult experiments by detection of fire safety substances properties. For the solution of this task, two methods of forecasting offered: settlement and based on sharing of descriptors and artificial neural networks. In research, approbation of these methods on the example of forecasting of the minimum energy of ignition of limit aldehydes carried out. Thus, the error of a calculation method made 0,07 mJ, the method based on sharing of descriptors and artificial neural networks 0,01 mJ. Perspective use of the method based on use of descriptors and artificial neural networks shown.*

(Поступила в редакцию 10 апреля 2015 г.)

**Введение.** Успешное функционирование предприятий определяется знаниями и выполнением действующих норм и правил техники безопасности и пожарной безопасности, а также возможностью прогнозирования и минимизации рисков возникновения техногенных чрезвычайных ситуаций.

С целью предотвращения возникновения аварийных ситуаций, ФЗ-№ 123 «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» предлагает разрабатывать систему предотвращения пожара на территории Российской Федерации.

Работа этой системы основывается на исключении условий возникновения пожаров, которые достигаются путем предотвращения образования горючей среды и (или) образования в горючей среде (или внесения в нее) источников зажигания [1].

Согласно ст. 49 ФЗ-№123 «Технического регламента о требованиях пожарной безопасности» от 22.07.08 г. одним из способов исключения условий образования горючей среды является использование наиболее безопасных горючих веществ и материалов, а также материалов, взаимодействие которых друг с другом не приводит к образованию горючей среды.

Возникает проблема, связанная с определением физико-химических свойств используемых веществ. Ведь экспериментальное определение свойств веществ сопряжено с суще-

ственными техническими трудностями, экономическими и временными затратами, после чего следует их классификация, которая необходима для установления требований пожарной безопасности, т. е. эффективных мероприятий по предупреждению взрывов и пожаров.

Потребность во внелабораторном оперативном химическом анализе свойств веществ и материалов без проведения сложного эксперимента велика. Это обусловлено необходимостью решения практических задач, выполнение которых невозможно или не имеет смысла из-за изменений в пробе во время транспортировки и предварительной подготовки.

Огромное значение имеет разработка экспрессных методов анализа, позволяющих определять свойства веществ и материалов в режиме реального времени без трудоемких операций пробоотбора и пробоподготовки, кроме того, существующие стационарные лаборатории не могут обеспечить непрерывности прогнозирования свойств.

Ежегодно количество веществ увеличивается на 25-300 тыс., что создает угрозу человеку и окружающей среде. Ведь одним из потенциальных источников риска здоровью могут быть новые неизученные вещества, использование которых в сложных технологических процессах может привести к пожарам и взрывам.

Существуют различные методики определения физико-химических свойств веществ и материалов.

Одним из основных нормативных документов, устанавливающих методики определения свойств веществ, является ГОСТ 12.1.044-89 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения». Настоящий стандарт распространяется на простые вещества, химические соединения и их смеси в различных агрегатных состояниях и комбинациях, в том числе полимерные и композитные материалы [2].

Рассматривая одну из предложенных методик по определению минимальной энергии зажигания, сущность которой заключается в зажигании с заданной вероятностью газо-, паро- и пылевоздушной смеси различной концентрации электрическим разрядом различной энергии и выявлении минимального значения энергии зажигания после обработки экспериментальных данных, можно сделать вывод о том, что такие исследования, как правило, сопряжены со значительными техническими трудностями, связанными с техникой измерения, наличием примесей в изучаемых образцах, возможной нестойкостью, токсичностью и агрессивностью веществ.

Наряду с методиками [2], из-за трудоемкости экспериментального определения данных показателей с целью прогнозирования физико-химических свойств веществ большое распространение получили расчетные и расчетно-аналитические методы.

Расчетные методы можно применять в тех случаях, когда невозможно получить, либо еще не получено испытуемое вещество. Расчетный метод определения минимальной энергии зажигания представлен в [3].

Минимальная энергия зажигания позволяет оценивать чувствительность различных смесей к воспламенению от внешних источников зажигания, а также непосредственно рассчитывать допустимую энергию электрических разрядов во взрывоопасной среде и разрабатывать эффективные противопожарные мероприятия [4].

Для ориентировочного расчета минимальной энергии зажигания паров и газов в воздухе,  $\xi_{\min}$  (в Мдж) можно пользоваться формулой:

$$\xi_{\min} = 0,01 \cdot d_{\text{кр}}^{2,5}, \quad (1)$$

где  $d_{\text{кр}}^{2,5}$  – критический гасящий диаметр, мм.

Критический диаметр – это наименьший диаметр цилиндрического заряда взрывчатого вещества, при котором возможно распространение детонации. При диаметре заряда менее критического детонация не возникает либо затухает [4].

Согласно тепловой теории пределов распространения пламени существования критического диаметра канала  $d_{\text{кр}}$ , при котором прекращается распространение горения по смеси, объясняется отводом тепла из зоны реакции. Когда потери тепла достигают критического значения, скорость горения уменьшается настолько, что распространение пламени становится невозможным [4].

Для определения критического гасящего диаметра необходимо использовать данные литературных источников (табл. 1) [3, 4] либо при необходимости этот показатель можно рассчитать по формуле [2]:

$$d_{кр} = \frac{x_b}{v_b} \cdot \sqrt{\frac{32 \cdot e^A}{RT_b}}, \quad (2)$$

где  $x_b$  – температуропроводность смеси;  
 $v_b$  – скорость распространения пламени;  
 $e$  – основание натурального логарифма;  
 $A$  – энергия активации реакции в пламени;  
 $T_b$  – температура, 0 К;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная;  
 $b$  – индекс, относящийся к состоянию, соответствующему продуктам сгорания.

**Таблица 1 – Экспериментальные данные критического гасящего диаметра**

Горючее вещество	Критический гасящий диаметр $d_{кр}$ (мм)
Пропаналь	3,0
Бутаналь	3,4
2-метилпропаналь	3,7
Пентаналь	3,4
Гексаналь	3,3
Гептаналь	1,65

Как видно из табл. 1, с увеличением длины углеродной цепи наблюдается уменьшение критического гасящего диаметра; разветвление углеродного скелета, напротив, способствует повышению рассматриваемого показателя.

Используя справочные данные [4–6] для веществ, представленных в табл. 1, рассчитывали минимальную энергию зажигания по формуле (1). Результаты расчета приведены в табл. 2.

**Таблица 2 – Расчетные значения минимальной энергии зажигания**

Горючее вещество	Расчетные значения минимальной энергии зажигания, мДж	Справочные значения минимальной энергии зажигания, мДж	Абсолютная погрешность, мДж
Пропаналь	0,15	0,29	0,14
Бутаналь	0,21	0,25	0,04
2-метилпропаналь	0,26	0,27	0,01
Пентаналь	0,21	0,22	0,01
Гексаналь	0,19	0,25	0,06
Гептаналь	0,03	0,24	0,21
Средняя абсолютная погрешность, мДж			0,07

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что увеличение количества атомов углерода в структуре рассматриваемых альдегидов приводит к снижению минимальной энергии зажигания.

Значения минимальной энергии зажигания, полученные в ходе расчета с использованием методики [3, 4], имеют среднюю абсолютную погрешность 0,07 мДж.

Таким образом, расчетный метод позволяет определить пожароопасный показатель вещества без проведения сложного эксперимента.

Наиболее усовершенствованным экспресс-методом определения физико-химических свойств веществ является метод, основанный на использовании дескрипторов и искусственных нейронных сетей [7 – 9].

Интенсивное развитие и внедрение в практику научных исследований вычислительной техники, в том числе и в области прогнозирования, способствовало формированию на-

учного направления – компьютерного молекулярного дизайна. Многие концепции этого быстро развивающегося направления модифицируются и совершенствуются.

В компьютерном дизайне можно выделить три стадии:

- 1) формирование обучающей выборки соединений с заданным свойством или набором свойств;
- 2) описание молекулярной структуры соединений рассматриваемых веществ;
- 3) установление взаимосвязи между предложенными веществами и последующим созданием модели для предсказания свойств новых соединений.

Современный подход к количественному описанию молекулярной структуры химических соединений в рамках компьютерного моделирования осуществляется с помощью независимых переменных, характеризующих структурные особенности соединений или их частей. Такие переменные называются дескрипторами [10].

Решающее влияние на развитие рассматриваемого научного направления оказывает прогресс вычислительной техники. Для изучения сложных природных процессов или прогнозирования свойств веществ создаются их модели. Преимущества таких моделей по сравнению с оригиналом заключается, например, в большой доступности для изучения, возможности манипулирования и большего контроля, меньших затрат на исследование.

Современные представления о молекулярной структуре, конечно, не являются исчерпывающими и в дальнейшем будут совершенствоваться с использованием различных моделей.

Дескрипторы — это финальный результат логической и математической процедур, которые трансформируют химическую информацию, закодированную в рамках символического представления молекулы, в полезное число или результат какого-либо стандартизированного эксперимента [11].

Различают три типа дескрипторов. В первом типе дескрипторы делятся на чистые, т. е. описывающие какой-либо один эффект межатомных взаимодействий и композитные, описывающих два и более эффекта. Среди композитных выделяются уникомпозитные (описывают эффект одного и того же типа) и мультикомпозитные (отображающие сумму эффектов различных типов).

Второй тип классификации основывается на способах оценки дескрипторов – экспериментальные или теоретические.

Третий тип классификации основывается на учете эффекта, который описывает данный дескриптор. Предлагается рассматривать три категории эффектов: электронные, стерические и межмолекулярные.

Для описания строения молекул исследуемых соединений применяли дескрипторы структурной формулы – топологические индексы (индекс Винера  $W$ , индекс Рандича  $\chi$ ) и геометрические дескрипторы – площадь поверхности молекулы  $S$ , гравитационные индексы  $G_1$  (all bonds) и  $G_2$  (all pairs). Указанные дескрипторы были выбраны на основе сопоставления закономерностей изменения температуры вспышки вещества в зависимости от строения молекул.

На основе проведенных исследований для перечисленных классов органических соединений получили аппроксимационные зависимости в виде уравнений:

$$T_{всп} = a_1 + a_2W + a_3\chi + a_4G_1 + a_5G_2 + a_6S, \quad (3)$$

где  $a_1, \dots, a_6$  – коэффициенты (табл. 3).

На рис. 1 представлена схема нескольких уровней дескрипторов, на которой последующий уровень включает информационное содержание предыдущего уровня. Предполагается, что дескрипторы несут всю информацию, содержащуюся в дескрипторах элементного уровня, а дескрипторы электронной структуры включают всю информацию, содержащуюся в дескрипторах структурной формулы и т. д.

**Таблица 3 – Значения коэффициентов для изученных классов органических соединений**

Класс соединений	Значение коэффициента					
	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$
Предельные альдегиды	-58,7	-0,07	-2,14	-0,36	0,15	0,91
Алкенали	-117,21	-0,043	18,27	0,763	-0,281	-0,876
Ароматические альдегиды	-52,71	-0,124	12,578	0,047	-0,027	0,378
Алкилацетаты	-120	-0,05	3,20	0,65	-0,40	0,66
Ароматические сложные эфиры	-84,7	-0,02	–	0,28	-0,047	-0,043
Ароматические карбоновые кислоты	-230,6	-0,48	–	-0,76	0,08	-0,66
Ароматические амины	121	-0,04	–	-1,02	0,32	1,98
Предельные нитросоединения	6,67	0,31	0,18	-0,042	0,086	-0,006
Ароматические нитросоединения	$4,6 \cdot 10^{-6}$	0,484	$-2,7 \cdot 10^{-5}$	0,018	-0,091	1,08
Предельные кетоны	-77,47	-0,053	12,58	0,114	-0,075	0,185



**Рисунок 1 – Информационное содержание дескрипторов молекулярной структуры**

Следует отметить, что дескриптор любого из указанных уровней может характеризовать как молекулу в целом, так и ее часть (табл. 4).

**Таблица 4 – Классификация молекулярных дескрипторов [3]**

Класс дескрипторов	Тип дескрипторов
Дескрипторы элементного уровня	1. Число атомов одного сорта 2. Атомные веса фрагментов структуры
Дескрипторы структурной формулы	1. Топологические индексы 2. Структурные фрагменты
Дескрипторы электронного уровня	1. Частичные заряды на атомах 2. Молекулярные рефракции 3. Энергии высшей занятой и низшей незанятой орбиталей
Дескрипторы молекулярной формы	1. Геометрические дескрипторы
Дескрипторы межмолекулярных взаимодействий	1. Константы Гаммета 2. Индукции постоянные 3. Стерические константы

При компьютерной обработке каждый из указанных компонентов молекулярной структуры описывают с помощью совокупности дескрипторов [12].

Рассмотрим процесс прогнозирования минимальной энергии зажигания ряда органических соединений. На рис. 2 представлена модель нейронной сети.

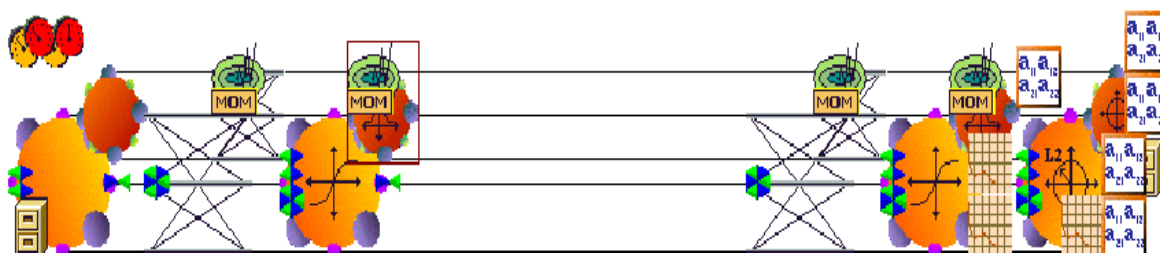


Рисунок 2 – Схема искусственных нейронных связей в модели

В табл. 5 приведены результаты прогнозирования минимальной энергии зажигания для изученных альдегидов с использованием метода дескрипторов и искусственных нейронных сетей.

Таблица 5 – Спрогнозированные значения минимальной энергии зажигания

Горючее вещество	Спрогнозированные значения минимальной энергии зажигания, мДж	Справочные значения минимальной энергии зажигания, мДж	Абсолютная погрешность, мДж
Пропаналь	0,28	0,29	0,01
Бутаналь	0,26	0,25	0,01
2-метилпропаналь	0,24	0,27	0,03
Пентаналь	0,23	0,22	0,01
Гексаналь	0,25	0,25	0
Гептаналь	0,23	0,24	0,01
Средняя абсолютная погрешность, мДж			0,01

Анализ полученных в ходе прогнозирования значений минимальной энергии зажигания при помощи метода, основанного на использовании дескрипторов и искусственных нейронных сетей, показали, что средняя абсолютная погрешность составляет 0,01 мДж.

В табл. 6 для сравнения представлены данные, полученные по методике [3, 4] и спрогнозированные на основе искусственных нейронных сетей.

Таблица 6 – Минимальная энергия зажигания

Горючее вещество	Спрогнозированные значения минимальной энергии зажигания, мДж	Справочные значения минимальной энергии зажигания, мДж	Расчетные значения минимальной энергии зажигания, мДж
Пропаналь	0,28	0,29	0,15
Бутаналь	0,26	0,25	0,21
2-метилпропаналь	0,24	0,27	0,26
Пентаналь	0,23	0,22	0,21
Гексаналь	0,25	0,25	0,19
Гептаналь	0,23	0,24	0,03
Средняя абсолютная погрешность, мДж	0,01	-	0,07

Как видно из табл. 6 метод прогнозирования пожароопасных свойств веществ на основе дескрипторов и искусственных нейронных сетей дает лучший результат по сравнению с общепринятой методикой [3, 4].

Таким образом, метод прогнозирования свойств веществ, основанный на использовании дескрипторов и искусственных нейронных сетей, позволит избежать таких проблем как технические трудности, сложности в измерениях, неточности в исходных данных, так как некоторые вещества могут содержать примеси, а также защитить здоровье человека, если будет использоваться токсичный материал. Кроме того, данный метод не требует об-

работки справочных данных и проведения расчета свойств по аппроксимационным уравнениям.

### ЛИТЕРАТУРА

1. ФЗ - № 123 «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности», от 22.07.08 г.
2. ГОСТ 12.1.044–89\*. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – Введ. 01.01.91 г. – М.: Стандартинформ, 2006. – 100 с.
3. Монахов, В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ / В.Т. Монахов. – М.: 1992. – 405 с.
4. Стрижевский, И.И. Промышленные огнепреградители / И.И. Стрижевский, В.Ф. Заказов. – М.: 1996. – 351 с.
5. Корольченко, А.Я., Корольченко, Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник. – В 2-х ч. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Асс. «Пожнаука», 2004. – Ч. I. – 713 с.
6. Корольченко, А.Я., Корольченко, Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник. – В 2-х ч. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Асс. «Пожнаука», 2004. – Ч. II. – 774 с.
7. Ngoc L.M., Yoon- Mo K. Quantitative prediction of lipase reaction in ionic liquids by QSAR using COSMO-RS molecular descriptors // Biochemical Engineering Journal. – 2014. – Vol. 87, no.5. – P. 33–40.
8. Varnek, A., Fourches, D. Substructural fragments: an universal language to encode reactions, molecular and supramolecular structures // J. Comput. Aided Mol. Des. – 2005. – Vol. 19, No. 9-10. – P. 693–703.
9. Baskin, I., Varnek, A. Building a chemical space based on fragment descriptors // Comb. Chem. High Throughput Screening. – 2008. – Vol. 11, No. 8. – P. 661-668
10. Раевский, О.А. Свойства химических соединений и лекарств как функции их структуры / О.А. Раевский. – М.: 2013. – 353 с.
11. Раевский, О.А. Дескрипторы молекулярной структуры в компьютерном дизайне биологически активных веществ / О.А. Раевский // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 6. – С. 555-576
12. Калач А.В., Карташова Т.В., Сорокина Ю.Н., Спичкин Ю.В. Оценка пожароопасных свойств органических соединений с применением дескрипторов // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22, № 2. – С. 18–21.
13. Королев, Д.С. Прогнозирование пожароопасных свойств веществ и материалов с использованием дескрипторов / Д.С. Королев // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. – 2014. – № 1. – С. 7–10.