

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В СТОЧНЫХ ВОДАХ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

доктор химических наук, профессор **А.Н. Зяблов**¹

студент **А.А. Меренкова**¹

доктор технических наук, профессор **Л.И. Бельчинская**²

студент **К.В. Жужукин**²

1 – ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж, Российская Федерация

2 – ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова»,
г. Воронеж, Российская Федерация

Разработка методов контроля содержания формальдегида в сточных водах, обеспечивающих высокую точность, простоту использования, экспрессность и экономичность, является актуальной проблемой деревообрабатывающей промышленности. В данной статье рассматривается метод определения содержания формальдегида и его концентраций в воде при помощи пьезоэлектрических сенсорных систем с молекулярно-импринтинговыми полимерами, позволяющими сформировать трехмерные комплементарные пустоты для шаблонов определяемых молекул в процессе полимеризации и последующего их удаления. Получен пьезоэлектрический сенсор с молекулярно-импринтинговыми отпечатками молекул формальдегида для экспресс-определения его концентрации в растворе. Построен градуировочный график, имеющий линейную зависимость. Определен коэффициент детерминации (R^2), равный 0,9815. Найдены неизвестные концентрации формальдегида в растворах методом «введено-найдено». При сенсорном определении неизвестных концентраций в растворе величина стандартного отклонения (S_r , %) составляет менее 7 %. Таким образом, установлено, что пьезоэлектрические сенсоры, модифицированные молекулярно-импринтированными полимерами, позволяют с высокой точностью определять концентрации неизвестных загрязняющих веществ в сточных водах деревообрабатывающих предприятий, они экономически выгодны, регенерируются с дальнейшим нанесением на их поверхность полимера с другими отпечатками.

Ключевые слова: формальдегид, молекулярно-импринтинговые полимеры, сточные воды, анализ

THE USE OF PIEZOELECTRIC SYSTEMS WITH MOLECULAR PRINTS FOR FORMALDEHYDE DETERMINATION IN WASTE WATER OF WOOD PROCESSING PLANTS

DSc (Chemistry), Professor **A.N. Zyablov**¹

Student **A.A. Marenkova**¹

DSc (Engineering), Professor **L.I. Belchinskaya**²

Student **K.V. Zhuzhukin**²

1 – FSBEI HE "Voronezh State University", Voronezh, Russian Federation

2 – FSBEI HE "Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov", Voronezh, Russian Federation

Abstract

The development of methods for controlling formaldehyde content in wastewater, ensuring high accuracy, ease of use, rapidity and efficiency is an urgent problem of the woodworking industry. This article discusses a method for determining the content of formaldehyde and its concentrations in water using piezoelectric sensor systems with molecular imprinting polymers, which make it possible to form three-dimensional complementary voids for the templates of the molecules being detected during polymerization and their subsequent removal. Piezoelectric sensor with molecular imprints of formaldehyde molecules for the express determination of its concentration in solution has been obtained. A grading graph with a linear relationship has been built. The coefficient of determination (R^2) was determined to be 0.9815. Unknown concentrations of formaldehyde in solutions were found by the "added-found" method. For sensory determination of unknown concentrations in solution, the standard deviation (S_r , %) is less than 7%. Thus, it has been established that piezoelectric sensors modified with molecularly imprinted polymers allow highly accurate determination of the concentration of unknown pollutants in wastewater of woodworking enterprises. They are economically beneficial, regenerated with further deposition of a polymer with other imprints on their surface.

Keywords: formaldehyde, molecular imprinting polymers, wastewater, analysis

Введение

Карбамидоформальдегидные (КФ) и феноформальдегидные (ФФ) смолы используются во многих технологических операциях деревообрабатывающих предприятий, таких как приготовление клея, нанесение клея на шпон, склеивание, прессование и др. В процессе получения и использования смол для производства древесностружечных плит (ДСП), мебели, фанеры и др. образуются смолосодержащие сточные воды, содержащие мономерный токсичный формальдегид, загрязняющий воды промышленного предприятия (ПДКв формальдегида = 0,5 мг/л) [1]. Смолосодержащие сточные воды, образующихся на предприятиях деревообрабатывающей промышленности, накапливаются [2], затем, в зависимости от содержания формальдегида, проходят первичную очистку на очистных сооружениях предприятия, их сливают в канализацию или отправляют на биоочистку. Дальнейшая работа

со сточными водами требует экспресс-контроля содержания формальдегида [3].

В связи с этим актуальной задачей деревообрабатывающих предприятий является экспресс-контроль концентраций формальдегида в сточных водах при минимальном использовании оборудования и трудовых затратах. В настоящее время для определения концентраций формальдегида в сточных водах используют, в основном, колориметрический, методы жидкостной и газовой хроматографии, масс-спектрометрии, требующие дорогостоящего оборудования и высокой квалификации обслуживающего персонала [4, 5]. В связи с чем возникает необходимость в разработке простых, экономичных экспресс-методов контроля содержания формальдегида в сточных водах.

Одним из способов решения данной проблемы является использование пьезоэлектрических сенсорных систем, обладающих высокой селектив-

ностью и позволяющих в режиме реального времени определять целевые компоненты в производственных растворах [6-8]. Высокая избирательность данных систем достигается использованием селективных материалов – молекулярно-импринтированных полимеров (МИП), имеющих в своей структуре молекулярные отпечатки, комплементарные целевым молекулам [9]. Во время синтеза полимеров с молекулярными отпечатками матричная молекула и молекула функционального мономера, несущего комплементарные ячейки распознавания, предварительно организуются в растворе путем самосборки с образованием комплекса за счет химических ковалентных или межмолекулярных нековалентных связей, взаимодействуя с активными центрами мономеров. Затем шаблон удаляют из полимерной сетки физическими или химическими методами, в зависимости от способа взаимодействия между шаблоном и мономерами. Оставшиеся трехмерные пустоты комплементарного размера, формы и функциональности используются для многократного определения молекулы шаблона.

Сенсорные системы с МИП, в отличие от традиционных методов обнаружения веществ, обладают рядом преимуществ: относительная простота и низкая стоимость получения, высокая стабильность, надежность, устойчивость к повышенной температуре и давлению, возможность применения для обнаружения обширного количества целевых молекул [10].

Существует достаточное количество исследований по использованию МИПов в определении различных веществ. Так, в работе [11] был разработан электрохимический датчик с молекулярно-импринтированным полимером для обнаружения фенольных соединений, являющихся высокотоксичными, структурно-стабильными с наличием канцерогенных свойств [12, 13]. Так же МИПы были применены для обнаружения карбарила [14], водорастворимых кислотных красителей [15], бисфенола А [16], гербицидов [17] и цианида [18] в сточных водах предприятий. В работе [19] использовалась модификация электродов пьезокварцевых сенсоров для определения в воздушной среде алифатических спиртов с количеством углерода C_3 , C_4 в воздушной среде. В данной работе погрешность

сенсорного определения концентрации органических соединений не превышала 10 %. В исследованиях [20-23] авторы изучали процесс сорбции карбоновых кислот в статических условиях с применением пьезосенсора АТ-среза, в результате чего были установлены зависимости сигнала от массы пленки и описан механизм взаимодействия в системе полиэтиленгликоль – карбоновые кислоты. Пьезоэлектрические сенсоры в сочетании с методом формирования молекулярных отпечатков позволяют в экспресс-режиме с высокой точностью определять концентрации токсичных веществ. В связи с этим целью данной работы является определение концентрации в водном растворе формальдегида, являющегося основным промышленным токсикантом деревоперерабатывающих предприятий, методом пьезоэлектрической сенсорики с применением молекулярно-импринтированного полимера.

Материалы и методы

Эксперимент по определению концентрации формальдегида в водном растворе проводили на оригинальной установке, состоящей из USB-частотомера MP732 (точность измерения частоты $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ Гц), портативного генератора и пьезоэлектрического сенсора, в качестве которого использовали пьезокварцевый резонатор АТ-среза (угол среза $35^{\circ}25'$) производства ОАО «Пьезокварц», г. Москва, с серебряными электродами диаметром 6 мм с номинальной резонансной частотой 4,607 МГц. Схемы данной установки (а) и пьезоэлектрического сенсора (б) представлены на рис. 1 [24].

Для получения молекулярно-импринтированных полимеров с отпечатками молекул формальдегида использовали существующую методику, описанную в работе [25]. В качестве полимера использовали полиамидокислоту, представляющую собой сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом, купленную у ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва.

В смесь полимера с растворителем добавляли раствор технического формальдегида концентрацией 21,1 %, полученного путем растворения параформа в дистиллированной воде. Далее полученную смесь наносили на поверхность электрода пьезоэлектрического сенсора и помещали в сушильный шкаф для проведения термоимидизации

на 1 час при температуре 80 °С, а затем на 30 минут при температуре 120 °С. Полученную полимерную пленку на поверхности сенсора охлаждали до комнатной температуры (20 °С – 23 °С) и помещали в водно-спиртовой раствор на 24 часа для удаления

молекул темплата (формальдегида). Процесс формирования молекулярно-импринтированного полимера с отпечатками молекул формальдегида схематично представлен на рис. 2.

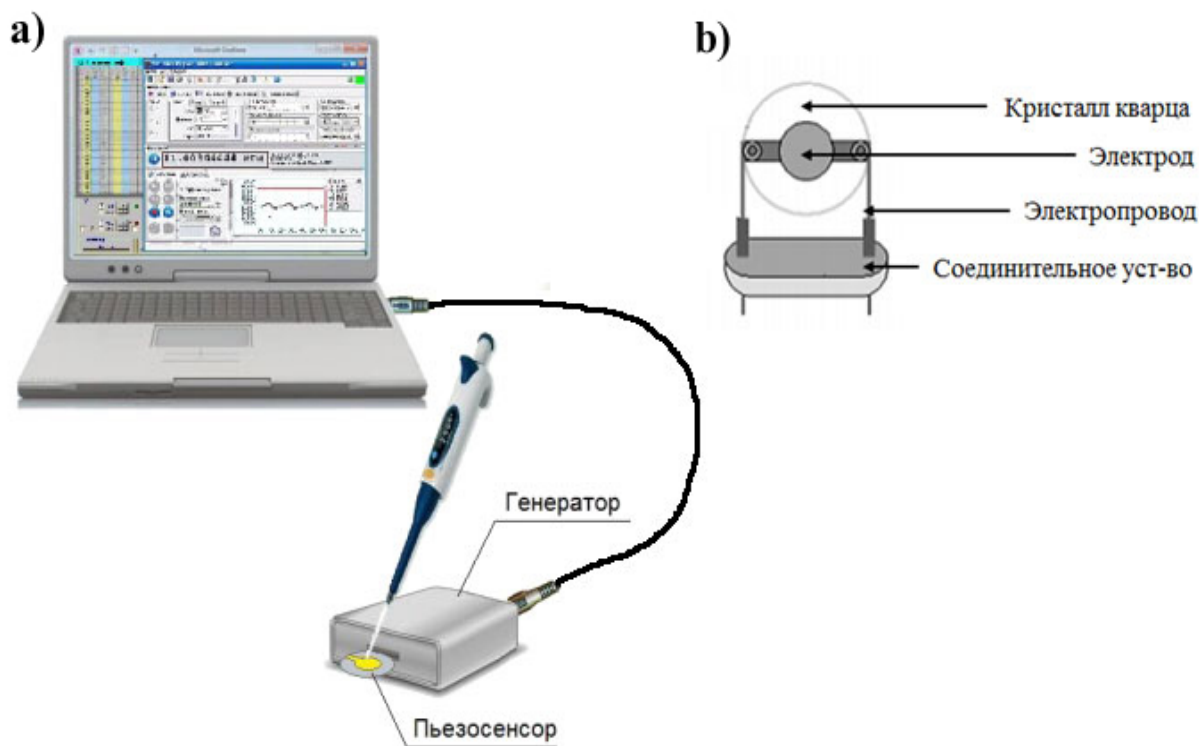


Рис. 1. Схемы установки для определения концентрации формальдегида (а) и пьезоэлектрического сенсора (б) [21]

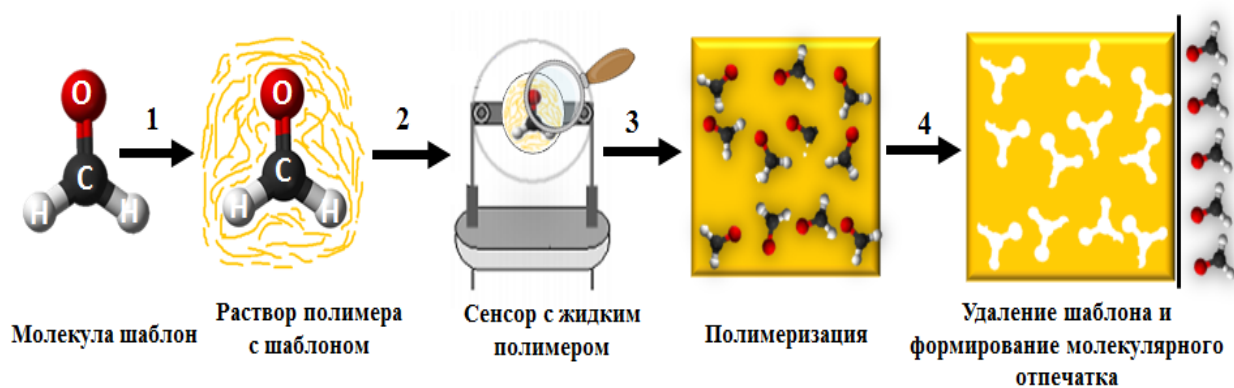


Рис. 2. Процесс формирования молекулярных отпечатков формальдегида в полиамидкислоте [собственная графическая иллюстрация авторов]

После удаления темплата из полимера были получены два сенсора с нанесенным на них полимерным слоем, включающим молекулярные отпечатки формальдегида. Апробацию полученных сенсоров проводили на модельных растворах формальдегида различной концентрации. Для построения градуировочного графика и определения неизвестных концентраций растворов пьезокварцевый сенсор подключали в горизонтальном положении к генератору-частотомеру и наносили микрошприцом на поверхность электрода сенсора 1 мкл дистиллированной воды (холостая проба), в течение следующих 10 с фиксировали изменение частоты (f_1) колебаний сенсора, холодную пробу с поверхности сенсора удаляли фильтровальной бумагой. После возвращения частоты колебаний сенсора до исходного значения на поверхность электрода наносили такой же объем анализируемого раствора (формальдегид) и записывали изменение частоты (f_2) колебаний. Эксперимент повторяли, начиная с минимальной концентрации, а затем рассчитывали разность частот ΔF по формуле (1)

$$\Delta F = f_1 - f_2. \quad (1)$$

По полученным значениям строили градуировочный график в координатах ($-\lg C$) от ΔF . После окончания измерений сенсор регенерировали дистиллированной водой, а затем высушивали в сушильном шкафу в течение 1 часа при 50 °С.

Для установления возможности пьезоэлектрических сенсоров с отпечатками формальдегида распознавать молекулу-темплат производили расчет импринтинг-фактора, который служит количественной характеристикой эффективности и мерой качества молекулярных отпечатков по формуле (2)

$$IF = \frac{\Delta f_{\text{мип}}}{\Delta f_{\text{пс}}}, \quad (2)$$

где $\Delta f_{\text{мип}}$ – сигнал пьезосенсора с покрытием с молекулярными отпечатками, кГц; $\Delta f_{\text{пс}}$ – сигнал пьезосенсора с полимером сравнения, кГц.

Коэффициент селективности МИП с отпечатками формальдегида по отношению к фенолу рассчитывали по формуле (3)

$$k = \frac{S_1}{S_2}, \quad (3)$$

где S_1 – коэффициент чувствительности сенсора к фенолу; S_2 – коэффициент чувствительности сенсора к формальдегиду.

Коэффициент чувствительности сенсоров рассчитывали как отношение разностной частоты колебаний сенсора к концентрации определяемого компонента [26].

Результаты и обсуждение

Для построения градуировочного графика использовали известные концентрации водных растворов формальдегида, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Концентрации растворов формальдегида, используемые для построения градуировочных графиков [собственные данные авторов]

№ сенсора	Концентрации раствора, моль/л				
1	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001

В результате определения частот (f_1, f_2) и вычисления их разности ΔF для используемого сенсора построили градуировочный график зависимости ΔF от $-\lg C$, который представлен на рис. 3.

Градуировочный график для данного сенсора имеет линейную зависимость с коэффициентом детерминации (R^2) 0,98, что указывает на высокую степень точности корреляции частоты и концентрации раствора. Уравнение регрессионной зависимости для данного сенсора описывается формулой (4). Импринтинг-фактор (IF) и коэффициент селективности для данного сенсора представлены в табл. 2.

$$y = -0,141x + 0,204. \quad (4)$$

Таблица 2

Импринтинг-фактор и коэффициент селективности для сенсора с молекулярными отпечатками формальдегида [собственные вычисления авторов]

Аналит	IF	k
Формальдегид	28,3	1,00
Фенол	15,5	0,52

Установлено, что при определении токсиантов в растворах сенсор с молекулярно-импринтинговым полимером наиболее чувствителен к формальдегиду, который и был молекулой-темплатом при синтезе полимера с молекулярным отпечатком.

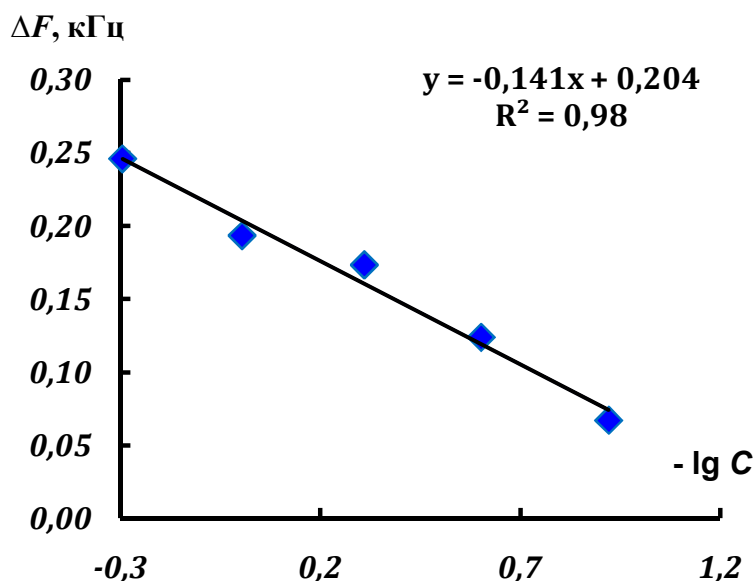


Рис. 3. Градуировочный график, построенный после определения известных концентраций формальдегида в водном растворе

Таблица 3

Результаты определения концентраций неизвестных модельных растворов сенсорами 1 и 2
[собственные вычисления авторов]

Аналит	Концентрация, моль/л		Относительное стандартное отклонение (S_r , %)	
	введено	найдено		
Формальдегид	0,01	0,011	5,33	
	0,1	0,1012	3,6	
	0,2	0,2031	4,2	
	0,3	0,30781	3,7	
	1	1,0051	6,2	
	2	2,0136	4,59	
Раствор формальдегида с фенолом	Формальдегид	0,075	0,0078	3,8
	Фенол	0,075		

Для определения неизвестных концентраций модельных растворов формальдегида методом «введено-найдено» производили восстановление сенсора по вышеописанной методике. В качестве аналитов использовали по 5 растворов для каждой концентрации. По полученным данным рассчитывали среднее значение найденной концентрации раствора и относительное стандартное отклонение (S_r , %). Результаты определения неизвестных концентраций представлены в табл. 3. С целью установления селективности сенсора при определении формальдегида проводили исследование по анализу концентрации формальдегида из смешанного рас-

твора, состоящего из фенола и формальдегида в соотношении 50/50 %.

По результатам полученных данных (табл. 2) сенсор с молекулярно-импринтинговыми отпечатком формальдегида определяет неизвестные концентрации растворов с высокой точностью (величина стандартного отклонения (S_r , %) не превышает 7 %) и в широком диапазоне значений концентраций.

Заключение

В процессе проведенных исследований получен пьезоэлектрический сенсор с молекулярно-импринтинговыми отпечатками молекул формаль-

дегида для экспресс-определения его концентрации в растворе. Построен градуировочный график, имеющий линейную зависимость, определен коэффициент детерминации (R^2), равный 0,98.

Определены неизвестные концентрации растворов формальдегида методом «введено-найдено». Установлено, что при определении неизвестных концентраций растворов сенсором величина стандартного отклонения (S_r , %) составляет менее 7 %. Установлена высокая степень селективности сенсо-

ра с МИПом по отношению к определяемому веществу в смешанном растворе.

Пьезоэлектрические сенсоры, модифицированные молекулярно-импринтированными полимерами, позволяют с высокой точностью определять концентрации неизвестных загрязняющих веществ в сточных водах деревообрабатывающих предприятий. Предложенные сенсоры экономически выгодны, они регенерируются с дальнейшим нанесением на их поверхность полимера с другими отпечатками.

Библиографический список

1. Sani, F. R. Reduced use of urea-formaldehyde resin and press time due to the use of melamine resin-impregnated paper waste in MDF / F. R. Sani, A. A. Enayati // *J Indian Acad Wood Sci.* – 2020. – No. 17. – P. 100–105. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s13196-020-00261-1>.
2. Бельчинская, Л. И. Природозащитные технологии обезвреживания и утилизации отходов мебельных производств / Л. И. Бельчинская. – Воронеж, 2002. – 210 с. – ISBN 5-7994-0106-9.
3. Ходосова, Н. А. Снижение концентрации формальдегида в окружающей среде алюмосиликатными сорбентами : специальность 03.00.16 «Экология» : дис. ... канд. хим. наук : защищена 23.12.2009 / Ходосова Наталья Анатольевна ; [Место защиты: Иван. гос. хим.-технол. ун-т]. – Иваново, 2009. – 197 с.
4. Molecularly imprinted polymers : Man-made mimics of antibodies a. their applications in analytical chemistry / ed. by B. Sellergren. – Amsterdam [etc.] : Elsevier, 2001. – XXIV. – 557 p. – ISBN 0-444-82837-0.
5. Andersson, L. I. Molecular imprinting for drug bioanalysis: A review on the application of imprinted polymers to solid-phase extraction and binding assay / L. I. Andersson // *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications.* – 2000. – Vol. 739. – № 1. – P. 163–173.
6. Као Ньят Линь. Определение уксусной кислоты в промежуточных фракциях производства этанола модифицированным пьезосенсором / Као Ньят Линь, М. Г. Акимова, А. Н. Зяблов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19. – № 1. – С. 30–36.
7. Патент 137946 Российская Федерация, МПК H01L41/08. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения олеиновой кислоты / Зяблов А. Н., Дуванова О. В. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Воронежский госуниверситет. – № 2013144500/28, заявл. 03.10.2013 ; опубл. 27.02.2014, Бюл. № 6. – 6 с.
8. Кудринская В. А. Влияние растворителя на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина / В. А. Кудринская, С. Г. Дмитриенко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – Вып. 6. – С. 824–829.
9. Bergmann, N. M. Molecularly imprinted polymers with specific recognition for macromolecules and proteins / N. M. Bergmann, N. A. Peppas // *Prog Polym Sci.* – 2008. – Vol. 33 (3). – P. 271–288.
10. Xu, X. Separation and screening of compounds of biological origin using molecularly imprinted polymers / X. Xu, L. Zhu, L. J. Chen // *Chromatogr B.* – 2004. – Vol. 804 (1). – P. 61–69.
11. A novel electrochemical sensor based on gold nanoparticles and molecularly imprinted polymer with binary functional monomers for sensitive detection of bisphenol / W. Zhao, T. Kang, L. Lu [et al.] // *Electroanal Chem.* – 2017. – Vol. 786 – P. 102–111.
12. Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies / W. Raza, J. Lee, N. Raza [et al.] // *J Ind Eng Chem.* – 2019. – Vol. 71. – P. 1–18.

13. Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including / C. Alexander, H. S. Andersson, L. I. Andersson [et al.] // *J. Mol. Recognit.* – 2006. – Vol. 19 (2). – P. 106–180.
14. A molecularly imprinted polymer for carbaryl determination in water / I. Sánchez-Barragán, K. Karim, J. M. Costa-Fernández [et al.] // *Sensor Actuat B-Chem.* – 2007. – Vol. 123 (2). – P. 798–804.
15. Novel molecularly imprinted polymer using 1-(α -methyl acrylate)-3-methylimidazolium bromide as functional monomer for simultaneous extraction and determination of water-soluble acid dyes in wastewater and soft drink by solid phase extraction and high performance liquid chromatography / X. B. Luo, Y. C. Zhan, X. M. Tu [et al.] // *J Chromatogr A.* – 2011a. – Vol. 1218 (8). – P. 1115–1121.
16. Determination of phenolic compounds in river water with on-line coupling bisphenol A imprinted monolithic precolumn with high performance liquid chromatography / J. J. Ou, L. H. Hu, L. G. Hu [et al.] // *Talanta.* – 2006. – Vol. 69 (4). – P. 1001–1006.
17. Sambe, H. Molecularly imprinted polymers for triazine herbicides prepared by multi-step swelling and polymerization method: their application to the determination of methylthiotriazine herbicides in river water / H. Sambe, K. Hoshina, J. Haginaka // *J Chromatogr.* – 2007. – A 1152(1). – P. 130–137.
18. Molecularly imprinted TiO₂ thin film using stable ground-state complex as template as applied to selective electrochemical determination of mercury / Z. H. Liu, S. Y. Huan, J. H. Jiang [et al.] // *Talanta.* – 2006. – Vol. 68 (4). – P. 1120–1125.
19. Бельских, Н. В. Определение бутилового и изобутилового спиртов в воздухе с применением модифицированных кварцевых микровесов / Н. В. Бельских, Т. А. Кучменко, А. Л. Коростелев // *Промышленность стройматериалы и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений : Междунар. конференция.* – Белгород, 1997. – С. 138–140.
20. Исследование сорбции карбоновых кислот C1 – C4 на эфирах полиэтиленгликоля с применением пьезосенсоров / Я. И. Коренман [и др.] // *Сенсор.* – 2005. – № 1. – С. 2–7.
21. Определение жирных кислот в жидкостях пьезоэлектрическими сенсорами на основе полимеров с молекулярными отпечатками / И. А. Кривоносова, О. В. Дуванова, А. Н. Зяблов [и др.] // *Бутлеровские сообщения.* – 2015. – Т. 42. – № 6. – С. 152–157.
22. Определение содержания карбоновых кислот в производственных растворах пьезоэлектрическими датчиками модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками / А. И. Королев, С. А. Заварыкина, Као Ньят Линь [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2020. – Т. 20, № 2. – С. 271–276.
23. Применение пьезосенсоров для определения карбоновых кислот в промежуточных продуктах производства пищевого этанола / Као Ньят Линь, О. В. Дуванова, С. Ю. Никитина, А. Н. Зяблов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2019. – Т. 85. – № 4. – С. 11–16.
24. Као Ньят Линь. Применение полимера с молекулярными отпечатками на основе полиимида в качестве селективного покрытия пьезосенсора для определения олеиновой кислоты в маслах / Као Ньят Линь, О. В. Дуванова, А. Н. Зяблов // *Аналитика и контроль.* – 2019. – Т. 23. – № 1. – С. 120–126. – DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.006.
25. Ионобменные свойства полиамидокислотных пленок с различной степенью имидизации / О. В. Дьяконова, В. В. Котов, В. Ф. Селеменев, В. С. Воищев // *Журнал физической химии.* – 1998. – Т. 72. – № 7. – С. 1275–1279.
26. Synthesis and study of the sorption properties of 4-hydroxybenzoic acid-imprinted polymers / S. G. Dmitrienko, V. V. Irkha, T. B. Duisebaeva [et al.] // *Journal of analytical chemistry.* – 2006. – Vol. 61. – No. 1. – P. 14–19. – DOI: 10.1134/S1061934806010047.

References

1. Ramezani S. F., Enayati A. A. (2020) Reduced use of urea-formaldehyde resin and press time due to the use of melamine resin-impregnated paper waste in MDF. *J Indian Acad Wood Sci.* 17, pp. 100-105. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13196-020-00261-1>.
2. Bel'chinskaya L. I. *Prirodozashchitnye tekhnologii obezvrezhivaniya i utilizacii othodov mebel'nyh proizvodstv.* Voronezh, 2002, 210 p. (in Russian). ISBN 5-7994-0106-9.
3. Khodosova N. A. *Snizhenie koncentracii formal'degida v okruzhayushchej srede alyumosilikatnymi sorbentami : dissertaciya ... kandidata himicheskix nauk : 03.00.16 Ekologiya* [PhD thesis (Chemistry)]. Ivanovo, 2009. 197 p. (in Russian).
4. Molecularly imprinted polymers : Man-made mimics of antibodies a. their applications in an-alytical chemistry. Ed. by Börje Sellergren. Amsterdam [etc.]: Elsevier, 2001, XXIV, 557 s. ISBN 0-444-82837-0.
5. Andersson L. I. (2000) Molecular imprinting for drug bioanalysis: A review on the application of imprinted poly-mers to solid-phase extraction and binding assay. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, Vol. 739, № 1, pp. 163-173.
6. Kao N'yat Lin', Akimova M. G., Zyablov A. N. (2019) *Opredeflenie uksusnoj kisloty v promezhutochnykh frakciyakh proizvodstva etanola modificirovannym piezosensorom. Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*, Vol. 19, № 1, pp. 30-36 (in Russian).
7. Patent 137946 *Rossiyskaya Federaciya*, MPK H01L41/08. *P'ezoelektricheskij sensor na osnove molekulyarno-imprintirovannogo polimera dlya opredeleniya oleinovej kisloty / Zyablov A. N., Duvanova O. V. [i dr.]; zavavitel' i patentoobladatel' Voronezhskij gosuniversitet.* – № 2013144500/28, zayavl. 03.10.2013; opubl. 27.02.2014, Byul. № 6. 6 p. (in Russian).
8. Kudrinskaya V. A., Dmitrienko S. G. (2009) *Vliyanie rastvoritelya na sorbcionnye svojstva polimerov s molekulyarnymi ot-pechatkami kvercetina. Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*, Vol. 9, vyp. 6, pp. 824-829 (in Russian).
9. Bergmann N. M., Peppas N. A. (2008) Molecularly imprinted polymers with specific recognition for macromolecules and proteins. *Prog Polym Sci.* 33(3): 271-288.
10. Xu X., Zhu L., Chen L. J. (2004) Separation and screening of compounds of biological origin using molecularly imprinted polymers. *Chromatogr B.* 804 (1): 61-69.
11. Zhao W., Kang T., Lu L. (et al.) (2017) A novel electrochemical sensor based on gold nanoparticles and molecularly imprinted polymer with binary functional monomers for sensitive detection of bisphenol. *Electroanal Chem*, 786, pp. 102-111.
12. Raza W., Lee J., Raza N. (et al.) (2019) Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. *J Ind Eng Chem*, 71, pp. 1-18.
13. Alexander C., Andersson H. S., Andersson L. I. (2006) Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including. *J. Mol. Recognit.* 19 (2), pp. 106-180.
14. Sánchez-Barragán I., Karim K., Costa-Fernández J. M. (et al.) (2007) A molecularly imprinted polymer for carbaryl determination in water. *Sensor Actuat B-Chem.* 123(2): 798-804.
15. Luo X. B., Zhan Y. C., Tu X. M. (et al.) (2011a) Novel molecularly imprinted polymer using 1-(α -methyl acrylate)-3-methylimidazolium bromide as functional monomer for simultaneous extraction and determination of water-soluble acid dyes in wastewater and soft drink by solid phase extraction and high performance liquid chromatography. *J Chromatogr A.* 1218(8): 1115-1121.
16. Ou J. J., Hu L. H., Hu L. G. (et al.) (2006) Determination of phenolic compounds in river water with on-line coupling bisphenol A imprinted monolithic precolumn with high performance liquid chromatography. *Talanta.* 69(4): 1001-1006.
17. Sambe H., Hoshina K., Haginaka J. (2007) Molecularly imprinted polymers for triazine herbicides prepared by multi-step swelling and polymerization method: their application to the determination of methylthiotriazine herbicides in river water. *J Chromatogr. A* 1152(1): 130-137.

18. Liu Z. H., Huan S. Y., Jiang J. H. (et al.) (2006) Molecularly imprinted TiO₂ thin film using stable ground-state complex as template as applied to selective electrochemical determination of mercury. *Talanta*. 68(4): 1120-1125.
19. Bel'skih N. V., Kuchmenko T. A., Korostelev A. L. *Opređenje butilovogo i izobutilovogo spirtov v vozduhe s primeneniem modi-ficirovannyh kvarcevyh mikrovesov*. In: *Promyshlennost' strojmaterialy i strojindustriya, energo- i resursosberezhenie v usloviyah rynochnyh otnoshenij: Mezhdunarodnaya konferenciya*. Belgorod, 1997, pp. 138-140 (in Russian).
20. Korenman Ya. I. (et al.) (2005) *Issledovanie sorbcii karbonovyh kislot S1 – C4 na efirakh polietilenglikolya s primeneniem piezosensorov*. *Sensor*, № 1, pp. 2-7 (in Russian).
21. Krivososova I. A., Duvanova O. V., Zyablov A. N. (et al.) (2015) *Opređenje zhirnyh kislot v zhidkostyah p'ezoelektricheskimi sensorami na os-nove polimerov s molekulyarnymi otpechatkami*. *Butlerovskie soobshcheniya*. Vol. 42, № 6, pp. 152-157 (in Russian).
22. Korolev A. I., Zavarykina S. A., Kao N'yat Lin' (et al.) (2020) *Opređenje sodержaniya karbonovyh kislot v proizvodstvennyh rastvorah p'ezoelektricheskimi datchikami modificirovannymi polimerami s molekulyarnymi otpechatkami*. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*. Vol. 20, № 2, pp. 271-276 (in Russian).
23. Kao N'yat Lin', Duvanova O. V., Nikitina S. Yu., Zyablov A. N. (2019) *Primenenie p'ezosensorov dlya opredeleniya karbonovyh kislot v promezhutochnyh produktah proizvodstva pishchevogo etanola*. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. Vol. 85, № 4, pp. 11-16 (in Russian).
24. Kao N'yat Lin', Duvanova O. V., Zyablov A. N. (2019) *Primenenie polimera s molekulyarnymi otpechatkami na osnove poliimida v kache-stve selektivnogo pokrytiya p'ezosensora dlya opredeleniya oleinovyh kisloty v maslah*. *Analitika i kontrol'*. Vol. 23, № 1, pp. 120-126 (in Russian). DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.006.
25. Dyakonova O. V., Kotov V. V., Selemenev V. F., Voishchev V. S. (1998) *Ionoobmennye svoystva poliamidokislotnyh plenok s razlichnoj stepen'yu imidizacii*. *Zhurnal fizicheskoy himii*. Vol. 72, № 7, pp. 1275-1279 (in Russian).
26. Dmitrienko S. G., Irkha V. V., Duisebaeva T. B. (et al.) (2006) Synthesis and study of the sorption properties of 4-hydroxybenzoic acid-imprinted polymers. *Journal of analytical chemistry*, Vol. 61, No. 1, pp. 14-19. DOI: 10.1134/S1061934806010047.

Сведения об авторах

Зяблов Александр Николаевич – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alex-nz@yandex.ru.

Меренкова Анна Андреевна – студент 5 курса химического факультета, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alex-nz@yandex.ru.

Бельчинская Лариса Ивановна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», г. Воронеж, Российская Федерация; e-mail: chem@vglta.vrn.ru.

Жужукин Константин Викторович – студент 1 курса магистратуры лесопромышленного факультета ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», г. Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kinkon18@yandex.ru.

Information about authors

Zyablov Aleksandr Nikolaevich – DSc (Chemistry), Professor, Department of Analytical Chemistry, FSBEI HE "Voronezh State University", Voronezh, Russian Federation; e-mail: alex-nz@yandex.ru.

Merenkova Anna Andreevna – 5th year student of the Faculty of Chemistry, FSBEI HE "Voronezh State University", Voronezh, Russian Federation; e-mail: alex-nz@yandex.ru.

Belchinskaya Larisa Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, Professor of the Department of Chemistry, FSBEI HE "Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov", Voronezh, Russian Federation; e-mail: chem@vglta.vrn.ru.

Zhuzhukin Konstantin Viktorovich – Master's degree student, FSBEI HE "Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov", Voronezh, Russian Federation; e-mail: kinkon18@yandex.ru.