

Определение формальдегида в производственных растворах пьезоэлектрическими сенсорами

А.А. Меренкова¹, К.В. Жужукин², *А.Н. Зяблов¹, Л.И. Бельчинская²

¹Воронежский государственный университет, Российская Федерация, 394018, Воронеж, Университетская пл., 1

²Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Российская Федерация, 394087, г. Воронеж, ул. Тимирязева, 8

*Адрес для переписки: Александр Николаевич Зяблов, E-mail: alex-n-z@yandex.ru

Поступила в редакцию 3 марта 2021 г., после исправления – 6 апреля 2021 г..

В работе для определения формальдегида в производственных растворах деревообрабатывающего комбината получены пьезоэлектрические сенсоры на основе полимера с молекулярными отпечатками (ПМО). Синтез проводили непосредственно на поверхности пьезоэлектрического сенсора. В процессе двухступенчатой термоимидизации полученной предполимеризационной смеси образовывался полиимид с молекулярными отпечатками формальдегида. Для анализа надсмольной части стоков деревообрабатывающего предприятия ООО «Графская кухня» (г. Воронеж), полученных при сухой перегонке древесины, использовали метод градуировочного графика, имеющий линейную зависимость, коэффициент детерминации $R^2 = 0.97$. Предел обнаружения пьезосенсора составил $0.6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, диапазон определяемых концентраций $1.0 - 10^{-4}$ моль/дм³. Сравнение пьезоэлектрических сенсоров на основе полимера без отпечатков и на основе полимера с отпечатками формальдегида показал высокую избирательность последнего к целевой молекуле. Рассчитанный импринтинг-фактор составил 28.3, коэффициент селективности по отношению к фенолу – 0.05, что свидетельствует о избирательности модифицированного сенсора к формальдегиду. Проверку правильности определения формальдегида в модельных и производственных растворах проводили с помощью метода «введено-найдено». Установлено, что сенсор на основе ПМО чувствителен к формальдегиду, относительное стандартное отклонение не превышает 2.0 %. Для оценки влияния матрицы объекта (формальдегида) на величину резонансной частоты применяли метод добавок. Было установлено, что матрица не влияет на величину аналитического сигнала, относительное стандартное отклонение равно 2.8 %. Для повторного анализа пьезоэлектрические сенсоры подвергались регенерации в сушильном шкафу при 50 °С. Предложенный способ определения концентрации формальдегида с помощью ПМО-сенсора позволяет контролировать содержание токсиканта в производственных растворах.

Ключевые слова: полимеры с молекулярными отпечатками, полиамидокислота, полиимид, формальдегид, пьезосенсоры.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 2, pp. 140-145

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.2.003

Determination of formaldehyde in production solutions using the piezoelectric sensors

A.A. Merenkova¹, K.V. Zhuzhukin², *A.N. Zyablov¹, L.I. Belchinskaya

¹Voronezh State University, Universitetskaya square, 1, Voronezh, 394018, Russian Federation

²Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Timiryazeva street, 8, Voronezh, 394087, Russian Federation

*Corresponding author: Aleksandr N. Zyablov, E-mail: alex-n-z@yandex.ru

Submitted 03 March 2021, received in revised form 06 April 2021

In the current work, piezoelectric sensors based on a molecular imprinted polymer (MIP) were obtained for determining the formaldehyde in the industrial solutions of a woodworking plant. The synthesis was carried

out directly on the surface of the piezoelectric sensor. In the process of the two-stage thermoimidization of the obtained prepolymerization mixture, a molecular imprinted polyimide of formaldehyde was formed. For the analysis of the supra-resin part of the effluent of the Grafskaya kuhnya LLC (Voronezh) woodworking enterprise, which was obtained by the dry distillation of wood, the method of a calibration graph having a linear relationship was used; the coefficient of determination $R^2 = 0.97$. The detection limit of the piezosensor was $0.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol / dm}^3$, the range of determined concentrations was $1.0 - 10^{-4} \text{ mol / dm}^3$. The comparison of piezoelectric sensors based on the polymer without imprints and based on the polymer with imprints of formaldehyde showed high selectivity of the latter for the target molecule. The calculated imprinting factor was 28.3, the coefficient of selectivity with respect to phenol was 0.05, which indicated the selectivity of the modified sensor to formaldehyde. The verification of the correctness of the determination of formaldehyde in the model and production solutions was carried out using the "added-found" method. It was found that the MIP-based sensor was sensitive only to formaldehyde, the relative standard deviation did not exceed 2.0%. In order to assess the effect of the object matrix (formaldehyde) on the value of the resonant frequency, the standard addition method was used. It was determined that the matrix did not affect the value of the analytical signal, the relative standard deviation was 2.8%. For the re-analysis, the piezoelectric sensor was exposed to the regeneration in the oven at 50 °C. The proposed method for determining the concentration of the formaldehyde using the MIP-sensor allowed controlling the content of the toxicant in the industrial solutions.

Keywords: molecular imprinted polymer, polyamic acid, polyimide, formaldehyde, piezosensors.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из широко применяемых в медицине, сельском хозяйстве, химической и лесной промышленности карбонильных соединений является формальдегид (метаналь), производство которого во всем мире составляет более 5 млн.т. По данным Всемирной организации здравоохранения формальдегид относится к высокоопасным веществам, оказывающим токсическое, мутагенное, онкогенное и аллергическое действие [1]. Вещество может попасть в организм через кожу, перорально и ингаляционно. Альдегид вызывает дефицит аденозинтрифосфорной кислоты, оказывает влияние на кровь и слизистые оболочки. При постоянном контакте с летучим веществом развивается хронический дерматит, разрушение клеток печени, развитие почечной недостаточности и т.д.

Формальдегид является сырьем для получения фенолформальдегидных (ФФ) смол, применяемых в деревообрабатывающих предприятиях при приготовлении клея, склеивании, прессовании и т.д. Поэтому определение формальдегида в смывных водах деревообрабатывающих предприятий является актуальной задачей, поскольку его повышенное содержание отрицательно влияет как на свойства деревянных изделий, так и на здоровье человека [2].

На сегодняшний день для определения формальдегида применяют спектральные, оптические и хроматографические методы, в которых используют сложное и дорогостоящее оборудование [3-5]. Поскольку определение формальдегида зачастую требуется проводить во внелабораторных условиях, то целесообразно использовать компактные приборы каковыми являются химические сенсоры.

Разработке этих устройств в аналитической химии уделяется повышенное внимание поскольку они миниатюрны, высокочувствительны, не требовательны к квалификации персонала [6, 7]. Среди многообразия химических сенсоров одни из перспективных – это пьезоэлектрические сенсоры, которые сами по себе не селективны и поэтому для создания

высокоизбирательных устройств, поверхность их электродов модифицируют различными материалами, в частности, полимерами с молекулярными отпечатками (ПМО) [8-11]. Существует ряд публикаций посвященных разработке сенсоров на основе ПМО для определения формальдегида в газовых средах [12-18]. Анализ проводят в установках, включающих себя специальную камеру с сенсорами на основе ПМО и системой продувки, используемой перед каждым измерением. Несмотря на простоту и эффективность применения сенсоров показано, что приготовление селективного покрытия может быть финансово- и временно затратным процессом, к тому же для повторных измерений необходима регенерация не только сенсора, но и установок. Тем не менее, сенсоры с успехом применяются для оценки качества природного воздуха, контроля газовых выбросов и т.д. Однако зачастую требуется осуществлять анализ именно жидкой фазы без дополнительной пробоподготовки.

Ранее [9-11] уже проводились работы по использованию сенсоров на основе ПМО для определения веществ в жидких средах, но в литературе отсутствуют публикации по определению формальдегида в водных растворах [19], кроме того, универсального принципа создания сенсоров не существует, каждая задача требует индивидуального подхода. В связи с этим целью работы было создание на поверхности электрода сенсора селективного слоя на основе полимера с молекулярным отпечатком формальдегида, обладающего высокой избирательностью к целевым молекулам в многокомпонентных жидких смесях, и апробация полученного сенсора в производственных стоках деревообрабатывающего предприятия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на установке (рис. 1), состоящей из USB-частотомера MP732, генератора и пьезоэлектрического сенсора [20, 21]. В качестве сенсоров использовали пьезоэлектрические



Рис. 1. Схема установки определения концентрации формальдегида.

Fig. 1. Installation diagrams for determining the formaldehyde concentration.

кварцевые резонаторы АТ-среза с серебряными электродами толщиной 0.3 мм и диаметром 5 мм (производство ОАО «Пьезокварц», г. Москва) с номинальной резонансной частотой 4.607 МГц.

Для придания сенсорам селективности, на поверхность их электродов методом штампования наносили предполимеризационную смесь, состоящую из сополимера 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ОАО МИПП НПО «Пластик» г. Москва) и раствора формальдегида в отношении 1 : 1. Далее сенсор помещали в сушильный шкаф на 60 минут при температуре 80 °С, а затем на 30 минут при температуре 180 °С. После чего сенсоры охлаждали и экстрагировали в течение 24 часов формальдегид (темплат) из полимеров дистиллированной водой. При этом образуются поры (отпечатки), комплементарные молекулам формальдегида (рис. 2) [10, 22]. Так были получены сенсоры ПМО-Formaldehyde. Аналогично, но без добавления раствора формальдегида были получены сенсоры с «полимером сравнения» (ПС).

Для построения градуировочного графика готовили стандартные растворы формальдегида из реактивов квалификации «ч.д.а.» в диапазоне концентраций 1.0 – 10⁻⁴ моль/дм³ растворением точной навески в дистиллированной воде. Измерения

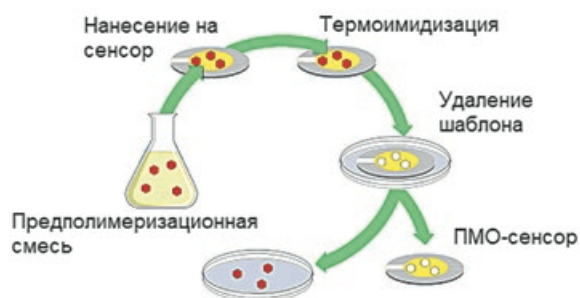


Рис. 2. Схема получения полимера с молекулярным отпечатком на поверхности сенсора.

Fig. 2. Scheme of obtaining the molecularly imprinted polymer on the sensor surface.

проводили переходя от растворов с меньшей концентрацией к более концентрированным.

Относительный сдвиг чистоты колебаний сенсора при контакте с жидкостями Δf вычисляли по формуле:

$$\Delta f = f_1 - f_2,$$

где f_1 – частота колебаний сенсора с холостой пробой, МГц; f_2 – частота колебаний сенсора с анализируемым раствором, МГц.

Способность пьезоэлектрических сенсоров на основе ПМО-формальдегида распознавать молекулу-темплат оценивали с помощью импринтинг-фактора (IF) и коэффициента селективности (k):

$$IF = \frac{\Delta f_{\text{ПМО}}}{\Delta f_{\text{ПС}}},$$

где $\Delta f_{\text{ПМО}}$ – разностная частота колебаний сенсора на основе ПМО, $\Delta f_{\text{ПС}}$ – разностная частота колебаний сенсора, модифицированного полимером сравнения;

$$k = \frac{(\Delta f_{\text{ПМО-Formaldehyde}})^*}{\Delta f_{\text{ПМО-Formaldehyde}}},$$

где $(\Delta f_{\text{ПМО-Formaldehyde}})^*$ – разностная частота колебаний сенсора с отпечатками формальдегида в водных растворах фенола, $\Delta f_{\text{ПМО-Formaldehyde}}$ – разностная частота колебаний сенсора с отпечатками формальдегида в его водных растворах.

Для оценки влияния «матрицы» формальдегида на величину аналитического сигнала применяли метод добавок [23]. Неизвестная концентрация формальдегида рассчитывается по формуле:

$$C_x = \frac{\Delta f_x \cdot V_{\text{доб}} \cdot C_{\text{доб}}}{\Delta f_{x+\text{доб}} \cdot V_{\text{доб}} + (\Delta f_{x+\text{доб}} - \Delta f_x) \cdot V},$$

где Δf_x , $\Delta f_{x+\text{доб}}$ – разностная частота колебаний сенсора при контакте с анализируемым раствором и анализируемым раствором с известной добавкой определяемого формальдегида соответственно; $V_{\text{доб}}$, $C_{\text{доб}}$ – объем и концентрация добавленного раствора формальдегида; V – объем анализируемого раствора.

Для увеличения срока эксплуатации сенсора после серии измерений устройство промывали дистиллированной водой и помещали в сушильный шкаф на 60 минут при 50 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пьезоэлектрическими сенсорами с молекулярными отпечатками проведено определение формальдегида в надсмольной части стоков деревообрабатывающего предприятия ООО «Графская кухня», полученной при сухой перегонке древесины. Эксперимент проводили с сенсорами ПМО-

Таблица 1

Метрологические характеристики определения формальдегида сенсорами, модифицированными полимером с молекулярным отпечатком

Table 1

Metrological characteristics of the formaldehyde determination using the sensors modified with the molecular imprinted polymer

Сенсор	Ана-лит	Диапазон определяемых концентраций, моль/дм ³	C_{\min} , моль/дм ³	S_r , %
ПМО-Formaldehyde	Формальдегид	$1.0 - 10^{-4}$	$0.6 \cdot 10^{-4}$	1.3

Formaldehyde и ПС. Импринтинг-фактор ($IF = 28.3$) показывает, что полимеры сравнения обладают меньшей избирательностью к целевым молекулам по сравнению с полимерами с молекулярными отпечатками. Кроме того, рассчитанный коэффициент селективности ПМО-сенсора по отношению к фенолу имеет низкое значение ($k = 0.05$), что позволяет судить о избирательности модифицированного сенсора только к формальдегиду.

Для сенсора на основе ПМО-Formaldehyde градуировочный график описывается уравнением прямой вида $\Delta F = -(0.432 \pm 0.021) \cdot C + (0.851 \pm 0.016)$, ($R^2 = 0.97$, $n = 5$). Метрологические характеристики полученного сенсора представлены в табл. 1.

Таблица 2

Определение формальдегида в модельных растворах и надсмольной части стоков методом «введено-найденно»

Table 2

Determination of the formaldehyde in the model solutions and over-resin part of effluents using the “added-found” method

Анализируемые вещества	C , моль/дм ³		S_r , %
	Введено	Найдено	
Формальдегид	0.010	0.010 ± 0.015	2.0
	0.001	0.001 ± 0.001	1.5
Контрольный раствор ООО «Графская кухня»	$0.333 \pm 0.005^*$	0.339 ± 0.011	1.8
Надсмольная часть стоков ООО «Графская кухня»	$0.007 \pm 0.002^*$	0.007 ± 0.001	1.9

Примечание: * – концентрация определена титриметрическим методом.

Таблица 3

Определение формальдегида в модельных растворах методом добавок

Table 3

Determination of formaldehyde in model solutions by the method of standard addition

Анализируемое вещество	C , моль/дм ³	$C_{\text{доб}}$, моль/дм ³	C_x , моль/дм ³	S_r , %
Формальдегид	0.150	0.250	0.160 ± 0.030	2.8

Установлено, что предел обнаружения формальдегида в водных растворах составил $0.6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Проверку правильности определения формальдегида с помощью модифицированных пьезосенсоров выполняли методом «введено – найдено» (табл. 2) как в модельных, так и в технических растворах деревообрабатывающего предприятия. Установлено, что относительное стандартное отклонение не превышает 2.0 %.

Стоки деревообрабатывающих производств имеют сложный состав. Методом добавок было установлено, что матрица не влияет на величину аналитического сигнала (табл. 3), относительное стандартное отклонение равно 2.8 %. Таким образом, пьезосенсоры на основе ПМО-Formaldehyde могут быть использованы при определении формальдегида в водных растворах.

ВЫВОДЫ

В работе получен пьезосенсор с селективным материалом на основе полимера с молекулярным отпечатком формальдегида и разработан способ контроля содержания формальдегида в производственных растворах с помощью ПМО-сенсора. Показано, что сенсор на основе ПМО-Formaldehyde чувствителен к целевым молекулам и имеет высокий импринтинг-фактор ($IF = 28.3$). Полученный сенсор апробирован при анализе формальдегида в стоках деревообрабатывающего предприятия. Установлен диапазон определяемых концентраций $1.0 - 10^{-4}$ моль/дм³. Правильность определения подтверждена методами «введено-найденно» и методом добавок.

Использование сенсоров модифицированных ПМО является новым и перспективным решением в контроле за содержанием формальдегида в стоках непосредственно на производстве, что позволяет оперативно реагировать на превышение допустимых норм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по качеству воздуха в помещениях: избранные загрязняющие вещества. Женева: Всемирная организация здравоохранения, 2011. 454 с.

2. Малышева А.Г. Летучие органические соединения в воздушной среде помещений жилых и общественных зданий // Гигиена и санитария. 1999, № 1. С. 43-46.
3. ГОСТ Р 55227-2012 Вода. Методы определения содержания формальдегида. М.: Стандартинформ, 2013. 20 с.
4. Хабаров Б.Н. Определение формальдегида, метанола и метилаля в фанере, шпоне и карбамидоформальдегидной смоле методом газовой хроматографии с помощью нового устройства для парофазного анализа // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 2. С. 196-203.
5. Михеева Ю.А., Забродина З.А. Фотометрическое определение формальдегида в материалах бытового назначения // Бюллетень медицинских Интернет-конференций. 2011. Т. 1, № 1. С. 35-37.
6. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиторал УРСС, 2002. 304 с.
7. Зими́на Т.М., Лучинин В.В. От сенсоров к микроаналитическим системам. М.: Техносфера, 2005. 302 с.
8. Зяблов А.Н. Анализ морфологии поверхности молекулярно-импринтированных полимеров // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, Вып. 1. С. 172-175.
9. Определение жирных кислот в жидкостях пьезоэлектрическими сенсорами на основе полимеров с молекулярными отпечатками / И.А. Кривоносова [и др.] // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42, № 6. С. 152-157.
10. Определение глицина в водных растворах пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком / А.Н. Зяблов [и др.] // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65, № 1. С. 93-95.
11. Зяблов А.Н., Моничева Т.С., Селеменов В.Ф. Детектирование аминокислот в препарате «ВСАА» пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 4. С. 406-409.
12. Dazhi Chen, Yong J. Yuan. Thin-Film Sensors for Detection of Formaldehyde: A Review // IEEE Sensors Journal. 2015. V. 15, № 12. P. 6749-6760.
13. Formaldehyde Gas Sensors: A Review / Chung Po-Ren [et al.] // Sensors. 2013. V. 13, № 4. P. 4468-4484.
14. Guilbault George G. Determination of Formaldehyde with the Enzyme-Coated Piezoelectric Crystal Detector // Anal. Chem. 1983. V. 55, № 11. P. 1682-1684.
15. Fatibello-Filho O., Suleiiman Ahmad A., Guilbault George G. Piezoelectric crystal sensor for the determination of formaldehyde in the air // Talanta. 1991. V. 38, № 5. P. 541-545.
16. The fabrication and characterization of a formaldehyde odor sensor using molecularly imprinted polymers / Liang Feng [et al.] // J. Colloid and Interface Science. 2005. V. 284, № 2. P. 378-382.
17. A formaldehyde sensor based on molecularly-imprinted polymer on a TiO₂ nanotube array / Xiaohui Tang [et al.] // Sens. Actuators B Chem. 2017. V. 17, № 14. P. 675-689.
18. Yumin Zhang, Jin Zhang, Qingju Liu. Gas sensors based on molecular imprinting technology // Sens. Actuators B Chem. 2017. V. 17, № 7. P. 1567-1580.
19. Formaldehyde and Cognition / Edited by Rongqiao He. Netherlands, Springer Science+Business Media B.V., 2017. 323 p.
20. Пат. RU 102264 U1. Пьезосенсор на основе полимеров с молекулярным отпечатком аминокислот / А.Н. Зяблов, Л.М. Никитская, Ю.А. Жиброва, А.В. Калач, В.Ф. Селеменов. № 2010142819/28; заявл. 19.10.2010; опубл. 20.02.2011, Бюл. № 5. 9 с.
21. Пат. 137946 РФ, МПК H01L41/08. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированно-

го полимера для определения олеиновой кислоты / А.Н. Зяблов, О.В. Дуванова, Л.В. Володина, В.Ф. Селеменов, О.В. Дьяконова. № 2013144500/28; заявл. 03.10.2013; опубл. 27.02.2014, Бюл. № 6. 6 с.

22. Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Фалалеев А.В. Проточно-инжекционное определение олеиновой и пальмитиновой кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14, Вып. 4. С. 691-695.

23. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001. 263 с.

REFERENCES

1. WHO Rukovodstvo po kachestvu vozduha v pomeshcheniyah: izbrannye zagryaznyayushie veshchestva [Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants]. Geneva: World Health Organization, 2011. 454 p.
2. Malysheva A.G. [Volatile organic compounds in the air of residential and public buildings]. Gigena i sanitariya [Hygiene and sanitation], 1999, no.1, pp. 43-46 (in Russian).
3. GOST R 55227-2012 Voda. Metody opredeleniia soderzhanii formaldegida [State Standart R 55227-2012. Water. Methods for determination of formaldehyde]. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 20 p. (in Russian).
4. Habarov V.B. [Determination of formaldehyde, methanol, methylal in plywood, veneer and urea-formaldehyde resin by gas chromatography using a new headspace analysis device]. Analitika i kontrol' [Analitics and control], 2013, vol. 17, no. 2, pp. 196-203 (in Russian).
5. Micheeva U.M., Zabrodina Z.A. [Photometric determination of formaldehyde in materials of household assignment] Byulleten' medicinskih Internet-konferencij [Bulletin of Medical Internet Conferences], 2011, vol. 1, no.1, pp. 34-37 (in Russian).
6. Zolotov I.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. Khimicheskie test-metody analiza [Chemical analysis test methods]. Moscow, Editorial URSS Publ., 2002. 304 p. (in Russian).
7. Zimina T.M., Luchinin V.V. Ot sensorov k mikroanaliticheskim sistemam [From sensors to microanalytical systems]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2005. 302 p. (in Russian).
8. Zyablov A.N. [Analysis of the surface morphology of molecularly imprinted polymers]. Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy [Sorption and chromatographic processes], 2008, vol.8, no.1, pp. 172-175 (in Russian).
9. Krivonosova I.A., Duvanova O.V., Zyablov A.N., Sokolova S.A., Diakonova O.V. [Determination of fatty acids in liquids piezoelectric sensors based on polymers with molecular imprints]. Butlerovskie soobshcheniya [Butlerov communications], 2015. vol. 42, no. 6. pp. 152-157 (in Russian).
10. Zyablov A.N., Kalach A.V., Zhibrova Yu.A., Selemenev V.F., D'yakonova O.V. Determination of glycine in aqueous solutions using a molecularly imprinted polymer-modified piezosensor. J. Anal. Chem., 2010, vol. 65, no. 1, pp. 91-93. DOI: 10.1134/S106193481001017X
11. Zyablov A.N., Monicheva T.S., Selemenev V.F. [Detection of amino acids in the "BCAA" preparation with piezoelectric sensors modified with polymers with molecular imprints]. Analitika i kontrol' [Analitics and control], 2012, vol. 16, no. 4, pp. 406-409 (in Russian).
12. Dazhi Chen, Yong J. Yuan. Thin-Film Sensors for Detection of Formaldehyde: A Review. IEEE Sensors Journal, 2015, vol. 15, no. 12, pp. 6749-6760. DOI: 10.1109/JSEN.2015.2457931
13. Po-Ren Chung, Chun-Ta Tzeng, Ming-Tsun Ke, Chia-Yen Lee. Formaldehyde Gas Sensors: A Review // Sensors, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 4468-4484. DOI:10.3390/s130404468

14. Guilbault George G. Determination of Formaldehyde with the Enzyme-Coated Piezoelectric Crystal Detector. *Anal. Chem.*, 1983, vol. 55, no. 11, pp. 1682-1684. DOI: 10.1021/ac00261a010
15. Fatibello-Filho O., Suleiiman Ahmad A., Guilbault George G. Piezoelectric crystal sensor for the determination of formaldehyde in the air. *Talanta*, 1991, vol. 38, no. 5, pp. 541-545.
16. Liang Feng, Yongjun Liu, Xiaodong Zhou, Jiming Hu. The fabrication and characterization of a formaldehyde odor sensor using molecularly imprinted polymers. *J. Colloid and Interface Science*. 2005, vol. 284, no. 2, pp. 378-382. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.10.054
17. Xiaohui Tang, Jean-Pierre Raskin, Driss Lahem, Arnaud Krumpmann, André Decroly, Marc Debligny. A formaldehyde sensor based on molecularly-imprinted polymer on a TiO₂ nanotube array. *Sens. Actuators B Chem.* 2017, vol. 17, no. 14, pp. 675-689. DOI:10.3390/s17040675
18. Yumin Zhang, Jin Zhang, Qingju Liu. Gas sensors based on molecular imprinting technology. *Sens. Actuators B Chem.*, 2017, vol. 17, no. 7, pp. 1567-1580. DOI:10.3390/s17071567
19. Formaldehyde and Cognition / Ed. by Rongqiao He. Netherlands, Springer Science+Business Media B.V., 2017. 323 p. DOI 10.1007/978-94-024-1177-5
20. Zyablov A.N., Nikitskaya L.M., Zhibrova Yu.A., Kalach A.V., Selemenev V.F. Piezosensor na osnove polimerov s molekulyarnym otpechatkom aminokislot [Piezosensor based on polymers with molecular imprint of amino acids]. Patent RF, no. 102264 U1, 2010 (in Russian).
21. Zyablov A.N., Duvanova O.V., Volodina L.B., Selemenev V.F., Diakonova O.V. Piezoelektricheskiy sensor na osnove molekulyarno-imprintirovannogo polimera dlya opredeleniya oleinoy kisloty [Piezoelectric sensor based on molecular imprinted polymer for determination of oleic acid]. Patent RF, no. 137946, 2014 (in Russian).
22. Duvanova O.V., Zyablov A.N., Falaleev A.V. [Flow-injection determination of oleic and palmitic acids by modified piezoelectric sensors]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy [Sorption and chromatographic processes]*, 2014, vol. 14, no. 4, pp. 691-695 (in Russian).
23. Dvorkin B.I. *Metrologiya i obespechenie kachestva kolichestvennogo khimicheskogo analiza [Metrology and quality assurance of quantitative chemical analysis]*. Moscow, Khimiya Publ., 2001. 263 p. (in Russian).