

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-11-16>

ПРИМЕНЕНИЕ ПЬЕЗОСЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТАХ ПРОИЗВОДСТВА ПИЩЕВОГО ЭТАНОЛА

© Као Ньят Линь^{1*}, Ольга Васильевна Дуванова¹,
Светлана Юрьевна Никитина²,
Александр Николаевич Зяблов¹

¹ Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия; * e-mail: cnlinh0821@gmail.com

² Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж, Россия.

*Статья поступила 30 ноября 2018 г. Поступила после доработки 1 февраля 2019 г.
Принята к публикации 25 февраля 2019 г.*

На поверхностях пьезоэлектрических сенсоров с использованием ароматических соединений синтезированы полимеры сравнения и полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) пропионовой (ПМО-Propionic) и масляной (ПМО-Butyric) кислот методом нековалентного импринтинга. Для оценки способности ПМО карбоновых кислот распознавать целевые молекулы рассчитаны значения импринтинг-фактора и коэффициентов селективности. Установлено, что сенсоры, модифицированные полимерами с молекулярными отпечатками, обладают высокой селективностью к той кислоте, которая являлась темплатом при их синтезе. Предел обнаружения пропионовой и масляной кислот в растворах составил $7,40 \cdot 10^{-6}$ и $8,81 \cdot 10^{-6}$ г/дм³ соответственно. Правильность определения карбоновых кислот в модельных растворах с помощью модифицированных пьезосенсоров проверена методом «введено – найдено». Относительное стандартное отклонение составило менее 10 %. Модифицированные пьезоэлектрические сенсоры апробированы при анализе промежуточных продуктов получения пищевого этанола (бражной дистиллят, эспурат, кубовые жидкости колонн). Проверку правильности определения карбоновых кислот в жидкостях проводили с использованием хромато-масс-спектрометрического комплекса Agilent Technological 7890B GC Systems. Разность результатов определения кислот пьезоэлектрическим сенсором и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 6 %. Благодаря своим характеристикам модифицированные пьезосенсоры позволяют расширить возможности экспрессного определения карбоновых кислот в промежуточных продуктах получения этилового спирта.

Ключевые слова: полимеры с молекулярными отпечатками; пропионовая кислота; масляная кислота; полиимид ПИМ; пьезоэлектрический сенсор; этанол.

THE USE OF PIEZOSENSORS FOR DETERMINATION OF CARBOXYLIC ACIDS IN THE INTERMEDIATE PRODUCTS OF EDIBLE ETHANOL PRODUCTION

© Cao Nhat Linh^{1*}, Olga V. Duvanova¹, Svetlana Yu. Nikitina², Alexander N. Zyablov¹

¹ Voronezh State University, Voronezh, Russia; * e-mail: cnlinh0821@gmail.com

² Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia.

Received November 30, 2018. Revised February 1, 2019. Accepted February 25, 2019.

The reference polymers and polymers with molecular imprints of carboxylic acids (MIPs-CA) — propionic (MIP-Propionic) and butyric (MIP-Butyric) acids — were synthesized on the surface of piezoelectric sensors using aromatic compounds by the non-covalent imprinting method. Molecularly imprinted polymer (MIP) is a polymer produced through molecular imprinting, which leaves cavities in the polymer matrix with affinity to a chosen “template” target molecule. The values of the imprinting factor and selectivity coefficients were calculated to assess the ability of MIPs-CA to recognize the target molecules. It is shown that the sensors modified by the molecularly imprinted polymers exhibit high selectivity for the acid that was a template during their synthesis. The detection limits for propionic and butyric acids are 7.40×10^{-6} and 8.81×10^{-6} g/dm³, respectively. Correctness of the carboxylic acid determination in model solutions was verified in the spike/recovery tests. The relative standard deviation is less than 10%. The modified piezoelectric sensors were tested in analysis of the intermediate products of edible ethanol production (distillate of fermentation mixture, epyurat, bottom liquids of columns). The correctness of the determination of carboxylic acids in liquids was evaluated using an Agilent Technological 7890B GC Systems. The differ-

ence in the results of acid determination between both methods (piezoelectric sensor and chromatography-mass spectrometry) does not exceed 6%. The modified piezosensors expand the potential of rapid determination of carboxylic acids in the intermediate products of ethyl alcohol production.

Keywords: molecularly imprinted polymers; propionic acid; butyric acid; polyimide Kapton; piezoelectric sensor; ethanol.

Введение

Ужесточение требований к органолептическим и физико-химическим показателям крепкой алкогольной продукции, недостаточность экспериментальной информации о ее примесном составе обуславливают необходимость разработки новых эффективных методов анализа как ректифицированного этанола, так и побочных и промежуточных фракций спиртового производства. В настоящее время для оценки химического состава технологических этанолсодержащих сред в заводских лабораториях используют методы, основанные на хроматографическом разделении микропримесей. Анализ этанола, водок, дистиллятов и этанолсодержащих отходов спиртового и ликероводочного производства проводят в соответствии со стандартизованными методиками (ГОСТ 32039–2013, ГОСТ 30536–2013, ГОСТ 31684–2012, ГОСТ Р 52363–2005, ГОСТ Р 52473–2005, ГОСТ Р 51698–2000), позволяющими определить до 30 конгенов — веществ, образующихся на различных стадиях получения этанола (альдегиды, простые и сложные эфиры, спирты, карбоновые кислоты и кетоны) [1–5].

Использование метода газовой хроматографии (ГХ) связано с приобретением дорогостоящего оборудования, стандартных растворов и требует высокой квалификации обслуживающего персонала. Кроме того, некоторые примеси, отрицательно влияющие на органолептические показатели готовой продукции и вредные для здоровья человека, невозможно определить этим методом (например, содержание органических кислот в некоторых технологических жидкостях ниже чувствительности газового хроматографа). Это ограничивает применение метода ГХ для мониторинга технологических нарушений.

Летучие карбоновые кислоты, сопутствующие этиловому спирту (муравьиная, уксусная, масляная, изомасляная, пропионовая, валериановая, изовалериановая и др.), являются продуктами жизнедеятельности дрожжей и инфицирующих бражку микроорганизмов. Из данного класса соединений только уксусная и угольная кислоты в небольших количествах сообщают ректифицированному спирту приятный привкус. Другие кислоты, как правило, ухудшают органолептические свойства этанола: муравьиная кислота придает ему резкость, пропионовая — горечь, масляная, изомасляная и валериановая — запах пота, жгучесть во вкусе, длительное непри-

ятное «послевкусие» [2]. На содержание кислот в продуктах и полупродуктах спиртового производства существенное влияние оказывают технологические режимы водно-тепловой обработки сырья, брожения, дрожжегенерации, брагоректификации, асептирование оборудования. При нарушениях технологии содержание органических кислот в готовой продукции возрастает. Пропионовая и масляная кислоты являются одними из самых нежелательных примесей пищевого этанола, поскольку даже незначительное количество этих веществ в готовом продукте резко снижает дегустационную оценку алкогольных напитков на его основе. В связи с этим возникает необходимость в разработке простых, надежных и дешевых экспресс-методов контроля содержания данных примесей в технологических средах на различных этапах производства этанола.

Одним из самых современных способов получения информации о качестве анализируемых объектов является использование пьезоэлектрических сенсоров. Пьезосенсоры имеют небольшие размеры и низкую стоимость, обладают высокой чувствительностью и способны работать в жидкостях как в статическом, так и в динамическом режимах. Для повышения селективности пьезосенсоров поверхности их электродов модифицируют различными сорбентами [6, 7]. Для этой цели весьма перспективно применение полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО). Потенциально высокая избирательность ПМО по отношению к органическим соединениям, наряду с другими полезными свойствами (высокая устойчивость к физическим и химическим воздействиям, простота получения, высокая аффинность), открывает широкие возможности применения этих материалов для анализа многокомпонентных систем в спиртовой промышленности [8–10].

Цель работы — разработка и апробация пьезоэлектрических сенсоров на основе полимеров с молекулярными отпечатками для определения пропионовой (Propionic) и масляной (Butyric) кислот в промежуточных продуктах получения этилового спирта.

Экспериментальная часть

Определение карбоновых кислот в производственных жидкостях проводили с использованием установки, представленной на рис. 1, состоящей из подключенного к компьютеру частотоме-

ра АКТАКОМ-АСН-8322, портативного генератора и пьезоэлектрического сенсора.

В качестве сенсоров использовали пьезокварцевые резонаторы АТ-среза (угол среза — 35°25') с электродами из серебра, диаметр которых составляет 5 мм, а толщина — 0,3 мм с номинальной резонансной частотой 4,607 МГц производства ОАО «Пьезокварц» (Москва).

Поверхность электродов модифицировали полимерными покрытиями с молекулярными отпечатками. Для их получения использовали АД-9103 ТУ 6-19-283-85 (ОАО МИПП НПО «Пластик», Москва), который представляет собой полиамидокислоту (ПАК), растворенную в N,N-диметилформамиде. Имидизация ПАК приводит к образованию полиимида ПИМ [11, 12].

Полимеры с молекулярными отпечатками карбоновых кислот получали следующим образом. В полимеризационную смесь, содержащую полиамидокислоту в N,N-диметилформамиде, вносили раствор карбоновых кислот в этаноле. Полученную смесь наносили микрошпателем на поверхность электрода пьезосенсора и помещали в сушильный шкаф, где проводили двухступенчатую термоимидизацию: в течение часа при температуре 80 °С (удаление из полимеризационной смеси основной массы растворителя), затем в течение 30 мин при температуре 180 °С (образование имидных связей и удаление остатков воды и растворителя). После завершения процесса образец охлаждали до комнатной температуры. Для удаления молекулы-темплата сенсор помещали в водно-спиртовой раствор на сутки. Полимер сравнения получали в отсутствие молекулы-темплата по аналогичной методике [13 – 17].

В работе использовали следующие сенсоры: модифицированный полимером сравнения (ПС); модифицированный полимерами с молекулярными отпечатками пропионовой (ПМО-Propionic) и масляной (ПМО-Butyric) кислот. Апробацию полученных сенсоров проводили при анализе промежуточных продуктов получения этанола:

бражного дистиллята крепостью 65 % об. (целевой продукт бражной колонны, получаемый при переработке бражки из зернового сырья);

эспюрата крепостью 25 % об. (целевой продукт эспюрационной колонны, получаемый путем ректификации бражного дистиллята);

кубовых жидкостей ректификационной и разгонной колонн (эти жидкости, содержащие следовые количества этилового спирта, используют для технологических целей).

Для построения градуировочной зависимости из стандартных растворов квалификации чда пропионовой (1 г/дм³) и масляной (1 г/дм³) кислот последовательным разбавлением готовили этанольные растворы в диапазоне концентраций

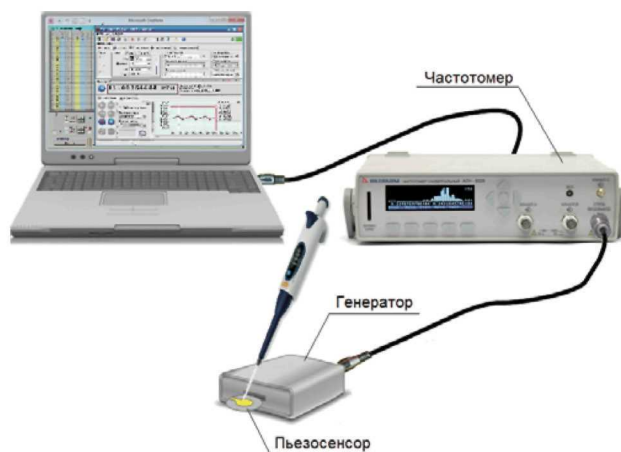


Рис. 1. Установка для определения веществ в растворах пьезоэлектрическим сенсором

$7,4 \cdot 10^{-6} - 0,74 \text{ г/дм}^3$ (для пропионовой кислоты) и $8,81 \cdot 10^{-6} - 0,88 \text{ г/дм}^3$ (для масляной).

Методика анализа. В установке сенсор закрепляли в горизонтальном положении. С помощью частотомера регистрировали показания без нагрузки (на воздухе). Затем наносили холостую пробу (этанол) на электрод микрошприцем объемом 1 мкл, регистрировали сигнал (f_1) в течение 10 с с интервалом 1 с. Этанол удаляли с поверхности электрода фильтровальной бумагой. Затем через 5 – 10 с (когда частота колебаний сенсора вернется к исходному значению «без нагрузки») наносили такой же объем анализируемого раствора и записывали сигнал (f_2). Значение относительного сдвига частоты (Δf) вычисляли по формуле:

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

где f_1 — частота колебаний сенсора в холостой пробе, кГц; f_2 — частота колебаний сенсора в анализируемом растворе, кГц [6].

Все измерения проводили, переходя от разбавленных растворов к более концентрированным. После окончания измерений пьезосенсор регенерировали дистиллированной водой, а затем высушивали в сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение 1 ч.

Для установления возможности пьезосенсоров, модифицированных полимерами с молекулярными отпечатками карбоновых кислот, распознавать молекулу-темплат рассчитывали импринтинг-фактор по формуле:

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

где $\Delta f_{\text{ПМО}}$ — сигнал пьезосенсора с покрытием с молекулярными отпечатками, кГц; $\Delta f_{\text{ПС}}$ — сигнал пьезосенсора с полимером сравнения, кГц.

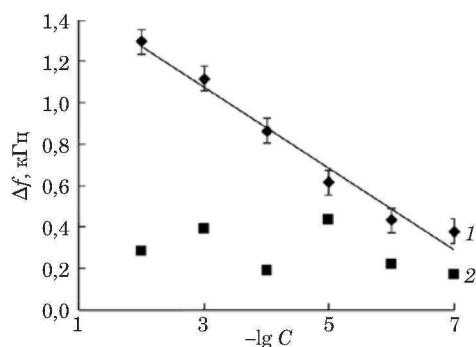


Рис. 2. Зависимость разностной частоты пьезоэлектрического сенсора от логарифма концентрации пропионовой кислоты в спиртовом растворе: 1 — ПМО; 2 — ПС

Коэффициент селективности k полимера с молекулярными отпечатками карбоновой кислоты по отношению к родственным кислотам рассчитывали по уравнению:

$$k = S_1/S_2,$$

где S_1 — коэффициент чувствительности ПМО к посторонней карбоновой кислоте; S_2 — коэффициент чувствительности ПМО к определяемой карбоновой кислоте. Коэффициент чувствительности сенсоров рассчитывали как отношение разностной частоты колебаний сенсора к концентрации определяемого компонента [18].

Проверку правильности определения карбоновых кислот в жидкостях проводили с помощью хромато-масс-спектрометрического комплекса Agilent Technological 7890B GC Systems с масс-селективным детектором Agilent Technological 5977A MSD (по стандартной методике ГОСТ 30418–96), сравнивая концентрации кислот, установленные методом хромато-масс-спектрометрии, и полученные с помощью ПМО-сенсоров.

Таблица 1. Импринтинг-фактор и коэффициент селективности для сенсоров на основе ПМО

Определяемое вещество	Сенсор ПМО-Propionic		Сенсор ПМО-Butyric	
	IF	k	IF	k
Пропионовая кислота	3,0	1	0,4	0,15
Масляная кислота	0,03	0,17	9,0	1

Таблица 2. Метрологические характеристики определения карбоновых кислот в модельных растворах с помощью модифицированных пьезоэлектрических сенсоров

Сенсор	Определяемое вещество	Диапазон определяемых концентраций, г/дм ³	$C_{\min}$, г/дм ³	S_r , %
ПМО-Propionic	Пропионовая кислота	$7,40 \cdot 10^{-5} - 0,74$	$7,40 \cdot 10^{-6}$	5,4
ПМО-Butyric	Масляная кислота	$8,81 \cdot 10^{-5} - 0,88$	$8,81 \cdot 10^{-6}$	3,1

Обсуждение результатов

В ходе работы установлено, что для пьезосенсоров с молекулярными отпечатками карбоновых кислот характерны линейные градуировочные графики (рис. 2). Коэффициенты детерминации составили более 97 %. При этом для сенсора, модифицированного полимером сравнения, линейной зависимости не наблюдается.

Способность ПМО карбоновых кислот распознавать целевые молекулы оценивали с помощью импринтинг-фактора и коэффициента селективности (табл. 1). Как видно из табл. 1, высокие значения IF и k наблюдаются для ПМО-сенсоров при определении той кислоты, которую использовали в качестве темплата при их синтезе.

Метрологические характеристики определения карбоновых кислот пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными ПМО, представлены в табл. 2. Диапазон определяемых концентраций составил $7,40 \cdot 10^{-5} - 0,74$ г/дм³ для пропионовой кислоты и $8,81 \cdot 10^{-5} - 0,88$ г/дм³ — для масляной. Пределы обнаружения карбоновых кислот в растворах равны $7,40 \cdot 10^{-6}$ и $8,81 \cdot 10^{-6}$ г/дм³ соответственно. Относительное стандартное отклонение результатов измерений не превышает 6 %.

Правильность определения карбоновых кислот в модельных растворах с помощью модифицированных пьезосенсоров проверена методом «введено – найдено» (табл. 3). Относительное стандартное отклонение составляет менее 10 %.

Проведенные исследования по определению карбоновых кислот в модельных растворах сенсо-

Таблица 3. Результаты определения карбоновых кислот в модельных растворах методом «введено – найдено»

Аналит	C , г/дм ³		S_r , %
	Введено	Найдено	
Сенсор ПМО-Propionic			
Пропионовая кислота	0,74	$0,80 \pm 0,06$	7,5
	0,074	$0,075 \pm 0,001$	1,3
	0,0074	$0,0070 \pm 0,0004$	5,7
Сенсор ПМО-Butyric			
Масляная кислота	0,88	$0,90 \pm 0,02$	2,2
	0,088	$0,084 \pm 0,004$	4,8
	0,0088	$0,0085 \pm 0,0003$	3,5

Таблица 4. Результаты определения карбоновых кислот (г/дм³) в продуктах переработки этанола методом хромато-масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС) и с помощью пьезоэлектрического сенсора (ПЭС)

Фракция	Пропионовая кислота			Масляная кислота		
	ВЭЖХ-МС	ПЭС	$S_r, \%$	ВЭЖХ-МС	ПЭС	$S_r, \%$
Бражной дистиллят	0,0040 ± 0,0002	0,0038 ± 0,0002	5,3	0,0825 ± 0,0004	0,0830 ± 0,0005	0,6
Эпюратор	0,0035 ± 0,0002	0,0037 ± 0,0002	5,4	0,0134 ± 0,0003	0,0140 ± 0,0006	4,3
Кубовая жидкость разгонной колонны	0,0028 ± 0,0001	0,0037 ± 0,0002	3,4	0,0091 ± 0,0002	0,0088 ± 0,0003	3,4
Кубовая жидкость ректификационной колонны (лютер)	0,0025 ± 0,0001	0,0022 ± 0,0003	5,3	—	—	—

рами на основе ПМО позволили апробировать их при анализе промежуточных продуктов получения этанола: бражного дистиллята, эпюратора, кубовых жидкостей разгонной и ректификационной колонн (табл. 4). Установлено, что разность результатов определения кислот в составе продуктов переработки этилового спирта пьезоэлектрическим сенсором и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 6 %.

Заключение

На основании результатов работы установлена возможность применения пьезоэлектрических сенсоров, модифицированных ПМО карбоновых кислот, для определения соответствующих примесей-темплатов. Благодаря своим характеристикам полученные пьезосенсоры позволят расширить возможности экспрессного определения пропионовой и масляных кислот в промежуточных продуктах получения этилового спирта. Модифицированные пьезосенсоры можно установить непосредственно на продуктовых коммуникациях брагоректификационной установки, что позволит контролировать концентрацию примесей в режиме on-line.

ЛИТЕРАТУРА

- Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects / A. J. Buglass (ed.). — John Wiley & Sons, 2011. — 1204 p.
- Никитина С. Ю. Схемотехника и методики расчета брагоректификационных установок. — Воронеж: ВГАСУ, 2013. — 208 с.
- Никитина С. Ю., Шахов С. В., Пыльный Д. В. и др. Аналитический контроль качества ректифицированного этанола, водок и спиртовых дистиллятов / Пищевая промышленность. 2018. № 6. С. 57 – 60.
- Рудаков О. Б., Никитина С. Ю. Тренды в аналитическом контроле качества питьевого этанола / Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 3. С. 180 – 196.
- Савчук С. А., Нужный В. П., Рожанец В. В. Химия и токсикология этилового спирта и напитков, изготовленных на его основе. Хроматографический анализ спиртных напитков. — М.: Ленад, 2017. — 184 с.
- Калач А. В., Зяблов А. Н., Селеменов В. Ф. Сенсоры в анализе газов и жидкостей. — Воронеж: ЛИО, 2011. — 240 с.
- Зяблов А. Н., Калач А. В., Жиброва Ю. А. и др. Определение глицина в водных растворах пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком / Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 1. С. 93 – 95.

- Дмитриенко С. Г., Ирха В. В., Дуйсебаева Т. Б. и др. Синтез и исследование сорбционных свойств полимеров с отпечатками 4-гидроксibenзойной кислоты / Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 1. С. 18 – 23.
- Гендриксон О. Д., Жердев А. В., Дзантиев Б. Б. Молекулярно-импринтированные полимеры и их применение в биохимическом анализе / Успехи биологической химии. 2006. Т. 46. С. 149 – 192.
- Лисичкин Г. В., Крутяков Ю. А. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение / Успехи химии. 2006. Т. 75. № 10. С. 998 – 1016.
- Зяблов А. Н., Говорухин С. И., Дуванова О. В. и др. Проточно-инжекционное определение валина пьезокварцевым сенсором, модифицированным полимером с молекулярными отпечатками / Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 4. С. 438 – 441.
- Семилетова Е. С., Зяблов А. Н., Селеменов В. Ф. и др. Термогравиметрический анализ полимеров / Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 5. С. 734 – 738.
- Дуванова О. В., Володина Л. В., Зяблов А. Н. и др. Анализ морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот / Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып. 6. С. 884 – 890.
- Володина Л. В., Дуванова О. В., Зяблов А. Н. и др. Анализ структуры и состава полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот / Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 1. С. 111 – 120.
- Дуванова О. В., Дашина А. И., Зяблов А. Н. и др. Оценка свойств молекулярно-импринтированных полимеров для определения жирных кислот в жидкостях пьезоэлектрическими сенсорами / Вест. Воронежского гос. аграрного ун-та. 2014. Вып. 3(42). С. 147 – 157.
- Пат. 137946 РФ. 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.
- Пат. 138636 РФ. МПК G01N27/406, G01N27/12. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения пальмитиновой кислоты / Зяблов А. Н., Дуванова О. В. и др.; заявитель и патентообладатель Воронежский госуниверситет. — № 2013144501/28; заявл. 03.10.2013; опубл. 20.03.2014. Бюл. № 8.
- Основы аналитической химии. Т. 1 / Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Академия, 2012. — 384 с.

REFERENCES

- Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects / A. J. Buglass (ed.). — John Wiley & Sons, 2011. — 1204 p.
- Nikitina S. Yu. Circuitry and the rectification installations calculation methods. — Voronezh: VGASU, 2013. — 208 p. [in Russian].

3. **Nikitina S. Yu., Shakhov S. V., Pyl'nyi D. V., et al.** Analytical quality control of rectified ethanol, vodka and alcohol distillates / *Pishch. Promyshl.* 2018. N 6. P. 57 – 60 [in Russian].
4. **Rudakov O. B., Nikitina S. Yu.** Trends in the analytical quality control of the potable ethanol / *Analit. Kontrol'.* 2017. Vol. 21. N 3. P. 180 – 196 [in Russian].
5. **Savchuk S. A., Nuzhnyi V. P., Rozhanets V. V.** Chemistry and toxicology of ethyl alcohol and beverages made from it. Chromatographic analysis of alcoholic beverages. — Moscow: Lenand, 2017. — 184 p. [in Russian].
6. **Kalach A. V., Zyablov A. N., Selemenev V. F.** Sensors in the analysis of gases and liquids. — Voronezh: LIO, 2011. — 240 p. [in Russian].
7. **Zyablov A. N., Kalach A. V., Zhibrova Yu. A., et al.** Determination of glycine in aqueous solutions using a molecularly imprinted polymer-modified piezosensor / *J. Anal. Chem.* 2010. Vol. 65. N 1. P. 91 – 93.
8. **Dmitrienko S. G., Irkha V. V., Duisebaeva T. B., et al.** Synthesis and study of the sorption properties of 4-hydroxybenzoic acid-imprinted polymers / *J. Anal. Chem.* 2006. Vol. 61. N 1. P. 14 – 19.
9. **Gendrikson O. D., Zherdev A. V., Dzantiev B. B.** Molecularly imprinted polymers and their use in biochemical analysis / *Usp. Biol. Khimii.* 2006. Vol. 46. P. 149 – 192 [in Russian].
10. **Lisichkin G. V., Krutyakov Yu. A.** Molecularly imprinted materials: synthesis, properties, applications / *Rus. Chem. Rev.* 2006. Vol. 75. N 10. P. 901 – 918.
11. **Zyablov A. N., Govorukhin S. I., Duvanova O. V., et al.** Flow-injection determination of valine with piezoelectric sensors, modified by molecular imprinted polymers / *Analit. Kontrol'.* 2014. Vol. 18. N 4. P. 438 – 441 [in Russian].
12. **Semiletova E. S., Zyablov A. N., Selemenev V. F., et al.** Thermogravimetric analysis of the polymers / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2012. Vol. 12. N 5. P. 734 – 738 [in Russian].
13. **Duvanova O. V., Volodina L. V., Zyablov A. N., et al.** Analysis of the morphology of the surface of polymers with molecular imprints of oleic and palmitic acids / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2013. Vol. 13. N 6. P. 884 – 890 [in Russian].
14. **Volodina L. V., Duvanova O. V., Zyablov A. N., et al.** Analysis of the structure and composition of polymers using molecular imprints of oleic and palmitic acids / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2014. Vol. 14. N 1. P. 111 – 120 [in Russian].
15. **Duvanova O. V., Dashina A. I., Zyablov A. N., et al.** Evaluation of the properties of molecularly imprinted polymers for determination of the fatty acids in fluids by piezoelectric sensors / *Vestn. Voronezh. Gos. Agrar. Univ.* 2014. N 3(42). P. 147 – 157 [in Russian].
16. Pat. N 137946 RF. Zyablov A. N., Duvanova O. V., et al., Piezoelectric sensor based on molecularly imprinted polymer for the determination of oleic acid. — N 2013144500/28. Byull. 2014. N 16 [in Russian].
17. Pat. N 138636 RF. Zyablov A. N., Duvanova O. V., et al. Piezoelectric sensor based on molecularly imprinted polymer for the determination of palmitic acid. — N 2013144501/28. Byull. 2014 [in Russian].
18. **Fundamentals of analytical chemistry. Vol. 1 / Yu. A. Zolotov (ed.).** — Moscow: Akademiya, 2012. — 384 p. [in Russian].