

К. Ю. Никитина, А. Д. Лифанов

МУЛЬТИСЕНСОРНАЯ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ОЦЕНКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ*Ключевые слова: полимер, мономер, сенсоры, термоокислительная деструкция.*

Предложена мультисенсорная интеллектуальная система для определения легколетучих органических соединений и оценки безопасности полимерных материалов. Полученные результаты анализа морфологии поверхности созданных пленок сенсоров, газочувствительных и эксплуатационных характеристик позволяет рекомендовать массивы из 6-8 сенсоров для анализа различных групп полимерных материалов в статических и динамических условиях. Созданы массивы пьезокварцевых сенсоров для обнаружения летучих продуктов термоокислительной деструкции полимеров. Показано, что выбранные полимерные и специфические сенсорные пленки характеризуются высокой сорбционной емкостью и массовой чувствительностью в отношении основных летучих маркеров и классов летучих соединений полимерных материалов (альдегидов, кетонов, спиртов, фенолов и т. д.), перекрестная селективность сенсоров к ряду исследуемых аналитов позволяет выделить их идентификационные признаки в многокомпонентной пробе. Разработана методологическая схема газофазного анализа поверхностей различных групп полимерных материалов, учитывающих характеристики объекта исследования и задачи качественного и количественного анализа. Показано, что алгоритмы извлечения и понижения размерности данных, содержащих информацию об изучаемом объекте, позволяют формировать матрицы параметров необходимой информативности для общей оценки объекта и/или определенных характеристик (количественного определения различных фракций запаха), демонстрируют значительное повышение эффективности дальнейшего использования методов обработки многомерных данных. Предложена методика интеллектуального анализа химических образов мультисенсорной системы для одновременного решения задач качественного (классификации и идентификации, выявления фальсификации образов) и количественного анализа (прогнозирования количественных показателей) полимерных материалов, включающая ранжирование параметров различной информативности по химическому образу и использованию оптимизированных алгоритмов машинного обучения для построения классификационных и регрессионных моделей.

K. Yu. Nikitina, A. D. Lifanov

MULTI-SENSOR INTELLIGENT SYSTEM FOR THE DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS AND SAFETY ASSESSMENT OF POLYMER MATERIALS*Keywords: polymer, monomer, sensors, thermos-oxidative destruction.*

A multisensory intelligent system is proposed to determine volatile organic compounds and assess the safety of polymer materials. The obtained results of the analysis of the surface morphology of the created sensor films, gas-sensitive and operational characteristics allow us to recommend arrays of 6-8 sensors for the analysis of various groups of polymer materials under static and dynamic conditions. Arrays of piezo quartz sensors have been created to detect volatile products of thermal oxidative degradation of polymers. It is shown that the selected polymer and specific sensor films are characterized by high sorption capacity and mass sensitivity with respect to the main volatile markers and classes of volatile food compounds (aldehydes, ketones, alcohols, phenols, etc.), the cross-selectivity of the sensors to a number of analytes under study makes it possible to identify their identification features in a multicomponent sample. A methodological scheme of gas-phase analysis of surfaces of various groups of polymer materials has been developed, taking into account the characteristics of the object of study and the tasks of qualitative and quantitative analysis. It is shown that algorithms for extracting and reducing the dimensionality of data containing information about the studied object allow forming matrices of parameters of the necessary informativeness for the overall assessment of the object and/or certain characteristics (quantitative determination of various odor fractions), demonstrate a significant increase in the efficiency of further use of multidimensional data processing methods. A method of intelligent analysis of chemical images of a multisensory system is proposed for simultaneous solving problems of qualitative (classification and identification, detection of sample falsification) and quantitative analysis (prediction of quantitative indicators) of polymer materials, including ranking parameters of various informativeness by chemical image and using optimized machine learning algorithms to build classification and regression models.

Введение

Аналитический контроль сложных многопараметрических объектов, таких как полимерные материалы, предусматривает определение совокупности показателей согласно нормативным документам техническим регламентам, ГОСТам), что связано с многофакторностью инициирования различных механизмов их повреждения с образованием

доминирующих продуктов реакций деструкции в матрице образца [1].

Идея того, что по составу газовой фазы можно сделать вывод о состоянии матрицы полимерных образцов подтверждена современными исследованиями в области разрушения полимерных материалов, приведшими к появлению новой дисциплины «Старение и стабилизация полимеров». Новый подход комплексного анализа безопасности полимерных материалов осуществляется в основном

с использованием хроматографических и хромато-масс-спектрометрических методов анализа [2]. Однако, несмотря на высокую чувствительность и селективность, указанные методы не удовлетворяют существующую потребность в осуществлении быстрого и эффективного мониторинга продуктов деструкции полимерных материалов под действием внешних факторов. Вышеупомянутая задача длительное время находилась за пределами возможностей лабораторных экспериментов, которые обычно ограничиваются размерностью входного пространства, равной трем. В случае пространства большей размерности используют методы понижения размерности, например, метод главных компонент.

Большое значение приобретает использование мультисенсорных интеллектуальных систем, которые предоставляют возможность получить многомерный химический образ объекта для идентификации состава газообразных продуктов, оценки качества и безопасности полимерной продукции, для экспресс-определения продуктов химической деструкции и осуществления экологического мониторинга. Мультисенсорные приборы характеризуются высокой чувствительностью, быстродействием, невысокой стоимостью, простотой в пользовании и позволяют проводить неразрушающий, дистанционный анализ объектов [3].

Преимуществом анализаторов является также возможность дизайна прибора под решение определенной аналитической задачи для однотипных объектов анализа способом формирования многоэлементных массивов с необходимыми сенсорными характеристиками.

Селективность анализа обеспечивается многоканальностью поступления информации и применением интеллектуальных систем распознавания образов, что обычно состоит из алгоритмов извлечения признаков и методов машинного обучения.

Электронный нос и искусственные нейронные сети имеют схожие методологии. В основу их работы положено воспроизведение информационных моделей биологических систем человека. Преимуществом интеллектуальных систем распознавания образов на основе искусственных нейронных сетей являются адаптивность обработки различных структур данных многопараметрических объектов в процессе решения различных задач. Кроме того, для них характерны робастность (устойчивость к ошибкам) алгоритмов, что особенно важно при анализе полимеров для пищевых целей как объектов с изменяющейся газовой фазой вследствие постоянного протекания физико-химических и микробиологических процессов в полимерной матрице. Методы машинного обучения характеризуются существенным отличием в точности результатов прогнозирования по различным алгоритмам обучения, значениям входных параметров, структуре данных входных векторов и способов их предварительной обработки. Следовательно, существует потребность в

разработке рекомендаций по выбору методов машинного обучения для обработки данных электронного носа, их оптимизации, построению архитектур нейронных сетей, построению классификационных и регрессионных моделей.

На сегодняшний день, несмотря на имеющуюся потребность в решении описанных задач, в научной литературе отсутствуют исследования по разработке методик комплексной оценки многопараметрических объектов с использованием мультисенсорных систем, методология которых предусматривает возможность анализа совокупности показателей объектов.

Основная фундаментальная проблема-отсутствие системных исследований относительно разработки интеллектуального электронного носа. Таким образом, актуальность работы обусловлена необходимостью установления сорбционных свойств универсальных и специфических пленок с целью формирования оптимального количества массива сенсоров с перекрестной чувствительностью для анализа различных групп полимерных материалов. Для повышения чувствительности анализа целесообразно исследование влияния адсорбционных процессов на покрытиях пьезокварцевых сенсоров на формирование многомерного сигнала системы. На основе полученного сигнала разрабатывается математическая модель откликов, алгоритмов извлечения информативных признаков, алгоритма формирования и распознавания типичных химических образов, разработки интеллектуальной системы распознавания образов электронного носа. Реализация данного подхода способствует одновременному решению задач качественного и количественного анализа безопасности полимерных материалов.

В процессе деструкции полимерного материала образуются легколетучие органические соединения (ЛОС), оказывающие существенное влияние на организм человека.

Целью работы является исследование сорбции легколетучих органических соединений полимерных материалов универсальными и селективными пленками пьезокварцевых сенсоров и разработка принципов построения мультисенсорной интеллектуальной системы распознавания химических образов, методик ее использования для анализа безопасности полимерных материалов.

Экспериментальная часть

При создании интеллектуальной системы распознавания образов запахов одной из главных задач была разработка массивов сенсоров с перекрестной селективностью и чувствительностью к основным летучим маркерам и классам соединений полимерных материалов для решения совокупности аналитических задач качественного и количественного анализа.

Индивидуальные ЛОС были выбраны в качестве объектов исследования для подбора эффективных пленок сенсоров и последующей их идентификацией,

дискриминации в многокомпонентной газовой пробе образцов полимерных материалов.

Как тест-вещества для исследования сорбционных характеристик покрытий сенсоров было собрано индивидуальные легколетучие органические соединения разных классов, содержание которых преобладает в газовой фазе полимерных материалов (альдегиды, кетоны, спирты, углеводороды, карбоновые кислоты, амины и т. д.), а также являются маркерами для оценки качества и безопасности полимерных материалов. Использовали следующие аналитические стандарты (чистота 98,0 - 99,8%): ацетон, гексан, этанол, пропанол-1, бутанол-1, гексаналь, аммиак, вода.

В качестве полимерных материалов использовали поливинилхлорид (ПВХ), поликарбонат (ПК), полистирол (ПС).

Предварительно поверхности электродов резонатора обезжиривали ацетоном или этанолом и формировали покрытие способом статического испарения капли. На подготовленные электроды микрошприцем объемом 10 мкл (Hamilton, Швейцария) послойно наносили необходимый объем растворов полимеров с концентрацией 5,0 г / л с последующим испарением несвязанного растворителя при температуре 45-50°C в течение 25-30 мин. Измеряли изменение частоты колебания резонатора вследствие нагрузки массы, оценивали полноту удаления растворителя контролировали по стабильности нулевого сигнала. Нулевой сигнал – сдвиг частоты колебаний пьезокварцевого резонатора с пленкой в течение 2 мин в герметичной ячейке детектирования, не превышающий 2 Гц. Массы пленок сенсоров формировали в диапазоне 5-20 мкг в зависимости от вида исследуемого сорбента и условий анализа проб [3].

Морфологию поверхности сенсоров исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа ZEISS EVO 50 XVP, укомплектованного энергодисперсионным анализатором рентгеновских спектров INCA 450 с детектором INCA PentaFETx3 и системой HKL CHANNEL-5 (фирмы OXFORD) для дифракции отраженных электронов.

Пробоподготовку образцов проводили способом нанесения слоя золота толщиной 5-10 нм методом катодного распыления. Образцы анализировали по рабочему расстоянию (WD) 13,5-17,5 мм от образца до наконечника электронного пистолета, напряжением ускорения 20 кВ в режиме вторичных электронов (SE-детектор Эверхарта-Торнли) с увеличением 5000 и 10000.

Для получения дополнительной информации о качественном и количественном составе ЛОС полимерных материалов использовали парофазный газохроматографический анализ. В случае твердых полимерных материалов применяли статическое парофазное концентрирование ЛОС, пленок – динамическую газовую экстракцию, что связано с липофильностью ЛОС исследуемых образцов масел и значениями коэффициентов распределения летучих соединений в системе полимерная матрица – газовая фаза. В обоих случаях улавливали и концентрировали газовую пробу на сорбенте,

дозировку в хроматограф осуществляли с использованием термодесорберов.

Исследовали профили запахов полимерных материалов с различным содержанием пластификатора по результатам однократной газовой экстракции в статических условиях. Парофазный газохроматографический анализ проводили на хроматографе «Кристаллюкс-4000-М» (ООО «НПФ Мета-хром», г. Йошкар-Ола, РФ). Использовали хроматографическую колонку ZB-WAX (l = 30 м, d = 0,32 мм и толщиной пленки 0,5 мкм) с сорбентом 100% полиэтиленгликолем (Phenomenex, США).

Образец полимерного материала гомогенизировали, среднюю пробу массой 5 г помещали в полистирольный герметичный пробоотборник объемом 60 мл при температуре 22 ± 2 °C и выдерживали 30 мин. для установления фазового равновесия. Газовым шприцем отбирали пробу объемом 20 см³, которую вводили в сорбционную трубку с Tenax II. Введение пробы в хроматограф осуществляли с использованием термодесорбера (ООО «НПФ Мета-хром», РФ).

Условия газохроматографического разделения. Начальная температура колонки составляла 40 °C в течение 5 мин., далее увеличивали до 140 °C со скоростью 4 °C/мин.

Температура детектора пламенной ионизации (ПИД) составляла 250 °C, температура испарителя - 200 °C. Оптимизировали давление в капиллярной колонке в пределах 0,5-0,8 атм и, соответственно, расход потока газа-носителя азота с 1,5 до 2,9 мл/мин для наилучшего разделения компонентов пробы.

Регистрировали и обрабатывали хроматограммы в программном обеспечении NetChrom v2. 1., использовали хроматограммы в качестве визуальных образов (профилей) для идентификации и дискриминации образцов, а также определяли концентрацию определенных ЛОС маркеров продуктов деструкции.

Результаты измерений с использованием мультисенсорной системы представляют собой трехмерную матрицу данных (трехмодальные химические данные): выходные кривые р сенсоров массива разной размерности (т×р точек) при определенном количестве N образцов с числом повторений N≥3-6. Итак, матрицы данных имеют вид т×р×n, где т - время измерений 60 ... 600 с. Для статистического анализа результатов необходимо изменить тип данных на двухмодальные понижением размерности и выделения наиболее информативных признаков.

Для лучшей настройки аппроксимирующих параметров рассчитываются статистические показатели точности аппроксимации данных: SSE (сумма квадратичных погрешностей), WSSE (весовая сумма квадратичных погрешностей), R-square (коэффициент детерминации или R²), RMSE (среднеквадратичное отклонение), WRMSE (весовое среднеквадратичное отклонение) [1].

Разработаны программы «Enose Curve Parameters» и «Odor pattern recognition» позволяют рассчитать и сформировать оптимальный набор информативных параметров с последующим

статистическим анализом матрицы данных по метрологическим параметрам: средним значением, стандартным отклонением, относительным стандартным отклонением, доверительным интервалом [2].

Программа позволяет различать образцы по простым критериям без применения сложных алгоритмов обработки многомерных данных за счет выделения информативных признаков и снижения размерности данных.

Сочетание алгоритма и методов машинного обучения позволяет улучшить репрезентативность обучающей выборки и, соответственно, точность моделей, решить проблемы, связанные с мультиколлинеарностью.

Результаты и их обсуждение

Покрытие сенсоров выбирали по полярности неподвижной фазы, амплитудой отклика сенсора на пары аналитов-маркеров (ацетона, бензола, воды, гексана, толуола, фенола, хлороформа, этанола, этилацетата), стабильностью эксплуатационных характеристик (дрейфом базовой линии и стабильностью массы покрытия).

На первом этапе нашей работы, мы исследовали сорбционные свойства пленок пьезокварцевых сенсоров на основе сорбентов различной полярности и селективности (полиэтиленгликоля себагината (ПЭГСб), полиэтиленгликоля адипината (ПЭГА), дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ-18-К-6), Тритона X-100 (ТХ-100), полиэтиленгликоля 2000 (ПЭГ-2000), полидиэтиленгликоля сукцината (ПДЭГС), поливинилпирролидона (ПВП), полиэтиленгликоля сукцината (ПЭГСк), Tween 80, триоктилфосфин оксида (ТОФО), пчелиного воска (BW), прополиса (Propolis), вазелинового масла (Vaseline), OV-17, OV-210) относительно основных летучих маркеров полимерных материалов, а также эксплуатационных характеристик сенсоров в статических и динамических условиях анализа.

Для анализа различных групп полимерных материалов необходимо осуществить выбор оптимального числа массива сенсоров, проявляющих перекрестную чувствительность к аналитам. В качестве покрытий сенсоров использовали пленочные покрытия, чувствительные к анализируемым газам. Пленки наносили микрошприцем путем равномерного послойного смачивания поверхности электродов необходимым объемом раствора сорбента в легколетучих растворителях концентрацией 5,0 г / л. Оптимальный массив сенсоров для оценки экологической безопасности полимерных материалов в статических условиях включает покрытие 7 сенсоров различными веществами: ПЭГСб, ПЭГА, ДЦГ-18-К-6, ТХ-100, ПЭГ-2000, ПДЭГСк и ПВП массой по 10-20 мкг соответственно. Для динамического анализа легколетучих продуктов деструкции полимерных материалов предложен массив сенсоров с покрытиями ПЭГА, ПЭГСб, Tween80, ТХ-100, ДЦГ-18-К-6, ТОФО, BW массой по 5-15 мкг.

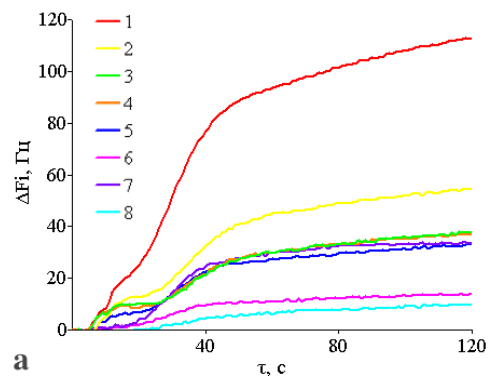


Рис. 1 - Пример типичного исходного статического отклика сенсора для образца полиэтилена (1 - ПЭГСк, 2 - ПЭГА, 3 - ПЭГСб, 4 - Tween-80, 5 - ТХ-100, 6 - ДЦГ-18-К-6, 7 - ТОФО, 8 - BW)

Fig. 1 - An example of a typical initial static sensor response for example of polyethylene (1 - PEGSc, 2 - PEGA, 3 - PEGSb, 4 - Tween-80, 5 - TX-100, 6 - DCG-18-C, 7 - TOPO, 8 - BW)

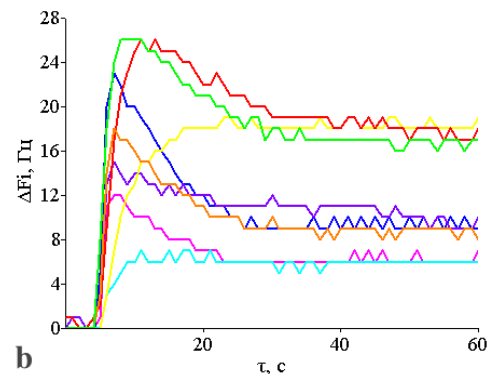


Рис. 2 - Пример типичного исходного статического отклика сенсора для ацетона (1 - ПЭГСк, 2 - ПЭГА, 3 - ПЭГСб, 4 - Tween-80, 5 - ТХ-100, 6 - ДЦГ-18-К-6, 7 - ТОФО, 8 - BW)

Fig. 2 - An example of a typical initial static sensor response for acetone (1 - PEGSc, 2 - PEGA, 3 - PEGSb, 4 - Tween-80, 5 - TX-100, 6 - DCG-18-C, 7 - TOPO, 8 - BW)

Анализ морфологии поверхностей покрытий сенсоров методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) подтвердил равномерное нанесение пленок с развитым рельефом, шероховатой непрерывной поверхностью, что является предпосылкой адсорбционной активности. Пленка ПДЭГСк характеризуется высокой пористостью, как следствие, эффективной поверхностью для сорбции аналитов, подтверждающий результаты определения массовой чувствительности сенсора. Самые большие средние размеры частиц агрегатов покрытия у сенсоров ПДЭГСк и ТОФО - 0,7 и 0,89 мкм². Наименьшие размеры – у покрытий ДЦГ-18-К-6 и BW - 0,37 и 0,32 мкм² соответственно.

Особенности морфологии покрытий ДЦГ-18-К-6 и BW связаны с природой использованного растворителя толуола, что привело к увеличению

плотности полимеров и соответственно слабых откликов сенсоров. Скорость испарения толуола с поверхности более чем в 4 раза выше, чем для ацетона (толуол – 23, ацетон 5, в единицах метилового эфира).

Количественным признаком развитости рельефа и неоднородности (шероховатости) поверхности представляют собой кривую разброса белых и черных пикселей изображения, спроектированных на фронтальную проекцию, которую было предложено оценивать по робастному параметру – длине вектора данных кривой интенсивности пикселей по площади СЭМ изображения, которая уменьшается в следующей последовательности: **ТОФО > ПДЭГСк > BW > TX-100 > ПЭГСб > ДЦГ-18-К-6**. Самые большие изменения характеристик пленок сенсоров происходят в течение 2-3 недель формирования устойчивых реакций на исследуемые аналиты.

Исследования деструкции полимерных материалов с течением времени (эффекта старения полимеров), сопровождаемый уменьшением массы полимерных покрытий, изменением морфологии поверхностей и сорбционных характеристик пленок, указывают на возможность получения статистически надежных результатов анализа аналитов в течение 6 месяцев эксплуатации сенсоров при различных условиях. Предлагаемые датчики характеризуются стабильностью эксплуатационных и метрологических характеристик в течение указанного срока: изменение массы покрытий по 50 сорбционно-десорбционным циклов составляет менее 1%, подтверждающий оборачиваемость сорбционно-десорбционных процессов и не влияет на воспроизводимость откликов сенсоров, дрейф базовых линий составлял 5-50 Гц в зависимости от массовой чувствительности и сорбционной емкости покрытий к парам аналитов и не превышает 4% за 6 месяцев эксплуатации.

Наиболее стабильными характеристиками обладают покрытия на основе **BW, ПЭГА, ПЭГСб, ТОФО, TX-100**, которые можно рекомендовать для использования в динамическом и фронтальном паровом анализе.

Проводили анализ дискриминационной (разрешающей) способности массива сенсоров относительно детектирования выбранных тест-веществ и летучих маркеров полимерных материалов. На первом этапе оценивали возможность идентификации аналитиков по использованию визуальных образов (диаграмм), построенных с использованием $\Delta F_{\max}$ сенсоров.

Надежность классификационных моделей оценивали методом 4-кратной (сегментированной) перекрестной проверки. Оптимальный объем обучающей выборки (параметров S_i и $\Delta F_{\max}$) составлял 75 %, тестовой выборки – 25% для идентификации 4 классов полимерных изделий ($n=144$).

Заключение

Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено формирование оптимальных по дискриминационной способности массивов газовых

сенсоров с универсальными и селективными пленками для анализа многокомпонентных газовых проб. Полученные результаты анализа морфологии поверхности созданных пленок сенсоров, газочувствительных и эксплуатационных характеристик позволяет рекомендовать массивы из 6-8 сенсоров для анализа различных групп полимерных материалов в статических и динамических условиях. Созданы массивы пьезокварцевых сенсоров с покрытиями **ПЭГСб, ПЭГА, ДЦГ-18-К-6, TX - 100, ПЭГ-2000, ПДЭГСк, ПВП** для анализа летучих соединений на поверхности полимерных материалов, с покрытиями **ПЭГСк, ПЭГА, ПЭГСб, Tween 80, TX-100, ДГ-18-К-6, ТОФО, BW** для обнаружения летучих продуктов термоокислительной деструкции полимеров. Рекомендуемый срок эксплуатации пьезокварцевых сенсоров не менее 6 месяцев.

Показано, что выбранные полимерные и специфические сенсорные пленки характеризуются высокой сорбционной емкостью и массовой чувствительностью в отношении основных летучих маркеров и классов летучих соединений полимерных материалов (альдегидов, кетонов, спиртов, углеводородов, карбоновых кислот, аминов и т. д.), перекрестная селективность сенсоров к ряду исследуемых аналитов позволяет выделить их идентификационные признаки в многокомпонентной пробе.

На примере образцов пластически масс непищевого назначения, нами предложен способ идентификации вида пластмасс по специфическим летучим органическим веществам, образующихся на и поверхности. Мы выбрали наиболее распространенные виды пластиков, используемых в бытовых целях (поликарбонат, полистирол и поливинилхлорид). Для каждого вида пластмасс характерен свой состав газовой фазы и специфические тест-вещества: фенол и ацетон (поликарбонат), стирол (полистирол).

Нами предложен алгоритм классификации легколетучих органических веществ из полимерных материалов на группы опасности, исходя из содержания в них ЛОС. При том, мы выбирали органическое соединение с наиболее высоким классом опасности.

На основании проведенных экспериментов, определены идентификационные параметры эффективности сорбционного извлечения ЛОС для анализируемых материалов. Раздельное определение бензола и толуола невозможно, в смесях детектирование фенола возможно по параметру $A(\text{ПЭГСб/ТОФО})$.

Работа выполнена в рамках реализации Программы развития ФГБОУ ВО «КНИТУ» (ПСАЛ Приоритет 2030)

Литература

1. V.G. Shtyrlin, E.M. Gilyazetdinov, N.Yu. Serov, D.F. Pyreu, M.S. Bukharov, A.A. Krutikov, N.S. Aksenin, A.I.

- Gizatullin, A.V. Zakharov, *Inorg. Chim. Acta.*, **477**, 135-147 (2018).
2. Т.А. Кучменко, Сорбцион. и хроматограф. Процессы, **1**, 16-22 (2002).
3. A. Ziyatdinov *Sens. And Actuators B*, **146**, 460-465 (2010).
4. C. Natale, F. Davine, A. D'Amico, *Sens. And Actuators.*, **25**, 237-241 (1995).
5. M. Holmberg, F. Davide, C. DiNatale, A. D'Amico, F. Winqvist, I. Lundstrom, *Sens. And Actuators*, **42**, 3, 185-194 (1997).
6. T. Skov, R. Bro, *Sensors and Actuators B.*, **106**, 5, 719-729 (2005).
7. C. Di Natale, A. Macagnano, S. Nardis, R. Paolesse, C. Falconi, E. Proietti, P. Siciliano, R. Rella, A. Taurino, A. D'Amico, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **78**, 303-309 (2001).
8. P. Reboredo-Rodríguez, C. González-Barreiro, B. Cancho-Grande, J. Simal-Gándara, *Food Control*, **25**, 2, 684-695 (2012).
9. Z. Haddi, H. Alami, N. El Bari, M. Tounsi, H. Barhoumi, A. Maaref, N. Jaffrezis-Renault, B. Bouchikhi (2013). *Food Research International*, **54**, 2, 1488-1498 (2013).
10. D.C. Frank, C.M. Owen, J. Patterson, *LWT - Food Science and Technology*, **37**, 2, 139-154 (2004).
11. T. Bintsis, R.K. Robinson, *Food Chemistry*, **88**, 3, 435-441 (2004).
12. H. Ochi, T. Bamba, H. Naito, K. Iwatsuki, E. Fukusaki, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **114**, 5, 506-511 (2012).
13. R. Castro, R. Natera, P. Benitez, C. Barroso, *Analytica Chimica Acta*, **513**, 1, 141-150 (2004).
14. D. Jacobson, A.R. Monforte, A.C.S. Ferreira, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **61**, 10, 2513-2521 (2013).
15. A.E. Springer, J. Riedl, S. Esslinger, T. Roth, M.A. Glomb, C. Faulh-Hassek, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **62**, 28, 6844-6851 (2014).
2. T.A. Kuchmenko, *Sorbtsionn. i hromatograf. processes*, **1**, 16-22 (2002).
3. A. Ziyatdinov *Sens. And Actuators B*, **146**, 460-465 (2010).
4. C. Natale, F. Davine, A. D'Amico, *Sens. And Actuators.*, **25**, 237-241 (1995).
5. M. Holmberg, F. Davide, C. DiNatale, A. D'Amico, F. Winqvist, I. Lundstrom, *Sens. And Actuators*, **42**, 3, 185-194 (1997).
6. T. Skov, R. Bro, *Sensors and Actuators B.*, **106**, 5, 719-729 (2005).
7. C. Di Natale, A. Macagnano, S. Nardis, R. Paolesse, C. Falconi, E. Proietti, P. Siciliano, R. Rella, A. Taurino, A. D'Amico, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **78**, 303-309 (2001).
8. P. Reboredo-Rodríguez, C. González-Barreiro, B. Cancho-Grande, J. Simal-Gándara, *Food Control*, **25**, 2, 684-695 (2012).
9. Z. Haddi, H. Alami, N. El Bari, M. Tounsi, H. Barhoumi, A. Maaref, N. Jaffrezis-Renault, B. Bouchikhi (2013). *Food Research International*, **54**, 2, 1488-1498 (2013).
10. D.C. Frank, C.M. Owen, J. Patterson, *LWT - Food Science and Technology*, **37**, 2, 139-154 (2004).
11. T. Bintsis, R.K. Robinson, *Food Chemistry*, **88**, 3, 435-441 (2004).
12. H. Ochi, T. Bamba, H. Naito, K. Iwatsuki, E. Fukusaki, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **114**, 5, 506-511 (2012).
13. R. Castro, R. Natera, P. Benitez, C. Barroso, *Analytica Chimica Acta*, **513**, 1, 141-150 (2004).
14. D. Jacobson, A.R. Monforte, A.C.S. Ferreira, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **61**, 10, 2513-2521 (2013).
15. A.E. Springer, J. Riedl, S. Esslinger, T. Roth, M.A. Glomb, C. Faulh-Hassek, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **62**, 28, 6844-6851 (2014).

References

1. V.G. Shtyrin, E.M. Gilyazetdinov, N.Yu. Serov, D.F. Pyreu, M.S. Bukharov, A.A. Krutikov, N.S. Aksenin, A.I. Gizatullin, A.V. Zakharov, *Inorg. Chim. Acta.*, **477**, 135-147 (2018).

© **К. Ю. Никитина** – студент кафедры Химии и технологии переработки эластомеров, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, karina2004nikitina@mail.ru; **А. Д. Лифанов** – к.х.н., доцент кафедры Общей химической технологии, КНИТУ, lifanov84@mail.ru

© **K. Yu. Nikitina** – Student of the Department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, karina2004nikitina@mail.ru; **A. D. Lifanov** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the Department of General Chemical Technology, KNRTU, lifanov84@mail.ru.