

УДК 543.613

Профессор Т.А. Кучменко, аспирант Е.В. Дроздова,
студентка А.Ю. Найдыш

(Воронеж гос. ун-т инж. технол.) кафедра физической и аналитической химии
тел. (473) 255-07-62
E-mail: berd13nikova@rambler.ru

Professor T.A. Kuchmenko, graduate E.V. Drozdova,
student A. Iu. Naidysh

(Voronezh state university of engineering technology.) Department of physical and analytical chemistry. phone (473) 255-07-62
E-mail: berd13nikova@rambler.ru

Экспрессный способ оценки безопасности изделий из фенолформальдегидных пластмасс

Rapid way to assess the safety of products from phenol-formaldehyde plastics

Реферат. Разработан экспрессный способ определения легколетучих компонентов в изделиях из фенолформальдегидных пластмасс путем детектирования их в равновесной газовой фазе с применением массива пьезосенсоров. В идентичных условиях изучена сорбция паров веществ-маркеров, которые являются основными загрязняющими веществами, диффундирующими в воздух из бытовых полимерных изделий. Подобран массив из 8 пьезосенсоров, обеспечивающий минимальное влияние паров воды на результаты микровзвешивания; максимальную чувствительность к одному/нескольким классам органических соединений; идентификацию фенола/формальдегида в смесях. Разработан способ оценки уровня эмиссии фенола, формальдегида, толуола, ацетона из бытовых полимерных изделий с применением массива пьезосенсоров. Предложено ранжирование образцов непищевых полимеров на группы по степени опасности с учетом суммарного содержания легколетучих органических соединений и наличия фенола/формальдегида. Правильность определения фенола в полимерах проверена по стандартной спектрофотометрической методике с 4-аминоантипирином, показана удовлетворительная сходимость результатов обоих способов. Предложенный способ позволяет существенно снизить экономические и временные затраты на проведение анализа и расширить аналитическую информацию о содержании других легколетучих веществ за одно измерение.

Summary. An express method for determining of volatile components in the products of phenol-formaldehyde plastics is developed by detecting them in the equilibrium gas phase using the piezosensors array. The sorption of substances-marker vapor which are the main pollutants in the air diffusing from plastic household products has been studied under identical conditions. The array of 8 piezosensors is selected providing minimal impact of water vapor on the microbalance results; maximum sensitivity to one / several classes of organic compounds; identification of phenol / formaldehyde in the mixtures. A method of evaluation the level of emissions of phenol, formaldehyde, toluene, acetone from household plastic products is developed using the piezosensors array. It has been proposed the ranking samples nonfood polymers into groups according to the danger degree based on the total content of volatile organic compounds and the presence of phenol / formaldehyde. Accuracy of the phenol determination in polymers is verified by standard spectrophotometric method with 4-aminoantipyrine, it is shown the results of both methods satisfactorily converge. The proposed method can significantly reduce the economic and time costs on analysis and expand the analytical information about the content of other volatile substances in a single measurement.

Ключевые слова: анализ, безопасность, пластмассы, фенол, формальдегид, пьезосенсоры, «электронный нос»

Keywords: analysis, safety, plastics, phenol, formaldehyde, sensors, "electronic nose"

С развитием индустрии строительных материалов и технологий значительно увеличилась нагрузка на человека в закрытых (жилых, офисных) помещениях. В 70-х годах XX века ВОЗ впервые ввела термин «синдром больных зданий» (СБЗ), однако проблема загрязнения воздуха в закрытых помещениях, не связанная с антропогенной деятельностью человека, не теряет своей остроты до настоящего времени [1]. В пластиковых изделиях содержатся различные компоненты, при эмиссии оказывающие негативное воздействие на здоровье человека.

К наиболее опасным легколетучим компонентам полимерных изделий относятся, в частности, стирол, ксилол, фенол, винилхлорид, формальдегид [1, 2]. Производство фенолформальдегидных полимеров составляет около 95 % от общего числа феноло-альдегидных полимеров [3]. Серьезным недостатком изделий из них является их слабая светостойкость и запах, определяемые содержанием в них некоторого количества свободного фенола и формальдегида.

© Кучменко Т.А., Дроздова Е.В., Найдыш А.Ю., 2014

Кроме неприятного запаха, постоянная эмиссия фенола и формальдегида, относящихся соответственно ко II и I классам опасности, нарушают экологический климат в закрытом помещении, что является одной из основных причин развития заболеваний категории «синдрома больных зданий».

Стандартные методики определения уровня эмиссии мономеров из полимерных материалов, например, фенола и формальдегида согласно ГОСТ 11235-75 [4] и ГОСТ 16704-71 [5], включают многостадийную подготовку пробы, трудоемкие операции с использованием широкого набора реактивов и лабораторной посуды, приборов, часто длительны, имеют ограничения по уровню детектирования определяемых веществ [6, 7].

При рутинном анализе и, особенно, в режиме «на месте», во внелабораторных условиях, доминирующее значение приобретает количество и время проведения всех операций, поэтому актуальна разработка более простых, менее реактивовзатратных способов оценки уровня эмиссии загрязняющих веществ в воздух из бытовых изделий, которые могут стать источниками экологической опасности. Быстрая оценка уровня эмиссии мономеров из полимерных изделий возможна по составу равновесной газовой фазы (РГФ) над ними, а в помещении – вблизи поверхности.

Перспективным направлением детектирования легколетучих веществ и токсичных газов является применение анализаторов с методологией «электронный нос», в том числе на основе химических пьезосенсоров [8]. С этими приборами возможно установление интегрального (общее содержание легколетучих соединений) и дифференциального (отдельные группы соединений) состава легколетучей фракции пробы, по которому возможно оценить безопасность бытовых полимерных изделий и уровень очистки от мономеров на производстве.

Цель исследования – разработка нового способа экспрессного определения легколетучих веществ, диффундирующих из фенолформальдегидных пластмасс, с применением системы «пьезоэлектронный нос» на основе 8 пьезосенсоров.

Исследования проводили на анализаторе газов «МАГ-8» (Россия) [8]. В качестве веществ-маркеров уровня эмиссии свободных легколетучих соединений из фенолформальдегидных пластмасс и для подбора массива пьезосенсоров в «МАГ-8» применяли равновесные пары над гексаном, бензолом, толуолом, ацетоном, фено-

лом квалификации «ч.д.а» и формалином (источник формальдегида), отбираемые методом дискретной газовой экстракции ($t = 20 \pm 1^\circ \text{C}$).

По паровоздушным смесям веществ-маркеров выбирали покрытия, обеспечивающие селективность детектирования фенола, формальдегида, толуола, ацетона в смесях других соединений, надежность и воспроизводимость отклика наиболее чувствительных сенсоров при содержании фенола/формальдегида на уровне ПДК, рекомендованных гигиеническими нормативами (ГН 2.3.3 972-00).

Для подбора сорбционных покрытий пьезосенсоров выбраны хроматографические фазы, различные по природе, сорбционной активности по отношению к индивидуальным веществам и группам соединений: полиэтиленгликоль себацинат (ПЭГС), полидиэтиленгликоль сукцинат (ПДЭГСк), полиэтиленгликоль фталат (ПЭГФ), полифениловый эфир (ПФЭ), – фирмы «Alfa Aesar»; а также пчелиный клей (Пч.К.), пчелиный клей с хлоридом железа (III) (Пч.К. с FeCl_3), пчелиный воск (Пч.В.), триоктилфосфиноксид (ТОФО). Сорбенты наносили способом «статического испарения капли» из ацетоновых, толуольных растворов [8]. Масса пленок на электродах ПКР, обеспечивающая минимальную погрешность измерения, составляет 10 – 20 мкг [9].

В качестве аналитических сигналов массива пьезосенсоров при экспонировании в равновесной газовой фазе над пробами применяли «визуальные отпечатки» сигналов пьезосенсоров в двух вариантах: «визуальные отпечатки» максимумов – строятся по максимальным сигналам (ΔF_{max} , Гц) из матрицы откликов всех пьезосенсоров в массиве и кинетические «визуальные отпечатки» – строятся по отдельным откликам массива пьезосенсоров (ΔF_i , Гц) в отдельные моменты измерения. Также информативными являются хроночастотограммы сенсоров ($\Delta F_i = f(\tau, c)$), массовая чувствительность микровзвешивания (S_m , Гц·м³/мг) [10], время регенерации системы ($\tau_{\text{дес}}$, с), сорбционная емкость пленки a , коэффициент селективности $S_{\text{селект}}$, рассчитанный по относительному стандарту – толуолу, кинетический коэффициент сорбции γ , характеризующий особенности протекания сорбции веществ на выбранных покрытиях за время измерения и отражающий изменения скорости сорбционно-десорбционных процессов в выбранном интервале времени.

Идентификацию паров проводили по параметру эффективности сорбции паров индивидуальных соединений A_{ij} , который явля-

ется мерой относительной чувствительности двух пьезосенсоров к сорбату, рассчитанный по формуле [11]:

$$A_{ij}^{\max} = \Delta F_{\max,i} / \Delta F_{\max,j}, \quad (1)$$

где i, j – маркировка пьезосенсоров в массиве, связанная с природой модификатора на электродах.

Количественным параметром пьезокварцевого микровзвешивания массивом пьезосенсоров смеси паров является площадь «визуального отпечатка», $S_{в.о.}$, Гц·с, которая пропорциональна массе веществ, адсорбирующихся на всех пленках на время измерения. Этот параметр выбран в качестве основного критерия для ранжирования проб по опасности с учетом уровня эмиссии легколетучих компонентов.

В качестве объектов анализа для апробации нового способа оценки эмиссии токсичных легколетучих соединений выбраны образцы изделий из фенолформальдегидных непивцевых пластмасс бытового назначения.

Равновесную газовую фазу (РГФ) фиксированного объема 3 см³ над средними пробами пластмасс из герметичного пробоотборника отбирали индивидуальным шприцем и вкалывали в закрытую ячейку детектирования непосредственно в предэлектронную область 8-ми пьезосенсоров.

Подготовка пробы полимеров проводилась согласно ГОСТу, но вместо водного экстракта фенола получали равновесную газовую фазу в закрытом пробоотборнике над полимерной стружкой, которая обогащается всеми легколетучими соединениями, эмитирующими из нее при температуре 20±2 °С.

Правильность детектирования фенола в изделиях из фенолформальдегидных пластмасс проверяли по методике спектрофотометрического определения его в водном экстракте после реакции с 4-аминоантипирином (ГОСТ 11235-75 [4]).

В идентичных условиях изучена сорбция паров фенола, формальдегида, толуола, бензола, ацетона в тонкие пленки выбранных модификаторов. Пьезокварцевое микровзвешивание является прямым методом количественной оценки массы сорбата по величине максимального отклика пьезосенсоров $\Delta F_{\max}$, прямопропорционального массе сорбата согласно уравнению Заубрея.

Результаты микровзвешивания паров индивидуальных веществ позволяют обосновать выбор наиболее приемлемых для решения

поставленной задачи модификаторов электродов пьезосенсоров. Так, для снижения влияния паров воды на результаты микровзвешивания смеси паров органических соединений низких концентраций в качестве наиболее гидрофобных выбраны пленки прополиса, полифенилового эфира. Пьезосенсоры с пленками полифенилового эфира и Тритона X-100 детектируют пары толуола, фенола. Пленки полидиэтиленгликоль сукцината и триоктилфосфиноксида проявляют сродство к фенолу, однако, в присутствии других ароматических соединений результаты микровзвешивания завышены, вследствие аддитивной сорбции на них других веществ. Введение специального реагента на фенол (соли хлорида железа (III)) не позволило увеличить аналитический сигнал пьезосенсора в парах этого соединения. Пленки Пч.К., Пч.В. применены для селективного микровзвешивания ацетона и фенолов [12, 13]

В качестве покрытий для пьезокварцевых резонаторов выбраны сорбенты, проявляющие наибольшую чувствительность к фенолу, формальдегиду и минимальную – к воде (Пч.В., Пч.К., Пч.К. с FeCl₃, ПФЭ, ТОФО, ПЭГСб, ПЭГФ, ПДЭГС).

Для идентификации компонентов в смеси предложен параметр эффективности сорбции A_{ij} [11], который наиболее близок по сути к критерию селективности, зависит от природы сорбционной системы, способа формирования пленки, ее массы и собственных параметров ПКР (таблица 1).

Т а б л и ц а 1

Параметры эффективности сорбции ($A_{ij} \pm 0.2$) для веществ-маркеров и для РГФ над изделиями из фенолформальдегидных пластмасс

Вещества	A_{ij}			
	ПЭГСб/ ТОФО	Пч.К./ ПЭГСб	ПЭГСб/ ПФЭ	Пч.К. с FeCl ₃ / ТОФО
<i>Вещества-маркеры</i>				
Ацетон	2.9	0.3	0.9	4.3
Формальдегид	0.5	0.5	1.0	1.0
Бензол	2.0	0.4	0.5	2.0
Толуол	1.5	0.5	0.4	1.2
Фенол	0.4	0.1	2.0	0.2
Вода	2.0	0.3	1.0	2.5
<i>Анализируемые образцы</i>				
Образец 1	1.7	0.4	1.7	1.0
Образец 2	2.2	0.2	1.6	3.0

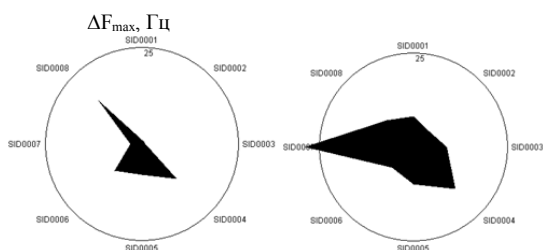
Ранее показано [11], что идентификационными могут быть параметры, которые принимают максимальные или минимальные значения для индивидуальных соединений из всей выборки возможных. В таблице 1 выделены значения параметров, которые могут относиться к идентификационным для выбранных тест-веществ и далее примененные при обработке данных для реальных образцов.

Для повышения информативности и удобства интерпретации вида выходных кривых пьезосенсоров, как исходной и наиболее полной аналитической информации «пьезоэлектронного носа», предложен и рассчитан кинетический коэффициент γ . Коэффициент γ характеризует кинетику сорбции веществ-маркеров на выбранных покрытиях и отражает особенности взаимодействий в системе сорбат-сорбент, который определяется энергией связей между молекулами «сорбат-сортив» (E_{s-sv}) и «сортив-сортив» (E_{sv-sv}) [10]. Предложено рассчитывать его как отношение сигналов пьезосенсора в начальный (через 5 с) и конечный (через 120 с) моменты измерения:

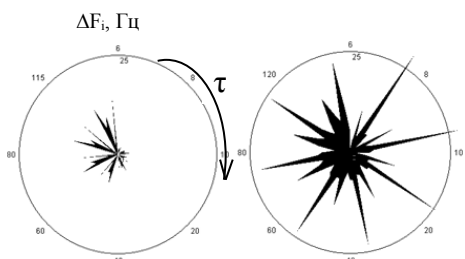
$$\gamma_{5/120} = \Delta F_5 / \Delta F_{120}, \quad (2)$$

где ΔF_5 и ΔF_{120} - изменение частоты колебаний пьезосенсора при сорбции вещества на 5 и 120 с соответственно, Гц.

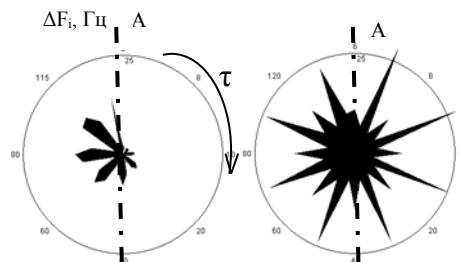
Установлено, что при сорбции паров фенола для наиболее информативных пьезосенсоров $\gamma_{5/120}$ меньше 0,5, что связано с накопительной сорбцией в пленку сорбента. Такая сорбция отражается в раскручивающейся форме геометрической фигуры сокращенного «визуального отпечатка», а для формальдегида и толуола $\gamma_{5/120}$ близка к 1 – симметричная форма фигуры сокращенного «визуального отпечатка» относительно оси А (рисунок 1в).



а) «Визуальные отпечатки» максимумов



б) Кинетические «визуальные отпечатки»



в) Сокращенные кинетические «визуальные отпечатки»

Фенол **Толуол**

Рисунок 1. «Визуальные отпечатки» сигналов пьезосенсоров в парах фенола и толуола

По результатам микровзвешивания нескольких смесей фенола с ацетоном и толуолом, содержащихся в различных концентрациях, оценили возможность идентификации фенола (таблица 2). В смеси с ацетоном возможно определение фенола по $\gamma_{5/120} = 0,5 \pm 0,1$ для полиэтиленгликоль себацата не более, чем при 100-кратном избытке ацетона. При этом определению фенола не мешает 2-кратный избыток толуола (таблица 2).

Т а б л и ц а 2

Кинетический коэффициент ($\gamma_{5/120} \pm 0,1$) для веществ-маркеров, их смесей и для РГФ над изделиями из фенолформальдегидных пластмасс ($n = 4$, $p = 0,95$)

Вещества и смеси	$\gamma_{5/120}$ для ПЭГСб
<i>Вещества-маркеры, анализируемые смеси</i>	
Формальдегид	1.0
Бензол	0.9
Толуол	0.8
Фенол	0.2
Гексан	0.9
Хлороформ	0.9
Ацетон	0.8
Смесь толуола с ацетоном (0.16:13.0 мг/м ³)	0.6
Смесь фенола с ацетоном (0.06:74.0 мг/м ³)	0.8
Смесь фенола с толуолом (0.07:0.16 мг/м ³)	0.3
Смесь фенола с ацетоном (0.12:13.0 мг/м ³)	0.4
Смесь фенола, ацетон, толуола (0.14:13.0:0.20 мг/м ³)	0.4
<i>Анализируемые образцы</i>	
Образец 1	0.6
Образец 2	1.3

Предположим, что совокупность всех данных позволит установить присутствие фенола и формальдегида в равновесной газовой

фазе над полимерными материалами. Правильность утверждения и возможность разработки нового способа оценки уровня эмиссии легколетучих веществ проверена на примере результатов микровзвешивания РГФ над образцами бытовых изделий из фенолформальдегидных пластмасс.

По результатам пьезокварцевого микровзвешивания РГФ над стружкой изделий из фенолформальдегидных пластмасс рассчитаны идентификационные параметры эффективности сорбции A_{ij} (таблица 1), кинетический коэффициент $\gamma_{5/120}$ (таблица 2) и оценен интервал совпадений (d) для этих параметров, равный 0,3.

Построены все виды «визуальных отпечатков» сигналов пьезосенсоров (рисунок 2). Также рассчитана площадь полного «визуального отпечатка», которая в наибольшей степени коррелирует с содержанием всех компонентов в равновесной газовой фазе над образцами изделий из фенолформальдегидных пластмасс, которые могут сорбироваться на выбранных пленках сорбентов.

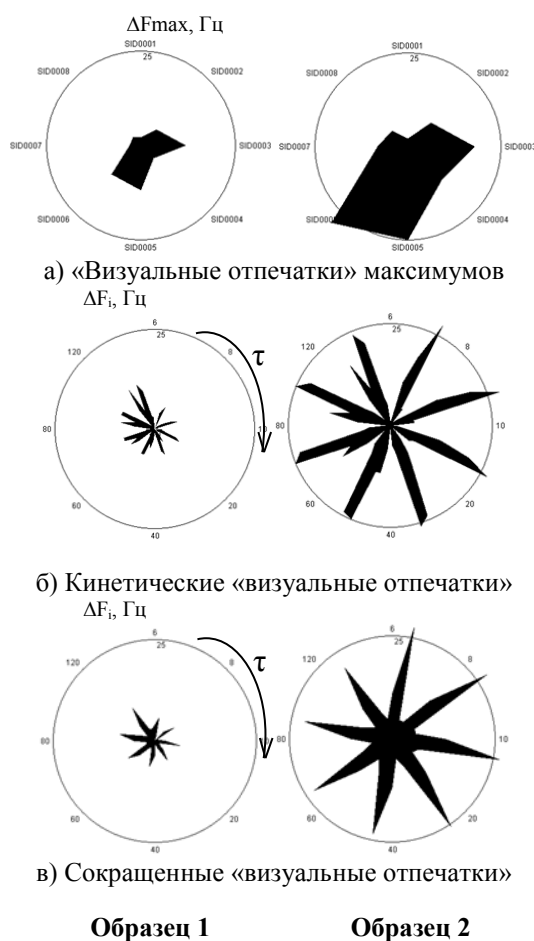


Рисунок 2. «Визуальные отпечатки» сигналов пьезосенсоров в РГФ над изделиями из фенолформальдегидных пластмасс

Полученную информацию сопоставляли с данными для индивидуальных паров фенола и формальдегида (рисунки 1, 2; таблицы 1, 2).

По значениям параметров A_{ij} установлено, что над образцом 1 в РГФ может содержаться фенол, ацетон, а над образцом 2 – фенол, гексан из выборки изученных тест-веществ. По кинетическому коэффициенту $\gamma_{5/120}$ вероятно присутствие в РГФ над образцом 1 – фенола, над образцом 2 – формальдегида. По форме сокращенных «визуальных отпечатков» в образце 1 детектируется хлороформ и фенол, а в образце 2 – толуол и бензол. Не исключается присутствие других легколетучих веществ из рассмотренной выборки.

Совокупность всех полученных данных позволяет сделать вывод о высокой вероятности присутствия в РГФ над образцом 1 паров фенола, хлороформа, ацетона, а в РГФ над образцом 2 – формальдегида, фенола, бензола и толуола.

Идентификация фенола в образце 2 по коэффициенту $\gamma_{5/120}$ затруднена из-за присутствия легколетучих органических растворителей (бензола, толуола), наличие которых в равновесной газовой фазе сильно влияет на кинетику сорбции веществ, а, следовательно, форму сокращенного «визуального отпечатка». Причем концентрация данных соединений в РГФ над образцом превышает концентрацию фенола в 500 раз ($\gamma_{5/120} > 0,5$). Так как наиболее распространенным сырьем для получения полимеров являются фенол и формальдегид [3] и в РГФ над образцом 2 по совокупности всех полученных данных присутствует формальдегид, то высоковоероятно присутствие в РГФ фенола.

По площади «визуального отпечатка», являющейся количественной мерой пьезокварцевого микровзвешивания, установлено, что из образца 2 выделяется легколетучих соединений в 4,5 раза больше, чем из образца 1.

Содержание фенола и формальдегида в пересчете на фенол определяли в обоих образцах методом градуировочного графика и рассчитывали по уравнению: $S_{в.о.} = 1959 \cdot C_{\phi} + 35$ ($R^2 = 0,99$). C_{ϕ} – концентрация фенола в газовой смеси, мг/м³.

Параллельно фенол в анализируемых изделиях из фенолформальдегидных пластмасс определен по стандартной спектрофотометрической методике с 4-аминоантипирином по градуировочному графику, измеряя оптическую плотность A водного экстракта ($A = 0,53 \cdot C_{\phi}$, C_{ϕ} – концентрация фенола в водном растворе, мг/дм³).

Результаты определения суммарного содержания фенола и формальдегида с применением массива пьезосенсоров и содержания фенола по стандартной методике с применением спектрофотометрии сопоставлены в таблице 3. Концентрацию фенола в изделиях из фенолформальдегидных полимеров сравнили с ПДК_{мп} для пищевых пластмасс (0,05 мг/м³, согласно ГН 2.3.3 972-00). Установлено превышение ПДК_{мп} фенола в первом образце в 2 раза, во втором – в 4,5 раза.

Т а б л и ц а 3

Сравнение результатов определения фенола в полимерах двумя методами

Метод № образца	Спектрометрия по реакции с 4-аминоантипирином		Пьезокварцевое микро-взвешивание массивом сенсоров	
	С _ф , мг/м ³	м _ф в воде, мг	S _{в.о.} , Гц·с	м _{ф.} , мг
Образец 1	0,11	0,0055	140	0,13
Образец 2	0,23	0,0115	620	0,54
Различие содержания	в 2,1 раза		в 4,5 раза	

На сегодняшний день отсутствуют гигиенические нормативы по содержанию фенола/формальдегида для непивцевых пластмасс, которые могут представлять серьезную опасность в качестве источников эмиссии их в воздух, поэтому предложено ранжирование образцов таких полимеров на группы

«неопасные», «умеренно опасные», «опасные», «чрезвычайно опасные» с учетом суммарного содержания легколетучих органических соединений и наличия фенола/формальдегида по результатам пьезокварцевого микро-взвешивания массивом пьезосенсоров их в РФ относительно ПДК фенола в пищевых пластмассах:

- до 2ПДК_{п.п.} – неопасные;
- от 2 до 4ПДК_{п.п.} – умеренно опасные;
- от 4 до 6 ПДК_{п.п.} – опасные;
- больше 6 ПДК_{п.п.} – чрезвычайно опасные.

Вывод о принадлежности полимера к какой-либо группе можно сделать по наиболее информативному аналитическому сигналу массива пьезосенсоров – площади «визуального отпечатка» (S_{в.о.}). 1-й образец (S_{в.о.} = 140 ± 10 Гц·с) относится к группе «умеренно опасные», 2-й образец (S_{в.о.} = 620 ± 20 Гц·с) – к группе «опасные».

Метод пьезокварцевого микро-взвешивания является более чувствительным методом, чем спектрофотометрия (таблица 3). Кроме того, с его помощью можно определить не только содержание фенола, но и остальных веществ, эмиссирующих из проб. Результаты фотометрического определения фенола в полимерах и пьезокварцевого микро-взвешивания РФ над ними коррелируют. Возможна быстрая оценка уровня эмиссии фенола, других паров легколетучих веществ из изделий на основе фенолформальдегидных смол и оценка их экологической опасности для бытовых помещений, человека с применением анализатора газов «МАГ-8» на основе массива пьезосенсоров.

ЛИТЕРАТУРА

1 Губернский Ю.Д., Рахманин Ю.А., Лещиков В.А. Экология жилой среды // Вестник АМН. 2003. №3. С. 9 - 17.

2 Семенова Л.А., Мачнев Е.В. Диагноз: синдром нездорового помещения // Петербургские врачебные ведомости. 1993. №3. С. 5 - 8.

3 Соколов Р.С. Химическая технология. В 2 кн. Кн 2. Металлургические процессы. Переработка химического топлива. Производство органических веществ и полимерных материалов. М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2000. 448 с.

4 ГОСТ 11235-75 Смолы фенолоформальдегидные. Методы определения свободного фенола. М.: Межгосударственный стандарт: ИПК изд-во стандартов, 1986. 11 с.

5 ГОСТ 16704-71. Смолы фенолформальдегидные. Методы определения свободного формальдегида. М.: Межгосударственный стандарт: ИПК изд-во стандартов, 2008. 4 с.

6 ГОСТ Р ИСО 16000-6-2007. Воздух замкнутых помещений. Часть 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Терах ТА с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПИД. М.: Национальный стандарт РФ: Стандартиформ, 2007. 29 с.

7 ГОСТ Р ИСО 16000-10-2009. Воздух замкнутых помещений. Часть 10. Определение выделения летучих органических соединений строительными и отделочными материалами Метод с использованием испытательной ячейки. М.: Национальный стандарт РФ: Стандартиформ, 2010. 20с.

8 Кучменко Т.А. Инновационные решения в аналитическом контроле. Воронеж: ВГТА, ООО «СенТех», 2009. 252 с.

9 Korenman Ya.I., Belskih N.V., Kuchmenko T.A., Rajakovic L.V. et al. The influence of water on quartz resonator effectivity and the estimation of adsorption properties of modifiers for Phenol and o-cresol determination in aqueous media // Chemical Industry. 1996. vol.7, no. 6. pp. 244-247.

10 Кучменко Т.А., Мишина А.А. (Шуба) Особенности сорбции паров аммиака на тонких пленках кислотно-основных индикаторов // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66. № 8. С. 816-823.

11 Кучменко Т.А., Шуба А.А., Бельских Н.В. Пример решения идентификационных задач в методе пьезокварцевого микровзвешивания смесей некоторых органических соединений Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 2. С. 151 -161.

12 Кучменко Т.А., Коренман Я.И., Кочетова Ж.Ю. Изучение сорбции ацетона и фенола на природных покрытиях-активаторах пьезокварцевых резонаторов // Журнал аналитической химии. 2001. Т. 56. № 11. С. 1126-1131.

13 Кучменко Т.А., Коренман Я.И., Туникова С.А. Детектирование фенола в воздухе с применением модифицированных пьезоэлектрических кварцевых сенсоров // Журнал аналитической химии. 1997. Т.52. № 7. С. 763-766.

REFERENCES

1 Gubernskii Iu.D., Rakhmanin Iu.A., Leshchikov V.A. The ecology of living environment. *Vestnik AMN*. [Bulletin of AMN], 2003, no. 3, pp. 9-17. (In Russ.).

2 Semenova L.A., Machnev E.V. Diagnosis is syndrome of illness building. *Peterburgskie vrachebnye vedomosti*. [The Petersburg's doctoral statements], 1993, no. 3, pp. 5-8 (In Russ.).

3 Sokolov R.S. Khimicheskaya tekhnologiya. Kn. 2: Metallurgicheskie protsesy. Pererabotka khimicheskogo topliva. Proizvodstvo organicheskikh veshchestv i polimernykh materialov [Chemical technology. Vol. 2: Metallurgical processes. Treatment of chemical fuel. Production of organic substances and polymer materials]. Moscow: Gumanit. izd. tsenter VLADOS, 2000, 448 p. (In Russ.).

4 GOST 11235-75 Phenol-phormaldegidnye smoly. Metody opredeleniya svobodnogo phenol. [Phenol formaldehyde resins. The methods of free phenols determination]. Moscow, Standartinform Publ., 1986. 11 p. (In Russ.).

5 GOST 16704-71. Phenol-phormaldegidnye smoly. Metody opredeleniya svobodnogo phormaldegida. [Phenol formaldehyde resins. The methods of free formaldehyde determination]. Moscow, Standartinform Publ., 2008. 4 p. (In Russ.).

6 GOST R ISO 16000-6-2007. Vozdukh zamknutykh pomeshchenii. Chast' 6. Opredelenie letuchikh organicheskikh soedinenii v vozdukh zamknutykh pomeshchenii i ispytatel'noi kamery putem aktivnogo otbora prob na sorbent Tenax TA s posleduiushchei termicheskoi desorptsiei i gazokhromatograficheskim analizom s ispol'zovaniem MSD/PID. [Indoor air - Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on TenaxTA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID (IDT)]. Moscow. Standartinform Publ., 2007. 29 p. (In Russ.).

7 GOST R ISO 16000-10-2009. Vozdukh zamknutykh pomeshchenii. Chast' 10. Opredelenie vydeleniya letuchikh organicheskikh soedinenii stroitel'nymi i odelochnymi materialami. Metod s ispol'zovaniem ispytatel'noy iacheiki. [Indoor air. Part 10. Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing. Emission test cell method]. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 20 p. (In Russ.).

8 Kuchmenko T.A. Innovatsionnyye resheniya v analiticheskom kontrole [Innovative solutions in analytical control]. Voronezh: VGTA, ООО «SenTekh», 2009. 252 p. (In Russ.).

9 Korenman Ia.I., Belskih N.V., Kuchmenko T.A., Rajakovic L.V. et al. The influence of water on quartz resonator effectivity and the estimation of adsorption properties of modifiers for Phenol and o-cresol determination in aqueous media. Chemical Industry. 1996. vol. 7, no. 6, pp. 244-247.

10 Kuchmenko T.A., Mishina A.A. Sorption specifics of volatile amines on thin films of acid-base indicators. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. [J. of anal. chem], 2011, vol. 66, no. 8, pp. 816-823 (In Russ.).

11 Kuchmenko T.A., Shuba A.A., Bel'skikh N.V. The identification parameters of organic substances in multisensors piezoquartz microbalance. *Analitika i kontrol'*. [Analytics and control], 2012, vol. 16, no. 2, pp. 151-161 (In Russ.).

12 Kuchmenko T.A., Korenman Ia.I., Kочетова Ж.Ю. Study of the sorption of acetone and phenol by natural coating-activator piezoelectric resonators. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. [J. of anal. chem], 2001, vol. 56, no 11, pp. 1126-1131 (In Russ.).

13 Kuchmenko T.A., Korenman Ia.I., Tunikova S.A. Detection phenol in the air using modified piezoelectric quartz sensors. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. [J. of anal. chem], 1997, vol. 52, no 7, pp 763-766 (In Russ.).