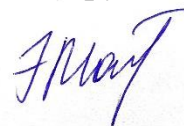


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский университет науки и технологий»

На правах рукописи



Максютова Эльза Ильдусовна

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ПОВЕДЕНИЯ СЕНСОРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ГРАФИТОВОГО, УГОЛЬНО-ПАСТОВОГО И
ПОЛИАНИЛИНОВОГО ЭЛЕКТРОДОВ В УСЛОВИЯХ ИХ
НЕПРЕРЫВНОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Сидельников А.В.

Уфа – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1. Некоторые аспекты развития вольтамперометрических мультисенсорных систем.....	13
1.2. Измерение электрохимического шума.....	18
1.3. Основные понятия анализа временных рядов.....	22
1.4. Фрактальные временные ряды.....	24
1.5. Фрактальная размерность.....	28
1.6. Фракталы и кластеры.....	32
1.7. Параметризация временных рядов.....	37
1.8. Разведывательные методы анализа вольтамперометрического поведения сенсорных систем: МГК и ПЛС.....	39
1.9. Полианилин: свойства и применение.....	44
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	52
2.1. Химические реагенты, оборудование и программное обеспечение.....	52
2.2. Приготовление растворов фонового электролита и растворов анализируемых веществ.....	53
2.3. Приготовление угольно-пастовых электродов.....	54
2.4. Методика вольтамперометрических измерений для анализа временных рядов различных электродов.....	54
2.5. Методика измерений для количественного электрохимического мониторинга фонового электролита.....	55
2.6. Методика измерений для определения латентной концентрационной зависимости с использованием добавок триптофана.....	55
2.7. Методика измерений с использованием темпоральной мультисенсорной системы.....	57
2.8. Методика измерения для исследовании поведения масла в рамках перколяционной модели с угольно-пастовым электродом.....	58

2.9. Методика измерений при исследовании индикаторной реакции.....	59
ГЛАВА 3. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТЕМПОРАЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ.....	60
3.1.1. МГК-анализ модельных вольтамперных временных рядов, полученных в условиях равномерного распределения мгновенных значений токов во времени.....	64
3.1.2. МГК-анализ вольтамперометрического поведения фона на различных твердых электродах.....	68
3.1.3. Вводные замечания к многомерным способам количественного описания вольтамперометрического поведения электрохимических систем: особенности интерпретации вольтамперных временных рядов методами хемометрики.....	82
3.2. Применение дискретных геометрических инвариантов для количественного электрохимического мониторинга фона.....	88
3.3. Обнаружение добавок с помощью дискретных геометрических инвариантов.....	95
ГЛАВА 4. ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО УПЭ НА ПРИМЕРЕ ОЛИВКОВОГО МАСЛА.....	109
4.1 Описание электрохимических данных сложных жидкостей в рамках перколяционной модели.....	109
ГЛАВА 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕМПОРАЛЬНЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	125
5.1. Процесс электрохимической модификации электрода полианилином в рамках перколяционной модели.....	125
5.2. Новый подход к определению термодинамических характеристик самомодифицирования пленочных электродов с участием анилина, о-толуидина, о-анизидина.....	138
ВЫВОДЫ.....	150
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	152

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. В последние десятилетия интенсивно внедряются цифровые технологии в экономику, промышленность и другие сферы человеческой деятельности. Стремление человечества к созданию интеллектуальных помощников привело к появлению систем, способных взаимодействовать с окружающими объектами посредством сенсоров. К ним относятся мультисенсорные системы типа «электронный глаз», «электронное ухо», «электронный нос», «электронный язык», разработка которых ставит перед учеными новые химические и математические задачи.

Практический опыт в использовании мультисенсорных систем для многокомпонентного анализа указывает на общую тенденцию к «старению» сенсорного слоя и формированию эффекта «памяти» в результате многократного функционирования сенсоров. Такое поведение во времени особенно характерно для электрохимических мультисенсорных систем типа «электронный язык», в частности, основанных на методе вольтамперометрии. Особенность функционирования вольтамперометрических мультисенсорных систем состоит в многократном контакте электродов с исследуемыми объектами различной химической природы в неравновесных условиях протекания электрического тока через границу раздела фаз электрод/раствор.

Следует отметить, что для вольтамперометрических мультисенсорных систем актуальной остается возникающая проблема, связанная с числом измерений отклика сенсора. Последние проводятся в условиях протекающего тока различной интенсивности. Отсюда возникают требования к непрерывному функционированию электрохимической системы, к совершенствованию способов обработки сигналов отклика, использованию новых способов модифицирования сенсорных слоев, сочетанию этих подходов в рамках задач хеометрики. В условиях многократного функционирования сенсоров неизбежный дрейф токов и потенциалов во времени приводит к непредсказуемому поведению электрохимической системы и ухудшает показатели точности определения физико-химических

параметров, функционально связанных с природой и концентрацией исследуемых компонентов.

Особый интерес представляют случаи с образцами с компонентами органической природы, не обладающими электрохимической активностью или, если и присутствуют, то в следовых количествах. Например, для определения ультрамикроколичеств элементов в инверсионной вольтамперометрии сначала проводится накопление электроактивного вещества на поверхности электрода. Однако экспериментальные данные часто «зашумлены», и извлечь полезную химическую информацию с использованием классических приемов обработки сигналов затруднительно. Решение этой проблемы актуально при исследовании реакций и процессов с участием неэлектроактивных веществ (органических технических жидкостей, пищевых масел, лекарственных средств, сточных и природных вод и т.п.).

Одним из способов решения проблемы количественной оценки «шума» является многократное проведение электрохимических измерений с набором сенсоров. Преимущество такого подхода состоит в накоплении/усилении мало интенсивных сигналов. Временная протяженность измерения отклика в этом подходе позволяет проводить его дискретно с той точностью, которую обеспечивает аппаратура (импедансометры и потенциостаты/гальваностаты позволяют регистрировать нано-, пикотоки).

В практику физико-химических исследований в последние десятилетия активно вовлекаются передовые методы обработки массива данных: фрактальный анализ, искусственные нейронные сети, теория перколяции и др. С целью количественного описания скрытых закономерностей в массиве физико-химических параметров наибольшую теоретическую и практическую значимость получили фрактальные подходы, так как они позволяют, в отличие от искусственных нейронных сетей, в явном виде получить фрактальные характеристики исследуемого процесса.

С начала 70-х годов фрактальная размерность рассматривалась с геометрической точки зрения как фактор, влияющий на термодинамику и

кинетику процессов в гетерогенных системах, но не рассматривалась как фрактальная размерность потока энергии в системе.

Для термодинамического анализа электрохимических реакций и процессов в вольтамперометрии расчет кажущейся энтальпии проводили по токам пиков окисления/восстановления электроактивного вещества на вольтамперограммах. Однако такой подход не позволяет рассчитать термодинамические параметры для электрохимических реакций и процессов, в которых отчетливые пики окисления/восстановления электроактивного вещества отсутствуют, например, когда электроактивное вещество находится в растворе в малых концентрациях или не обладает электрохимической активностью.

Высокочувствительные электрохимические методы исследования являются удобным инструментом для экспрессного формирования больших данных, которые представляют собой вольтамперные временные ряды (темпоральные базы данных – ТБД). Современные варианты вольтамперометрии не ограничиваются только электрохимической активностью компонентов. С помощью хемометрических подходов и косвенных методов регистрации сигналов возможно исследование электрохимических процессов, в том числе и с участием неактивных на электроде.

Таким образом, проблема исследования определяется недостаточной изученностью вольтамперометрического поведения мультисенсорных систем, дающим отклик одновременно как к электроактивным, так и неэлектроактивным компонентам. Фундаментальная проблема – кинетический и термодинамический анализ реакций и процессов на границе раздела фаз электрод/раствор с участием следовых количеств химических компонентов и его количественное описание для микро- и нано-объектов.

Степень разработанности темы. Созданию вольтамперометрических мультисенсорных систем типа «электронный язык» посвящены работы Сидельникова А.В., Зильберг Р.А., Бикмеева Д.М. Труды этих авторов

содержат исследования по вольтамперометрическому поведению электроактивных веществ с четким пиком окисления/восстановления. Физико-химические параметры, как правило, рассчитывались по токам пиков на вольтамперограммах. Для случаев, когда анализируемое вещество присутствует в следовых количествах или является неэлектроактивным, таких исследований не проводилось.

Соответствие паспорту научной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности 1.4.4. Физическая химия. Область исследования: определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях (п.3); химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах (п.6); создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства (п.10).

Цель исследования – изучение физико-химических свойств электрохимических систем в условиях вольтамперометрического анализа следовых концентраций органических соединений, содержащих химические связи с разной полярностью.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Изучение влияния природы, модификаций электродов/сенсоров на физико-химические свойства электрохимических систем.
2. Изучение влияния природы анализируемого соединения на величину предела обнаружения.

3. Количественное описание фрактальной структуры электроактивных центров поверхности электродов/сенсоров при протекании электрического тока в условиях многократного функционирования сенсорных систем.

4. Определение активационных параметров гетерогенных окислительно-восстановительных реакций в электрохимических системах с использованием модифицированного метода – проекции на латентные структуры.

Объекты исследования – электрохимические системы на основе:

1) макрообъектов – углеродсодержащие электроды (графитовый, угольный пастовый, пленочный ПАНИ электроды);

2) микрообъектов – фоновые растворы электроактивных и неэлектроактивных компонентов (БАВ, органические масла, электроактивные мономеры в следовых количествах, с молярной концентрацией на уровне предела обнаружения вольтамперометрии).

Предмет исследования – вольтамперометрическое поведение электрохимических систем в условиях непрерывного формирования вольтамперных временных рядов следовых количеств химических компонентов.

Научная новизна исследования

Впервые обнаружена и количественно описана временная структура вольтамперометрического поведения мультисенсорных систем на основе твердых плоских, трубчатых и угольно-пастовых электродов в рамках фрактального подхода.

Впервые определены и количественно описаны фрактальные физико-химические характеристики электрохимических систем, установлена их взаимосвязь с природой электродов, объемной концентрацией химических компонентов и качественным составом исследуемых жидкостей.

Выявлены термодинамические факторы перекрестной чувствительности пленочных электродов на основе индикаторной реакции электрополимеризации анилина и его аналогов в присутствии БАВ.

Научная и практическая значимость исследования

Предложен подход к определению физико-химических характеристик электрохимических реакций и процессов с использованием вольтамперных временных рядов неэлектроактивных веществ и следовых количеств деполяризаторов.

Изучена фрактальная природа электрохимических процессов, обусловленная образованием перколяционных каналов – активных центров, участвующих в переносе заряженных частиц.

Усовершенствованы подходы к распознаванию неэлектроактивных веществ с использованием вольтамперометрических мультисенсорных систем.

Разработана методика вольтамперометрического распознавания неэлектроактивных компонентов на примере связующего УПЭ.

На основе физико-химических характеристик электродных процессов представлена методика для вольтамперометрического определения следовых количеств электроактивных компонентов на примере триптофана на платиновом и графитовом электродах.

Предложены методика вольтамперометрического распознавания витаминов группы В и подход к термодинамическому анализу на основе индикаторной реакции электрополимеризации анилина и его аналогов в присутствии БАВ.

Методология и методы исследований. Методология исследований заключалась в изучении вольтамперометрического поведения темпоральных мультисенсорных систем на основе твердых плоских, трубчатых, угольно-пастовых и пленочных электродов. При проведении экспериментов использовались: вольтамперометрия, импедансная спектроскопия. Для обработки данных применялись: метод главных компонент, проекция на латентные структуры, метод дискретных геометрических инвариантов (ДГИ), анализ временных рядов и фрактальный подход.

На защиту выносятся результаты и выводы по исследованию вольтамперометрического поведения мультисенсорных систем на основе угольно-пастовых, трубчатых и пленочных электродов в условиях их темпорального (протяженного во времени) функционирования на примере таких объектов, как триптофан, органическое масло – связующее УПЭ, витамины группы В и электроактивные маркеры (анилин и его аналоги):

1) МГК-модели пространственно-временных структур вольтамперометрического поведения стеклоуглеродного, платинового и золотого электродов.

2) Результаты исследования физико-химических характеристик платинового и графитового электродов и их взаимосвязь с природой электрода и концентрацией следовых количеств деполяризатора.

3) Фрактальные характеристики вольтамперометрического поведения УПЭ с неэлектроактивным модификатором и его перколяционная модель.

4) Темпоральный подход к извлечению физико-химических параметров реакций и процессов с использованием электроактивных маркеров – анилина и его производных.

5) Результаты термодинамического анализа индикаторного процесса электрополимеризации анилина в присутствии витаминов группы В с использованием проекции на латентные структуры.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов исследования подтверждается многочисленными экспериментальными данными, полученными с использованием современных физико-химических методов анализа.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях таких, как Третий съезд аналитиков России (Москва, 2017), республиканская научно-практическая конференция «История, настоящее и будущее химической промышленности республики Башкортостан» (Стерлитамак, 2017), The

Eleventh Winter Symposium on Chemometrics «Modern Methods of Data Analysis» (Санкт-Петербург, 2018), XXI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2018), I Міжнародна (IX Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2018), III Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2018), XIII Всероссийская научная интернет-конференция «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 2019), V Международная заочная научно-практическая конференция аспирантов, магистрантов и студентов «Современные технологии: актуальные вопросы, достижения и тенденции развития» (Стерлитамак–Актобе, 2019), The Twelfth Winter Symposium on Chemometrics «Modern Methods of Data Analysis» (Саратов, 2020), XXII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2020), V Всероссийская (заочная) молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2020), XIII Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники – 2020» (Уфа, 2020), XIV Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники – 2021» (Уфа, 2021).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: проекты № 19-33-90191 и № 17-43-020232 р_а.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 22 работах, в том числе 10 статей: из них 3 в рецензируемых научных журналах, рекомендованных перечнем ВАК РФ при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, 7 включены в базу данных Web of Science; 12 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад автора. Автор участвовал во всех стадиях научно-исследовательского процесса: от постановки задачи до проведения экспериментальных работ и подготовки публикаций. Все выводы основаны на данных, полученных автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 180 страницах, включает 6 таблиц и 74 рисунка. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав результатов и обсуждений, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 246 наименований литературы.

Благодарность. Автор выражает благодарность д.ф.-м.н., профессору Нигматуллину Р.Р. (КНИТУ–КАИ им. А.Н. Туполева) и д.х.н., профессору Будникову Г.К. (КФУ) за ценные советы и указания при выполнении научных исследований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Некоторые аспекты развития вольтамперометрических мультисенсорных систем

Мультисенсорные системы (МСС) являются относительно новыми аналитическими устройствами для получения многопараметрической информации об объектах, с которыми они вступают во взаимодействие. В зависимости от природы объекта и аналитических задач разрабатывают МСС для распознавания изображений, отпечатков пальцев, лиц, голоса, речи, вкуса, запаха, идентификации химических соединений, и других схожих задач.

Можно выделить МСС, предназначенные для получения информации: 1) о физических и 2) химических параметрах исследуемого объекта. Ко второму типу МСС относятся системы типа «электронный язык», «электронный нос» и их гибридные аналоги. Объектами исследования вольтамперометрических МСС (ВА МСС) являются вещества, находящиеся на поверхности электрода в контакте с жидкостью или растворенные в ней.

Впервые ВА МСС предложили в 90-х годах прошлого века как системы типа «электронный язык» для распознавания многокомпонентных жидкостей и одновременного определения нескольких компонентов при их совместном присутствии [1]. Показано, что сочетание электродов в едином блоке и их одновременное функционирование с последующей обработкой многопараметрической информации – массива откликов (токов), позволяет получить качественно новую информацию об исследуемых жидкостях без проведения подробного количественного анализа. С использованием аппарата хеометрики такие системы обучают распознавать вкус, выявлять фальсификаты, оценивать загрязнённость вод и т.п. [2–5]

Созданию и развитию ВА МСС предшествует физико-химическое исследование процессов, протекающих в растворе и на границе раздела фаз. Для ВА МСС одним из важных этапов их создания является исследование вольтамперометрического поведения сенсоров и растворенных в фоновом

растворе химических компонентов, непосредственно участвующих в электрохимической реакции на поверхности электрода. В результате наложения потенциала на электрод, в электрохимической системе протекают различные по природе токи: миграционный, фарадеевский, емкостной и др., которые формируют вид вольтамперограммы (ВАГ). В классическом вольтамперометрическом анализе расшифровка вольтамперограмм включает поиск пиков окисления/восстановления деполяризаторов, количественную оценку тока и потенциала пиков. Вольтамперометрическое поведение характеризуется зависимостями данных сигналов от pH раствора, температуры, химического состава электрода, фонового электролита, скорости развертки потенциалов, концентрации компонентов, формы развертки потенциалов и др.

Такие подходы к физико-химическому исследованию вольтамперометрического поведения единичных сенсоров используют и при разработке мультисенсорных систем типа «электронный язык». Однако для МСС имеется ряд дополнений. Они связаны с особенностями получения и математической обработки вольтамперограмм с использованием принципов хемометрики. В качестве исходных данных используются не токи и потенциалы пиков, а весь массив вольтамперометрических кривых, который преобразуют в новый формат представлений: каждая вольтамперограмма – это точка исследуемого образца в пространстве данных или в пространстве измерений.

Одним из распространенных методов преобразования массива ВАГ является метод главных компонент (МГК) [6–8]. Важно отметить, что в результате МГК-обработки вклад каждого вида электрического тока в структуру исходного массива ВАГ сохраняется и влияет на положение точек-образцов в новом пространстве. Такой подход позволяет вскрыть латентные переменные в массиве исходных данных и извлекать новую информацию о вольтамперометрическом поведении компонентов мультисенсорной системы.

Следует отметить, что развитие ВА МСС до настоящего времени, в основном, идет в направлении совершенствования способов модифицирования единичных сенсоров, состава сенсорного слоя, структуры батареи сенсоров, конструкции электрохимических ячеек. Как следует из работ [9–13], исследование вольтамперометрического поведения ограничивается использованием классических методов физической химии, а методы хеометрики применяются в качестве инструмента для решения аналитических задач: одновременное определение нескольких компонентов при совместном присутствии, распознавание растворов, идентификация химических соединений и т.п.

Анализируя современное состояние вольтамперометрических МСС можно сформировать следующую иерархическую структуру по характеру и объему многомерных данных:

- 1) МСС – батареи амперометрических сенсоров [14, 15];
- 2) хроноамперометрический сенсор [16];
- 3) вольтамперометрический сенсор [17, 18];
- 4) МСС – батареи вольтамперометрических сенсоров [19, 20].

Новые подходы к конструированию МСС позволяют анализировать различные по природе жидкости как органической, так и неорганической природы в широком диапазоне концентрации химических компонентов.

Современная тенденция развития МСС направлена на создание датчиков контроля микрокомпонентов в составе сложных жидкостей, распознаванию непараметрических свойств (вкуса, запаха) и др. Основными проблемами при этом является: недостаточная чувствительность и специфичность распознавания объектов, отличающихся между собой на наноуровне как по химическому строению (например, распознавание энантиомеров), так и по концентрации (например, распознавание суперэкоксикантов, вирусов в составе многокомпонентного сырья).

Важно подчеркнуть, что востребованность в МСС возникла в результате спроса на экспрессные датчики, позволяющие заменить сложные

дорогостоящие аналитические приборы и проводить on-line анализ и исследования в полевых условиях.

На наш взгляд, мультисенсорный подход для решения данных задач с использованием МСС имеет сходство со многими хроматографическими и спектральными подходами к повышению чувствительности и селективности. Например, в основе хроматографического разделения веществ – многократные процессы сорбции/десорбции компонентов при их движении в колонке в течение продолжительного времени. Время, как один из факторов разделения компонентов играет принципиальную роль в этом методе. Простейшим примером повышения чувствительности за счет протяженного во времени процесса является ночная фотосъемка при длительной выдержке. В инверсионной вольтамперометрии временной фактор также является необходимым условием повышения чувствительности и селективности метода.

По аналогии со многими научными методами из смежных областей подходы к исследованию процессов во временной протяженности называют темпоральными. Поиск научной литературы с ключевым словом темпоральность/темпоральный показал ограниченное количество работ по химической тематике. В области химической сенсорики темпоральным обозначают разного рода сдвиги во времени физико-химических параметров электродов в результате многократного функционирования [21–23]. Эту общую проблему сенсорных систем обозначили и для вольтамперометрических «электронных языков» с самого начала исследования их вольтамперометрического поведения.

Темпоральный сдвиг – результат многочисленных необратимых процессов, протекающих в вольтамперометрической системе при многократном наложении потенциалов.

Известные приемы математической компенсации сдвига в условиях функционирования батареи вольтамперометрических сенсоров не дают стабильных характеристик всей мультисенсорной системы. В связи с этим

темпоральный сдвиг, обусловленный быстрым «старением» вольтамперометрических сенсоров, ограничивает чувствительность и специфичность вольтамперометрических мультисенсорных систем. В отличие от потенциометрических «электронных языков» ВА МСС не имеют широкого распространения в качестве универсальных коммерческих «электронных языков».

К настоящему времени в научной литературе практически отсутствуют систематические сведения о вольтамперометрическом поведении мультисенсорных систем, функционирующих продолжительное время (100–1000 циклов). Как отмечено выше, контролируемая временная протяженность процессов (темпоральность) при определенных условиях является дополнительным фактором получения химической информации. При кратковременном функционировании системы ею пренебрегают, принимая за шум. В следующих параграфах литературного обзора раскрываются подходы к исследованию «шума», который при достаточном объеме данных определяется как полезная аналитическая информация.

В контексте данной главы следует подытожить: вольтамперометрические мультисенсорные системы, как любая динамическая система, под воздействием внешних факторов изменяется в результате изменения физико-химических параметров (меняется электродная поверхность, вклад емкостных, фарадеевских, миграционных токов и др.). В условиях многократного функционирования, когда электроды глубоко и необратимо «стареют», мультисенсорная система изменяет свою структуру, а характеристики чувствительности/специфичности – эволюционируют, массив вольтамперограмм, накопленный в формате вольтамперных временных рядов, может содержать информацию об истории изменений системы во времени – о ее темпоральности. В таких условиях функционирования МСС с обязательным накоплением временной базы данных мультисенсорная система получает дополнительное определение – «темпоральная МСС».

1.2. Измерение электрохимического шума

До 1970-х годов электрохимический шум (ЭШ) считался источником ошибок, которые ставили под угрозу электрохимические измерения, а не богатым источником информации. Например, колебания потенциала или тока от корродирующего электрода являются хорошо известным и легко наблюдаемым явлением. Использование измерения электрохимического потенциального шума в качестве инструмента исследования коррозии неуклонно расширяется со времени публикации Иверсона в 1968 [24]. Примерно в то же время Тьягай исследовал ЭШ в электрохимической инженерии [25, 26]. Первоначально работы были посвящены изучению колебаний электрохимического потенциала [27–30]; впоследствии также начались изучения колебаний тока [31–33]. Изначально интересовало только исследование отдельных переходных процессов, особенно связанных с метастабильной точечной коррозией [34]. Позже было признано, что комбинация электрохимического потенциального и токового шумов является более мощным инструментом, чем отдельные измерения. Также изучались метод сопротивления электрохимическому шуму и импеданс электрохимического шума [35].

Шум электрохимического потенциала измеряется как флуктуация потенциала рабочего электрода относительно электрода сравнения или как флуктуация разности потенциалов между двумя номинально идентичными рабочими электродами. Измерение достаточно простое, однако стоит избегать ряда проблем, таких как шум прибора и посторонний шум, алиасинг и квантование [36].

Шум электрохимического тока обычно измеряется как ток гальванической связи между двумя номинально идентичными рабочими электродами, при этом ток измеряется с помощью амперметра с нулевым сопротивлением, чтобы гарантировать, что оба электрода имеют одинаковый электродный потенциал. Также шум тока можно измерять как флуктуации напряжения на резисторе, так как в этом случае меньше помехи от

электродной схемы [37]. Шум электрохимического тока также может быть измерен как ток на одном рабочем электроде, который удерживается при фиксированном потенциале.

Если шум тока контролируется как ток между двумя номинально идентичными электродами, то потенциальный шум пары рабочих электродов может быть измерен относительно электрода сравнения или третьего рабочего электрода. Это достаточно стандартный метод измерения ЭШ. Он имеет преимущество в том, что измеряется ток и потенциальный шум по существу одновременно, и оба измерения относятся к одной и той же паре рабочих электродов.

Получив данные о потенциальном и / или токовом шуме, можно использовать множество методов для анализа данных. Методы анализа можно разделить на те, которые обрабатывают набор значений потенциала или тока без учета их положения в последовательности измерений, и методы, которые учитывают последовательность измерений.

Дрейф может быть определен как изменение среднего потенциала или тока, деленное на время. Это определение очень похоже на определение для ЭХ, и существуют нерешенные фундаментальные вопросы о том, когда это дрейф, а когда – шум. Другая проблема с дрейфом состоит в том, что его существование подразумевает, что сигнал является нестационарным, и, следовательно, практически все стандартные процедуры анализа становятся недействительными. Если дрейф состоит из линейного изменения среднего значения, деленного на время, его можно удалить, просто вычтя линию линейной регрессии из данных, общий метод обработки дрейфа [38, 39].

Многие методы анализа данных были разработаны в контексте электронных устройств, где шум определяет важные технические характеристики. Однако теоретический анализ применим к широкому спектру физических явлений и применим к ЭШ.

В научной литературе описано несколько процессов, генерирующих шум [38]:

– тепловой шум – возникает в результате термически активированного движения носителей заряда;

– дробовой шум – возникает из-за того, что заряд квантуется, и, следовательно, количество носителей заряда, проходящих через данную точку, будет случайной величиной;

– фликкер-шум ($1 / f$) – происхождение этого шума несколько менее ясно, чем тепловой или дробовой шум, но он широко наблюдается в ряде физических систем.

Как говорилось ранее, измерения электрохимического шума активно используют в качестве инструмента исследования коррозии. Линейное поляризационное сопротивление и электрохимическая импедансная спектроскопия являются хорошо зарекомендовавшими себя инструментами измерения коррозии и являются логическими стандартами для измерения ЭШ как метода измерения общей коррозии [38, 40].

В работе [41] авторы подтвердили, что частотные графики данных измерений ЭШ аналогичны данным электрохимической импедансной спектроскопии, и можно получить хорошее согласие между данными при нулевом пределе частоты.

Измерение ЭШ активно используют в современном мониторинге коррозии и при испытаниях материалов в промышленных условиях. В работе [42] использовал систему мониторинга на основе измерения ЭШ, чтобы гарантировать эффективность ингибиторов коррозии, используемые для защиты этих резервуаров. Работы [43–47] посвящены использованию измерения ЭШ для онлайн-мониторинга в нефтегазовой промышленности, а также для оценки материалов конструкции в условиях испытаний, соответствующих реальной рабочей среде предприятия.

Описывается также использование измерения ЭШ в мультитехническом подходе (измерение ЭШ, потенциала разомкнутой цепи и амметрия с нулевым сопротивлением). На основании данных, собранных с помощью мультитехнического подхода, несколько параметров измерений ЭШ

отслеживались в зависимости от времени (например, стандартное отклонение, средний ток связи, устойчивость к шуму, степень локализации и функция точечной коррозии) и были связаны с тонкими различиями в составе и микроструктуре сплавов на основе никеля, а также моделируемой технологической среды.

Целью многих работ [48–50] по изучению ЭШ является выяснение механизма точечной коррозии через чувствительность техники измерения ЭШ. В работе [48] проводили измерение ЭШ потенциала и тока гальваностатическим и потенциостатическим методами, соответственно, чтобы исследовать переход от метастабильной к стабильной точечной коррозии.

Измерение ЭШ дает перспективу обнаружения локальной коррозии. Шум вызывается флуктуациями в электрохимическом процессе, и большие флуктуации обычно указывают на более локализованный процесс. Был предложен ряд параметров для идентификации локализованной коррозии: мера средней скорости коррозии и мера склонности к локализации коррозии.

Статистический подход используется для сравнения различающей способности некоторых параметров, которые были предложены для идентификации скорости или особенно типа процесса коррозии, а также для понимания процессов переходной коррозии, которые происходят при истощении ингибитора [40].

Большой интерес представляет собой измерение фликкер-шума – фликкер-шумовая спектроскопия (ФШС) [51]. ФШС может применяться к трем типам задач:

- определение параметров или моделей, которые характеризуют динамику или структурные особенности открытых сложных систем;
- нахождение предвестников резких изменений в состоянии различных открытых диссипативных систем на основе априорной информации о динамике систем;

– определение динамики потока в распределенных системах на основе анализа динамических корреляций в хаотических сигналах, которые одновременно измеряются в разных точках пространства.

Примеры приложений ФНС к таким задачам: параметризация АСМ изображений для поверхностей монокристаллов LiF и АСМ изображений для поверхностей с дендритными структурами; определение прекурсоров для электрического пробоя в тонких пористых пленках кремния, определение предвестников сильных землетрясений; изучение мембран-потенциальных «межэлектродных» корреляций в электромембранных системах с чрезмерной плотностью тока, а также к некоторым другим проблемам в электрохимии, поверхностных науках и медицине (при выявлении психиатрических расстройств по сигналам электроэнцефалограммы).

1.3. Основные понятия анализа временных рядов

Динамические системы представляют собой системы, в которых наблюдаются функциональные зависимости каких-либо параметров системы от времени. При изучении свойств таких систем в настоящее время широко используется подход, основанный на анализе сигналов/откликов, полученных от системы, например, в ходе эксперимента. Такой подход применим в случаях, когда математические методы не позволяют описать исследуемые процессы, но при этом есть некая величина, характеризующая поведение системы в целом. Подобный сигнал системы называется наблюдаемой величиной, а раздел теории динамических систем – анализом временных рядов.

Наблюдаемая, или временной ряд – это последовательность значений некоторого параметра (или нескольких параметров), которая регистрируется непрерывно или через некоторые равные промежутки времени.

Анализ временных рядов решает две основные задачи:

– задача идентификации, которая предполагает ответ на вопрос – каковы параметры системы, породившей данный временной ряд;

– задача прогноза, цель которой – предсказывание будущих значений измеряемых параметров исследуемой системы по данным наблюдений.

В настоящее время прогностические методы достаточно хорошо разработаны и обоснованы. Эти методы можно разделить на два класса: локальные и глобальные. Такое деление проводится по области определения параметров аппроксимирующей функции, рекуррентно устанавливающей следующее значение временного ряда по нескольким предыдущим. Изначально были разработаны глобальные методы, в основе которых лежит статистический анализ, например, с использованием авторегрессии, скользящего среднего и др. [52]

Ф. Такенсом [53] впервые был предложен математически обоснованный подход для анализа временных рядов. Основная его идея – «получение удовлетворительной геометрической картины странного аттрактора, если вместо переменных, входящих в исходную систему, использовать так называемые векторы задержек наблюдаемой».

Перспективным применением теории динамических систем является прогнозирование динамики системы и получаемых временных рядов. При этом характеристики системы, из которых образуется временной ряд, могут быть даже неизвестны.

Так, например, оказалось, что известная всем теория игр также тесно переплетена с теорией динамических систем, фрактальных множеств и нелинейной динамики. Также интересным наблюдением стало, что большинство реальных временных рядов имеют некоторую самоподобную структуру. Такая особенность способствует развитию новых подходов к анализу временных рядов для более корректного описания системы.

Таким образом, анализ временных рядов может служить мощным инструментом для понимания многих явлений, в особенности в тех случаях, когда имеющихся данных не всегда достаточно для точного описания системы или построения модели. Многочисленные приложения анализа временных рядов составляют в настоящее время бурно развивающуюся область науки.

В качестве примеров изучения временных рядов можно привести такие явления, как солнечная активность, землетрясения, электроэнцефалограмма, электрокардиограмма, биржевой курс и т.п. При изучении данных явлений возникают следующие задачи:

- физика солнца – прогнозирование солнечной активности и изучение скрытых периодичностей/циклов;
- электрокардиограммы – выяснение причин аритмии и прогнозирование развития состояния;
- ряды в экономике – задачи прогноза сегментации рынка;
- химическая кинетика – изучение динамики системы и построение соответствующей кинетической модели.

Как говорилось выше, динамику изучаемой системы, описываемой временным рядом, можно прогнозировать. Предложенная Ф. Такенса теория заключается в следующем:

- 1) определение конечности степеней свободы системы, порождающей ряд (для обоснования динамичности системы);
- 2) горизонт прогноза;
- 3) точность прогноза.

Многие процессы, описываемые временными рядами, можно изучать, в частности, при помощи фрактального подхода [52, 53].

1.4. Фрактальные временные ряды

Фрактальные объекты широко распространены в природе. Частным случаем фрактальных объектов являются фрактальные временные ряды (ФВР). Распространённым примером таких рядов является координата движения броуновской частицы, которая проявляет самоаффинность.

При этом фрактальная размерность, как характеристика геометрических фракталов в данном примере, может быть вычислена по методу обработки клеток, в которых нарисованы участки графика зависимости какой-либо

величины (координаты,) от времени. Однако в «клеточном» методе фрактальная размерность зависит от относительных масштабов осей.

Другим методом анализа ФВР является R/S подход, предложенный Б. Мандельбротом [54, 55].

В основе метода лежит анализ наибольшего и наименьшего значений случайной величины на изучаемом отрезке и ее дисперсии.

Если временной ряд представлен зависимостью некой величины $\xi(t)$ от времени, вычисляется среднее

$$\langle \xi \rangle_\tau = \frac{1}{\tau} \sum_{t=0}^{\tau} \xi(t), \quad (1.1)$$

накопленные отклонения

$$X(t, \tau) = \sum_{k=0}^{t \leq \tau} (\xi(k) - \langle \xi \rangle_\tau). \quad (1.2)$$

И размах

$$R(\tau) = \max X(t, \tau) - \min X(t, \tau). \quad (1.3)$$

Стандартное отклонение определяется выражением

$$\langle \xi \rangle_\tau = \left(\frac{1}{\tau} \sum_{t=0}^{\tau} (\xi(t) - \langle \xi \rangle_\tau)^2 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.4)$$

Нормирование величины R на S дает безразмерное отношение R/S.

Если темпоральность (протяженность во времени) процесса равна T, то число $T - \tau + 1$ определяет количество способов разбиения данных на фрагменты длительностью τ .

Херст эмпирически показал, что величина R/S с заданной точностью описывается уравнением

$$\frac{R}{S} \sim \tau^H, \quad (1.5)$$

где H – показатель Херста, и H не равно 0.5.

Это означает, что при отсутствии большой базы данных о процессе R/S ведет себя в соответствии с асимптотикой $R/S \sim \tau^{1/2}$; а ФВР при этом

генерируется случайным процессом с независимыми приращениями и конечной дисперсией.

Результаты фрактального анализа различных природных объектов и процессов (как, например, высота морских волн) в дальнейшем подтвердили подчинимость их параметров этому закону. Значение показателя Херста имеют важную практическую роль: для временных рядов с $0.5 < H < 1$ общий прирост значений в массиве данных с большой вероятностью означает увеличение значений в будущем, и наоборот; чем больше показатель Херста, тем тенденция к увеличению больше.

При $H = 0.5$, корреляция приращений процесса в прошедшем времени и будущем времени - отсутствует на любых временных масштабах (логично для случайного процесса с независимыми приращениями).

Диапазон $0 < H < 0.5$ характеризует временной ряд как антиперсистентный: увеличение значений в прошлом приводит к увеличению в будущем, и с уменьшением показателя H вероятность смены событий с увеличения на уменьшение больше. Изломы в поведении величины $R/S(\tau)$ свидетельствуют о проявлении характеристичных периодов во времени процесса - о наличии периодичностей (временных масштабов).

Для обычного броуновского движения $H = 0.5$ – характеризуется как случайный процесс. Его принято называть коричневым шумом (от англ. brown – коричневый), персистентный – розовый шум, антиперсистентный – черный шум [55].

На рис. 1.1 представлены рассмотренные варианты шумов в одномерном случае.

Фрактальная размерность связана с величиной H и может быть рассчитана для простейших процессов как $D = E - H$, где E – евклидова размерность. Для броуновской кривой $D = 2 - 0.5 = 1.5$. В зависимости от сложности процессов, описываемых с использованием временных рядов имеется ряд методов для расчета фрактальной размерности. В частности, для

самоафинных временных рядов с использованием показателя спектра мощности:

$$\beta \approx 2H + 1 \text{ при } 1 < \beta < 3. \quad (1.6)$$

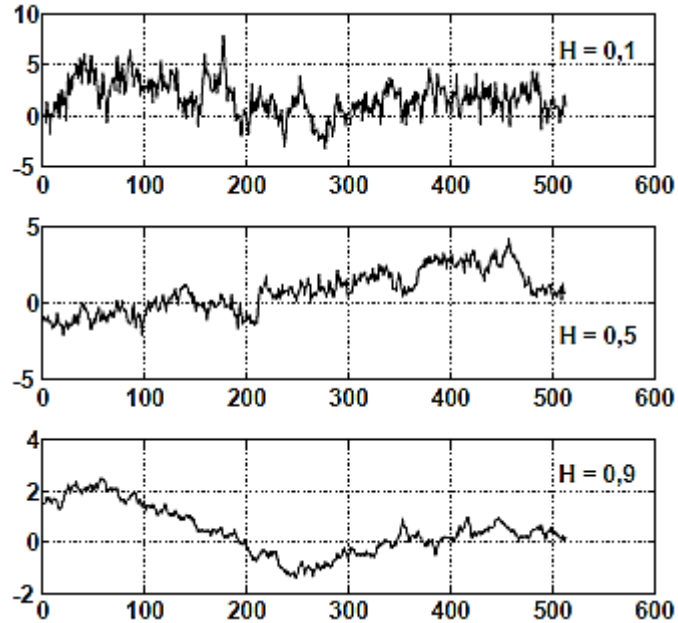


Рисунок 1.1. Реализация обобщенных броуновских процессов с различными показателями Херста

Значения показателя Херста и фрактальные характеристики шумов разного типа приведены в таблице 1.1 [56].

Таблица 1.1. Соотношение между характеристиками обобщенного броуновского движения (ОБД)

Показатель спектра мощности, β	Показатель Херста, H	Фрактальная размерность графика, D	Описание
$\beta = 0$	–	$D = 2$	Белый шум
$0 < \beta < 1$	–	$D = 2$	Цветной шум
$\beta = 1$	$H = 1$	$D = 2$	$1/f$ – шум
$1 < \beta < 2$	$0 < H < 0.5$	$1.5 < D < 2$	Антиперсистентное ОБД
$\beta = 2$	$H = 0.5$	$D = 1.5$	Броуновское движение
$2 < \beta < 3$	$0.5 < H < 1$	$1 < D < 1.5$	Персистентное ОБД

1.5. Фрактальная размерность

В рамках поставленных задач исследования, решаемых анализом вольтамперных временных рядов, представляет интерес более подробно остановиться на рассмотрении понятия фрактальная размерность. Это обусловлено, кроме этого, тем, что результаты исследования поверхности различных материалов, в частности электродных материалов, сенсорных слоев и т.п., часто связывают с понятием «шероховатость», которую в рамках фрактального подхода можно охарактеризовать величиной фрактальной размерности – в ее геометрическом понимании. Для вольтамперных временных рядов фрактальная размерность связана не только с «шероховатостью» поверхности, но и с особенностями протекания электрического тока через границу раздела фаз электрод/раствор, с природой токов (миграционный ток, адсорбционный ток, фарадеевский, емкостной и др.). В связи с этим рассмотрим основные особенности подходов к определению фрактальной размерности.

Представим базовые понятия и примеры, в которых сравниваются евклидова размерность с фрактальной.

Если размерность в 1 ед., 2 и 3 можно использовать для описания, к примеру, линии, квадрата и шара, соответственно, то промежуточные по значению размерности в геометрическом понимании соотносить с объектом сложно. Например, размерность $3/2$ требует использования промежуточного параметра между длиной и площадью объекта. Как показано, выше, такие – дробные размерности являются обычной характеристикой временных рядов многих темпоральных процессов, в том числе и электрохимических.

Впервые фрактальную структуру описали для частиц, образованных в результате скопления в атмосфере инертных газов кластеров железа, цинка, оксида кремния и др. и последующей конденсации паров при охлаждении в окружающем газе. Газ при этом выполнял функцию уменьшения кинетической энергии атомов.

В результате диффузии и столкновения между собой атомы образуют кластеры, которые затем агрегируют и оседают на стенках реактора. Средний размер осажденных частиц не более 8 нм, а их поверхность является относительно рыхлой и пористой.

С использованием фрактальных подходов [57] число частиц в таком агрегатном состоянии вычисляется по формуле

$$N \sim R^D, \quad (1.7)$$

где D – фрактальная размерность, R – размер частиц.

При этом фрактальная размерность D не совпадает с размерностью пространства d (для случая плотного выделения осадка).

В результате расчетная плотность

$$\rho \sim R^{-(d-D)}, \quad d > D, \quad (1.8)$$

уменьшается с увеличением R , что и отражает некомпактный характер фрактала [57].

Важный вывод из данного уравнения следующий: чем больше разница между топологической размерностью и фрактальной размерностью, тем более рыхлой является фрактальная система. Таким образом фрактальная размерность является новой качественной характеристикой, с помощью которой можно количественно описывать фрактальные объекты и процессы, приводящие к их образованию.

При этом количественное описание и характеристика того или иного фрактального объекта будет зависеть от выбранного инструмента - масштаба измерений. Ярким примером является оценка длины береговой линии озера [58].

В данной работе показано, что степень ломанности кривой береговой линии (ее фрактальная размерность D), длина инструмента – линейки l , с помощью которой измеряют длину берега и сама длина береговой линии L взаимосвязаны по уравнению:

$$L = l (R/l)^D, \quad (1.9)$$

Береговая линия занимает промежуточное положение между обычной линией с $D = 1$ и поверхностью с $D = 2$, и фрактальная размерность тем больше, чем более изломанный берег.

Такой, например, является снежинка, ее фрактальная размерность равна 1.71, т.е. это объект является промежуточным положением между одно- и двумерными системами.

Некоторые примеры регулярных фракталов представлены на рис. 1.2.

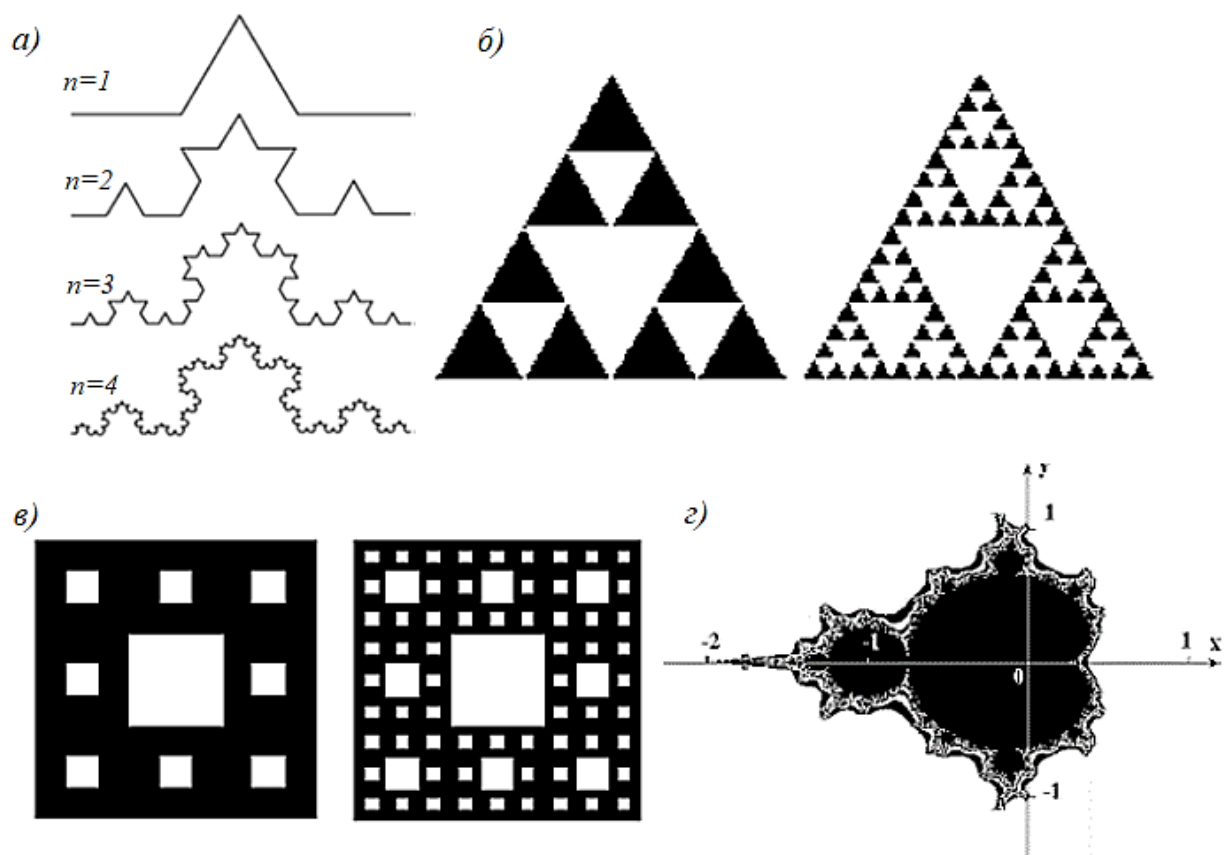


Рисунок 1.2. Классические фракталы: а - триадная фигура Коха; б - салфетка Серпинского; в - ковер Серпинского; г - множество Мандельброта

К настоящему времени известно, что большинство артефактов и объектов природы являются нерегулярными фракталами с переменной фрактальностью.

Следует отметить, что фрактальный подход к исследованию физико-химических параметров все чаще применяется в научной практике. Так,

например, с применением принципов фрактальной геометрии также модифицируются уравнения топохимической кинетики [59–61]. Такой подход позволяет более точно определять значения кинетических параметров и учитывать скрытые закономерности в массиве данных.

Так, например, в работе [62], авторы использовали фрактальную размерность D для проведения формально-кинетического анализа твердофазных реакций. С заданной точностью величина D позволяет определять площадь поверхности твердофазных реагентов с учетом микроструктуры объектов. В случае, когда скорость твердофазной реакции пропорциональна площади поверхности реакционной зоны подстановка фрактальной размерности в формально-кинетическое уравнение позволяет оценивать скорость твердофазной реакции, идущей в кинетическом режиме:

$$d\alpha/dt = (1 - \alpha)^{(D-1)/D} \quad (1.10)$$

Такой подход был применен для кинетического анализ процессов растворения оксидов металлов в кислых средах [60].

Другие примеры, подтверждающие теоретическую и практическую значимость фрактальных подходов к физико-химическим исследованиям представлены в работах [62, 63], в частности для описания кинетики реакций, лимитируемых процессами диффузии (уравнение Гинстлинга - Броунштейна)

$$d\alpha/dt = [(1 - \alpha)^{(2-D)/D} - 1]^{-1} \quad (1.11)$$

и зародышеобразования (уравнение Аврами-Колмогорова)

$$d\alpha/dt = (1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{(D-1)/D} \quad (1.12)$$

Как было отмечено выше, фрактальные характеристики объектов могут быть связаны не только с их фрактальной структурой в геометрическом аспекте, но и с особенностями проявления их фрактальных характеристик в самом процессе, например, переноса энергии или массы.

В работе [64] показан пример проявления фрактальной природы процессов и объектов с участием реакционных центров, то есть фракталы выявляются непосредственно во времени протекания процесса и для описания кинетики может использоваться дополнительные определения, как, например,

«реакционная фрактальная размерность» реагента, т.е. размерность множества реакционных центров [64]. Подчеркнем, что при этом сама поверхность может не обладать фрактальной структурой. Как будет показано в обсуждении результатов, подобной фрактальной структурой обладают электрохимические системы в условиях вольтамперометрии.

Введение фрактальной размерности в уравнения топохимической кинетики позволяет количественно учитывать влияние состояния поверхности, а также – в перспективе – изменение ее морфологии во времени. Аналогичные уравнения позволяют описывать кинетику и термодинамику процессов [65].

1.6. Фракталы и кластеры

Диффузионный процесс базируется на случайном блуждании частиц, которые могут достигнуть любой точки среды. При протекании (перколяции) существует критический порог, ниже которого перколяционный процесс затухает [66-67]. Например, для квадратной решётки критическая вероятность протекания от узла к узлу составляет $p_c = 0.59725$. При выполнении условия $p < p_c$ процесс блуждания частиц по узлам квадратной решётки происходит в ограниченной области квадратной решётки без её протекания. Теория перколяции применима к просачиванию жидкости в трещины, к распространению и взаимодействию трещин в различных материалах, к распространению эпидемий, лесных пожаров и другим аналогичным процессам. Схожесть диффузионного перемещения и процесса протекания зачастую приводит к их смешению. Это связано с тем, что они являются стохастическими процессами, т.е. базируются на случайных блужданиях частиц. При диффузионном перемещении частица может достигать любой точки среды. В отличие от диффузии перколяционный процесс начинается при достижении порога протекания. До достижения порога перколяции блуждающим частицам доступна лишь ограниченная часть системы. Наиболее ярко схожесть диффузии и перколяции проявляется при исследовании

диффузии от источника вещества. Подвижная граница распространения вещества имеет такую же структуру, что и фрактальная геометрия перколяционного кластера, что и является причиной их частичного совпадения [68].

Для иллюстрации процесса протекания рассмотрим плоскую квадратную решётку, узлы которой независимо друг от друга с одной и той же вероятностью p занимают некоторые объекты (атомы, деревья или другие элементы) или не занимают с вероятностью $q = 1 - p$ (рис. 1.3). Обычная постановка перколяционной задачи состоит в отыскании непрерывного канала от нижней части решётки к её верхнему краю (от выбранного нижнего узла через соседние занятые узлы). Если такой путь существует, то говорят, что решётка протекает или перколирует («percolate» (латынь) – течь насквозь, протекать).



Рисунок 1.3. Протекание по квадратной решетке при достижении порога перколяции.

Помимо протекания по узлам рассматривают также перколяцию по связям. Для такой задачи все узлы считаются занятыми, а между ближайшими соседними узлами с вероятностью p возникают связи, или они не возникают с вероятностью $q = 1 - p$. Непрерывный путь отыскивается не по узлам решётки, а по имеющимся между узлами связям. Порог перколяции по связям для бесконечной квадратной решетки установлен точно и равен $p_c = 0.5$. Если создать квадратную решетку из сопротивлений (резисторов) и пропустить электрический ток, то он будет течь только по определённому пути.

Резисторы, образующие путь для прохождения электрического тока, называются остовом кластера, а остальные – болтающимися связями [68].

Достижение системой порога перколяции приводит к образованию кластеров всевозможных масштабов, т.е. возникающий перколяционный объект обладает мультифрактальными свойствами. Если число кластеров, расположенных на ε узлах, равно $n(\varepsilon)$, то они связаны между собой степенным законом $n(\varepsilon) \approx \varepsilon^{-\tau}$, где показатель степени для квадратной решётки $\tau = 187/91$. Самоподобие перколяционных кластеров наблюдается в масштабах от одного шага до размеров всей квадратной решетки. Ниже порога протекания верхней границей масштаба перколяционного объекта является корреляционная длина ξ . На масштабах $l < \xi$ узлы решетки образуют монофрактал, в противном случае – геометрия объекта евклидова. В критической области корреляционная длина становится бесконечной, поэтому даже два узла решетки, как бы далеко они не располагались друг от друга, принадлежат к одному и тому же кластеру. Корреляционная размерность перколяционного мультифрактала равна $D = 91/48 \approx 1.9$. Она связана с показателем степени $\tau = 187/91$ очевидным соотношением $2/D = \tau - 1$ [68].

Реальные физические объекты и процессы всегда имеют природный масштаб: на микроуровне им является радиус атомов или молекул (частиц, мономеров) r , а на макроуровне – радиус сферы (окружности) R , внутрь которой можно поместить объект целиком или область наблюдаемого процесса. В этой связи возникает необходимость покрытия кластеров мономерами [68]. Рассмотрим, например, такую фигуру покрытия плоскости и пространства, как шар (метод Фуллера). Шарами можно плотно упаковать линию без самопересечений, окружность, сферу (рис. 1.4) и другие геометрические фигуры.

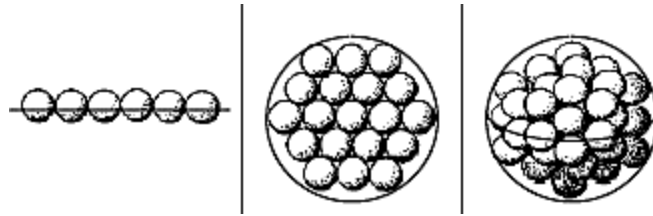


Рисунок 1.4. Плотная упаковка шарами различных геометрических фигур.

Если радиус R внешней сферы (кластера) значительно превышает радиус r мономеров, то число шаров $N(R)$, необходимых для покрытия кластера определяется по формуле

$$N(R) = \rho \left(\frac{R}{r} \right)^D \quad (1.13)$$

где ρ – плотность частиц в однородном кластере с фрактальной или евклидовой размерностью D . Для неоднородного фрактального кластера плотность зависит от расстояния до начала отсчета и с ростом этого расстояния быстро убывает по степенному закону. В случае плотной упаковки однородного фрактального кластера шарами плотность мономеров $\rho = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 0.7405$, а для их случайной упаковки она снижается до величины $\rho \approx 0.637$. Помимо фрактальной размерности для количественной характеристики кластера используется разветвленность, как мера того количества связей, которые надо разорвать, чтобы отделить произвольно большую часть данного кластера [68].

Для пояснения метода упаковки Фуллера рассмотрим покрытие кривой Коха мономерами первого итерационного шага ее построения (рис. 1.5).

На n -ом шаге построения кластер Коха состоит из $N(R) = 4^n$ мономеров и имеет размер $R=3^n r$ при постоянной плотности $\rho = 1$. По формуле (1.13) вычислим фрактальную размерность этого кластера:

$$4^n = 1 \cdot \left(\frac{3^n r}{r} \right)^D \Rightarrow D = \frac{\ln 4}{\ln 3} \approx 1.2618. \quad (1.14)$$

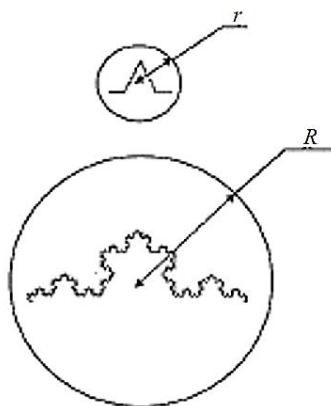


Рисунок 1.5. Покрытие мономерами триадной кривой Коха.

Фрактальная размерность D определяет порядок заполнения кластером занимаемого пространства, но не описывает его геометрическую форму. Кроме того, следует остерегаться считать природный объект фракталом или мультифракталом, основываясь только на его случайности или пористости.

Кластеры возникают при ограниченной диффузией агрегации и электроосаждении металлов из растворов (для плоского случая $D = 1.71$, а в пространстве $D = 2.5$). Например, в плоскости растут кластеры листка цинка ($D \approx 1.63$) и коллоидного золота ($D \approx 1.7 \div 1.79$); в трёхмерном пространстве растут кластеры меди ($D \approx 2.43$), протеинов иммуноглобулина типа *IgG* ($D \approx 2.56$), коллоидного кварца и его аэрогелей ($D \approx 2.4 \div 2.55$).

Общей чертой кластеров, возникающих в результате реализации различных физических процессов, является тот факт, что эти процессы описываются уравнением Лапласа для концентрации частиц, давления и температуры. Уравнение Лапласа описывает стационарное, но неоднородное распределение перечисленных величин. В агрегационных, перколяционных и им подобных кластерах присутствуют вакансии всех масштабов: от самых маленьких до совместимых с размером кластера. Кроме того, кластеры разных размеров самоподобны по их виду [66–68].

1.7. Параметризация временных рядов

При анализе временных рядов для извлечения полезной информации необходимо выделить из полученных сигналов/откликов минимальный набор параметров, которые характеризуют рассматриваемую системы или процесс. Такой подход называется параметризацией.

Фактически, параметризация – это сжатие массивов данных до набора небольшого количества значимых параметров. Правильно проделанная параметризация позволяет восстановить исходные данные с заданной точностью по полученному набору этих параметров.

Основными методами параметризации являются интегральные преобразования данных с помощью ортонормированных тригонометрических, специальных, обобщенных функций или специально подобранных локализованных функций – вейвлетов. К ним относятся преобразования Фурье, Лежандра, Уолша, т.п. и вейвлет-анализ. Результат таких процедур – получение конечного набора амплитуд базовых функций, которые позволяют с заданной точностью представить исходные данные.

В целом, параметризация временного ряда – это процедура выбора набора параметров, которые позволяют количественно описывать изменение изучаемой системы во времени, понять происходящие в ней процессы и построить ее теоретическую модель.

Примерно до середины прошлого века считалось, что любой временной ряд содержит только некоторый общий тренд, регулярную и случайную компоненты, но при этом их параметры не меняются. Тренд при этом рассматривался как фрагмент регулярного движения с очень большим периодом. Методы анализа при этом сводились к выделению регулярных составляющих из ряда таким образом, чтобы в остатке оказался «белый шум» (так называемое «выбеливание» временных рядов). Далее определялись параметры регулярной составляющей (периоды, амплитуды) и стохастической (моменты распределений). После этого считалось, что параметризация выполнена, и вся значимая информация из ряда извлечена.

С этой точки зрения любой временной ряд является непрерывным, стационарным, линейным, т.е. он может быть представлен с заданной точностью суперпозицией тех или иных функций, а случайная компонента (ошибки измерений) при этом является стационарным гауссовым шумом.

На самом деле, как правило, только временные ряды, природой которых являются динамические процессы в простых системах, можно считать линейными и стационарными. Примерами могут служить смена фаз Луны, фотометрические кривые широких затменно-переменных звезд и т.п.

Большинство изучаемых временных рядов являются нестационарными и нелинейными – параметры регулярных и стохастических компонент могут быть произвольными функциями времени. К таким временным рядам, например, относятся вольтамперметрические темпоральные данные мультисенсорных систем.

Проблемы функционирования вольтамперметрических мультисенсорных систем в широкой временной протяженности, таким образом, обусловлены нестационарностью, негладкостью рядов и накладывают серьезные ограничения на многие традиционные методы анализа и стимулируют поиск новых подходов.

Одним из решений является фрактальная параметризация выборок с использованием инвариантных в масштабе функций. В частности, при решении задач распознавания добавок аминокислоты мы использовали метод дискретного геометрического инварианта, результаты которого будут представлены в главах обсуждения ниже [69].

Важно подчеркнуть основные особенности методологии исследования объектов и процессов с их участием в рамках анализа временных рядов.

Вольтамперметрические системы, функционирующие в условиях большей временной протяженности, чем это требуется для реализации классических методов исследования с использованием вольтамперметрии, являются относительно новыми объектами. И процессы, продуцирующие электрохимический шум, таким образом не полностью изучены. При этих

условиях возникают задачи идентификации не просто микрообъектов, как это делают химики-аналитики с использованием МСС, а требуется построение всей математической модели временного поведения системы и выяснения какие физико-химические процессы продуцируют темпоральные временные ряды, в том числе и шум.

В процессе идентификации возникают вопросы полноты набора параметров:

- сколько параметров необходимо и достаточно для идентификации объекта;
- насколько информативен ряд данных для идентификации системы;
- проблемы связи и перехода между измеряемыми переменными и переменными математической модели и другие вопросы.

К настоящему времени в литературе отсутствуют систематические сведения об особенностях вольтамперометрического поведения мультисенсорных систем, о способах и оптимизации получения/ моделирования вольтамперных временных рядов в рамках фрактального подхода; отсутствуют подходы к извлечению и количественному описанию скрытой информации о процессах, в частности «старения» сенсоров, природе и концентрации микрокомпонентов, следов веществ и др. в электрохимических шумах.

1.8. Разведывательные методы анализа вольтамперометрического поведения сенсорных систем: МГК и ПЛС

Проекционные методы хемометрики оказались удобным инструментом для первичного (феноменологического) описания процессов и реакций, протекаемых в мультисенсорных системах на основе потенциометрии [70, 71], вольтамперометрии [72], пьезосенсоров [73, 74] и др. Благодаря этим методом стало возможным не только сжимать большие данные, но и вскрыть латентную структуру в массивах данных, феноменологически описать схожесть и различие в поведении отдельных сенсоров и деполяризаторов. Это

позволило, в первую очередь, развить мультисенсорные методы физико-химического анализа, применить мультисенсорные системы в качестве аналитических устройств для количественного определения и обнаружения веществ, решать вопросы распознавания многокомпонентных смесей/растворов, решать более сложные задачи распознавания запаха, вкуса, выявления фальсификатов и т.п. Это приблизило химические мультисенсорные системы к интеллектуальным экспертным системам, распознающих физические параметры объектов (распознавание речи, мелодии, лиц, географических объектов и т.п.). Любая мультисенсорная система включает блок математической обработки больших данных. Метод главных компонент и проекция на латентные структуры – методы, которые достаточно подробно описаны во многих научных работах, в том числе в диссертационных исследованиях авторов Кирсанова Д.О., Макаровой Н.М., Сидельникова А.В. с оценкой практической значимости проекционных подходов для развития МСС. В связи с этим целью данного параграфа является не подробное описание математического алгоритма МГК и ПЛС, а анализ особенностей применения этих методов для вольтамперометрических МСС в рамках темпорального подхода.

В параграфе 1.1. отмечена иерархическая структура современных ВА МСС. Методология вольтамперометрического исследования подразумевает использование динамики параметров электрохимических систем – токов и пиков, как функций времени. Контролируемым фактором является потенциал рабочего электрода, изменяемый во времени по определенному закону. Ток – отклик системы на внешнее электрическое напряжение, изменяемое во времени. В результате протекания электрического тока за счет, как минимум, миграционного, емкостного и фарадеевского токов, формируется вольтамперограмма, вид которой зависит от природы и концентрации компонентов электрохимической системы. Токи и потенциалы пиков на вольтамперограммах хронологически упорядочены в соответствии с составом исследуемого раствора. По аналогии с хроматографией время начала

электрохимического процесса – фактор селективности и чувствительности сенсорной системы. Для классических задач вольтамперометрического исследования достаточно несколько раз повторить электрохимический процесс и зарегистрировать вольтамперограммы для оценки воспроизводимости сигналов. С целью оценки схожести и различия между вольтамперометрическим поведением разных по химическому составу объектов вольтамперограммы преобразуют методом главных компонент в новое пространство – пространство данных главных компонент. При этом вольтамперограммы представляют собой точки на плоскости ГК (рис. 1.6).

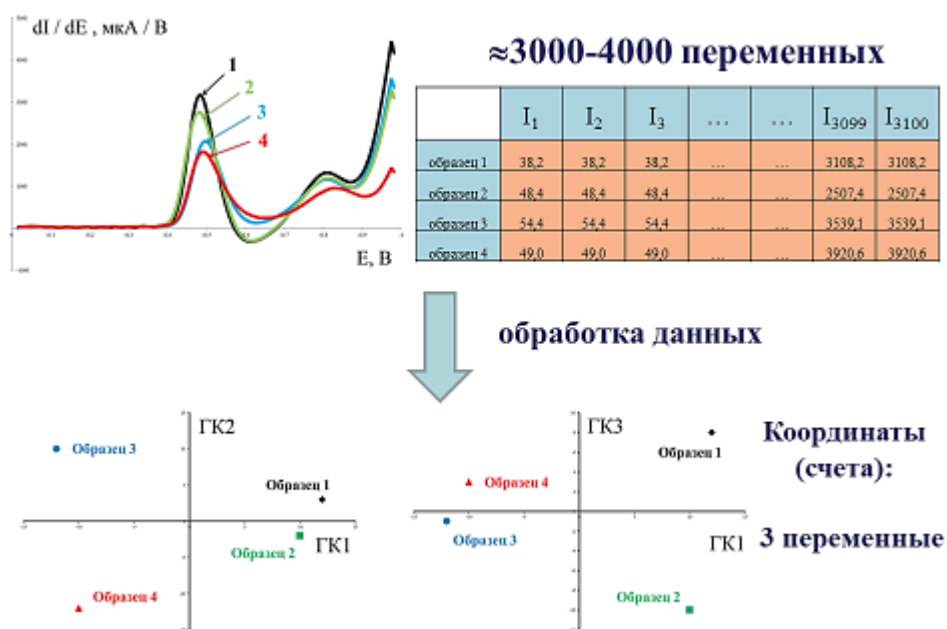


Рисунок 1.6. Перевод матрицы данных в точки на плоскости ГК.

Таким образом, изначальная хронология появления пиков образцов в каждой вольтамперограмме влияет на расположение точек/образцов относительно друг друга в пределах всего облака данных, а направление главных компонент определяется дисперсией данных различных образцов (при отсутствии явного дрейфа сигналов). С помощью МГК графика счетов устанавливают по взаимному расположению кластеров схожесть и различие в вольтамперометрическом поведении объектов. Такой подход лежит в основе аналитического применения МГК при решении задач распознавания

многокомпонентных растворов. Временной фактор, определяющий динамические свойства электрохимической системы, нивелируется в новых координатах главных компонент и не присутствует в параметрах самой МГК-модели.

Его проявление можно заметить в условиях повторения эксперимента без регенерации сенсоров в виде временного (темпорального) сдвига точек ВАГ на плоскости главных компонент. Важным условием является проведение эксперимента без разрыва цепи в непрерывных условиях регистрации ВАГ. Об этом свидетельствуют результаты МГК-моделирования большинства ВАГ вольтамперометрических мультисенсорных систем (рис. 1.7, 1.8).

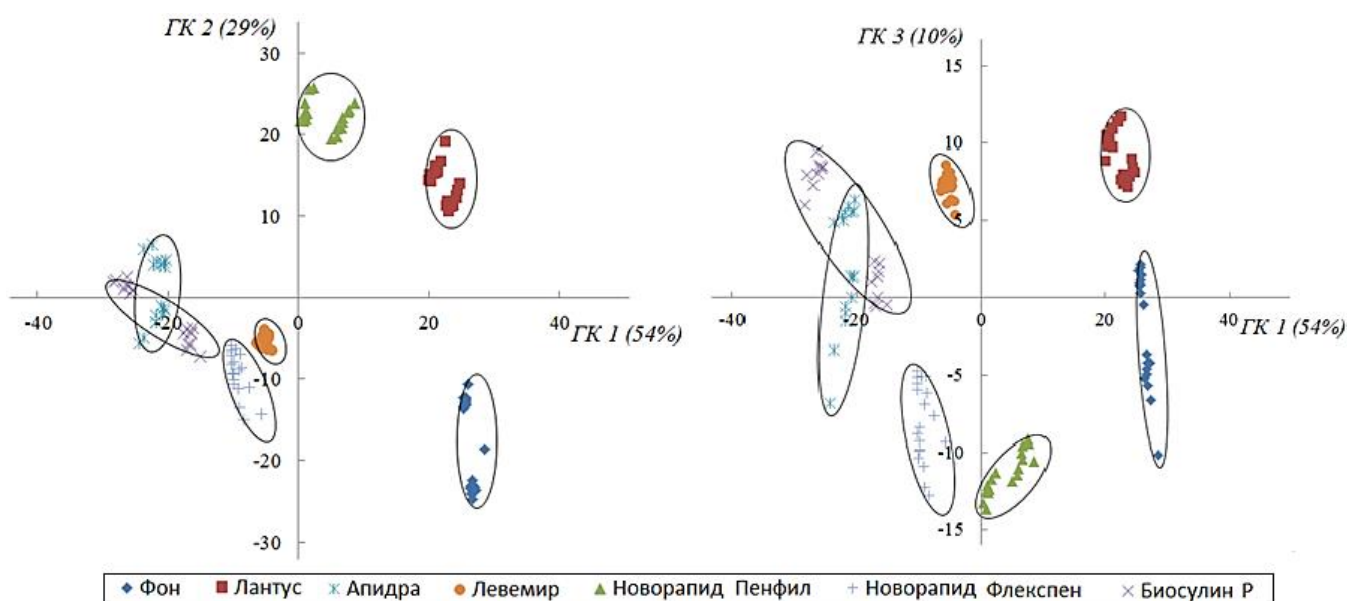


Рисунок 1.7. Графики счетов МГК моделирования линейных вольтамперограмм лекарственных форм инсулина: а) ГК1–ГК2 и б) ГК1–ГК3.

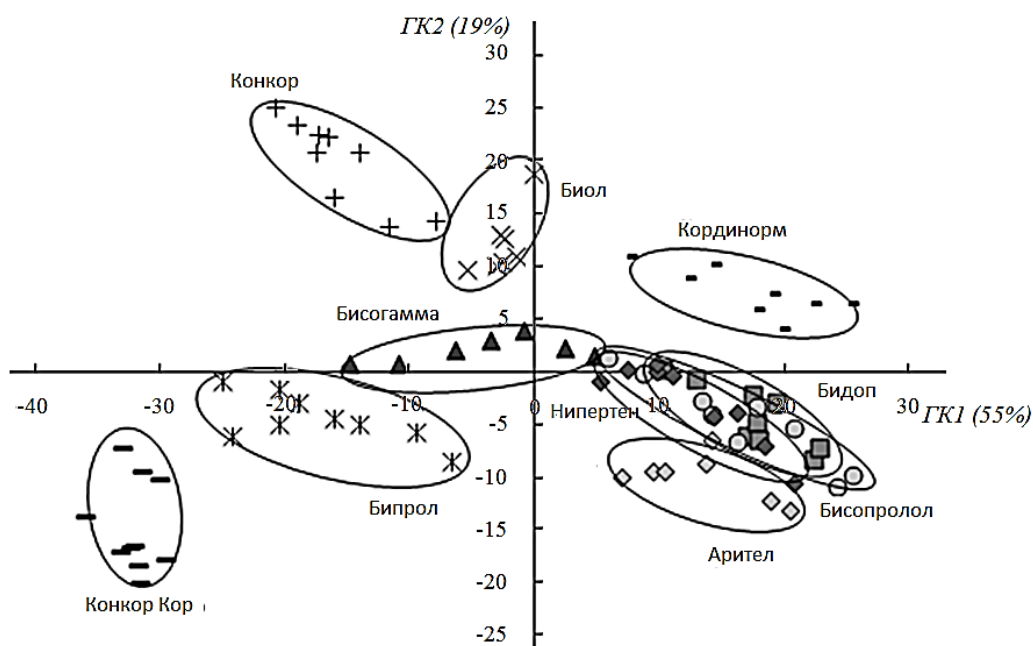


Рисунок 1.8. График счетов МГК-моделирования циклических вольтамперограмм лекарственных средств на основе бисопролола различных производителей на модифицированном ПАФ–I СУЭ ($t_n = 90$ с, $0.1M H_2SO_4$, $1V/c$)

В связи с этим можно выделить два уровня динамики мультисенсорных систем – на микроуровне в виде хронологии появления пиков в пределах регистрации одной ВАГ (хрональность - фактор времени одинаковый для всех образцов), и на макроуровне – темпоральность, когда динамика сенсора проявляется при многократных циклах регистрации ВАГ. В результате преобразования ВАГ направление главных компонент определяется не только статическими параметрами образцов (природой, химическим составом и др.), но и временными (темпоральными процессами).

Для построения регрессионных моделей и анализа макрокинетики мультисенсорных систем предложено использовать метод проекции на латентные структуры.

ПЛС – метод многомерной калибровки, в котором лежит согласованное построение проекций с максимальной корреляцией между соответствующими векторами X -счетов (вольтамперограммами) и Y -счетов, в качестве которых можно использовать количество или время циклов:

$$Y = XB + F, \quad (1.15)$$

B — матрица регрессионных коэффициентов,

F — матрица шума. Таким образом, в общем виде это уравнение похоже на уравнение обычной линейной регрессии с той лишь разницей, что все члены представляют собой вектора либо матрицы.

Основными параметрами модели проекций на латентные структуры являются квадрат коэффициента корреляции и среднеквадратичное отклонение. Среднеквадратичное отклонение (RMSE) характеризует прогнозирующую силу модели.

Таким образом существуют два основных метода для первичного (феноменологического) анализа массива данных временных рядов.

С целью апробации темпорального подхода к исследованию мультисенсорных систем, очевидно, следует использовать объекты и процессы, при которых временной дрейф сигналов и динамика изменения поверхности сенсора хорошо изучены и управляемы. С этой точки зрения удобным индикаторным процессом является электрополимеризация анилина. В этом процессе поверхность сенсора, как известно, меняется в результате роста полимерной пленки на электродной поверхности. Как будет показано в следующем параграфе анилин/полианилин является хорошо изученным объектом как с точки зрения физической химии, электрохимии, так и с точки зрения аналитической химии. Однако его индикаторные электрохимические свойства в рамках темпорального подхода недостаточно изучены.

1.9. Полианилин: свойства и применение

Проводящие полимеры представляют собой класс функциональных полимеров, имеющих делокализованную π -систему вдоль основных полимерных цепей. Среди проводящих полимеров полианилин является относительно популярным и хорошо изученным из-за дешевизны и доступности сырья, простоты синтеза, хорошей стабильности,

контролируемой электропроводности и окислительно-восстановительных свойств, связанных с азотом цепи.

Ниже приводятся основные формы возможных структур макромолекул ПАНИ:

- лейкоэмеральдин (полностью восстановленная форма ПАНИ) – аморфное вещество, бледно-желтое в протонированной форме.
- протоэмеральдин – фиолетовое вещество, образующее желто-зеленые соли;
- эмеральдин – темно-синее вещество, образующее зеленые стабильные соли;
- нигранилин – темно-синее вещество, образующее синие соли;
- пернигранилин (полностью окисленная форма ПАНИ) – фиолетовое вещество, образующее фиолетовые соли.

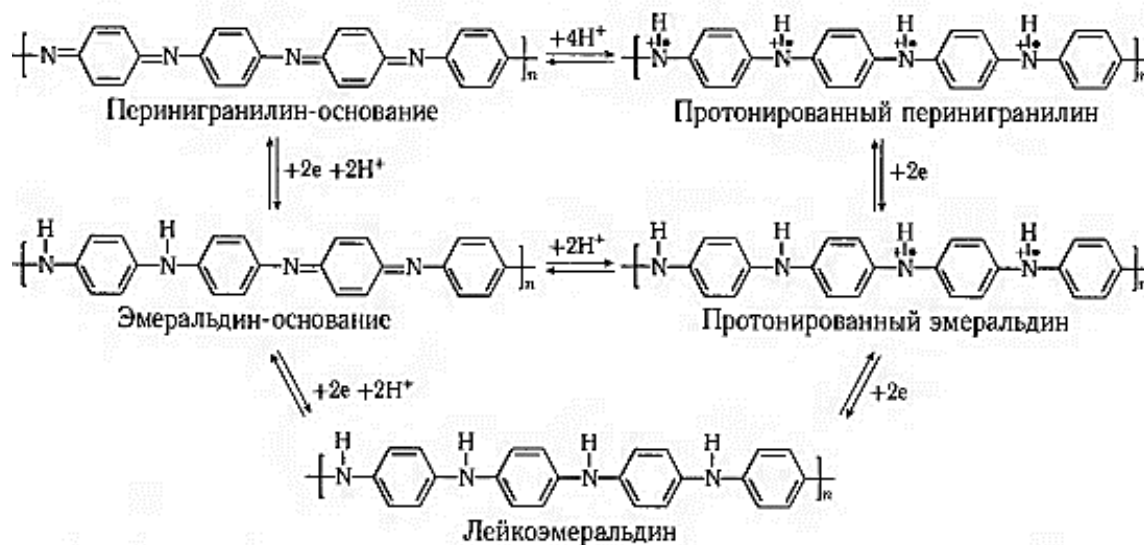


Рисунок 1.9. Схема перехода структур макромолекул ПАНИ

Получение. Полианилин в эмеральдиновой форме может быть синтезирован химическими и электрохимическими методами, при этом химическим методом его можно получить методами водной, эмульсионной, межфазной полимеризации. Условия синтеза, такие как растворитель, pH, кислоты и окислители, оказывают большое влияние на физические и

электрические свойства ПАНИ. Различные типы неорганических кислот, органических кислот и амфифильных кислот были использованы, и было обнаружено, что они по-разному взаимодействуют с полимерными цепями.

При электрохимической полимеризации ПАНИ его получают в виде тонких пленок окислением мономера в водных кислых средах на металлических или стеклянных электродах.

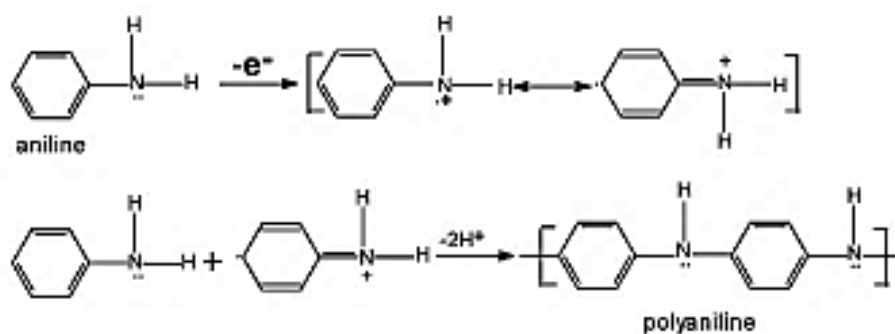


Рисунок 1.10. Схема гомополимеризации полианилина

Для применения ПАНИ-полимеризации в качестве индикаторного процесса «старения» сенсоров и имитации дрейфа сигналов во времени необходимо учитывать, что ПАНИ может находиться в разных состояниях окисления и может менять свою электропроводность, цвет, плотность, магнитные свойства, гидрофильность-гидрофобность, проницаемость для газов и жидкостей при воздействии внешних физических и химических факторов.

ПАНИ обладает контролируемой электронной проводимостью в диапазоне 10^{-10} – 10^1 См/см, обеспечивает также ионную проводимость, обладает окислительно-восстановительной активностью, не токсичен, устойчив к действию агрессивных сред, имеет высокую термическую стабильность и низкую себестоимость [75, 76].

Для проявления индикаторных свойств необходимо учитывать, что на полимеризацию ПАНИ влияют добавки химических допантов, которые

изменяют его электронные, электрические, магнитные, структурные свойства, а также проводимость пленки. Подтверждением этого является обзор некоторых практических приложений ПАНИ в аналитических целях.

Полианилин и его композиты с наночастицами широко используются в электрохимических сенсорах и биосенсорах благодаря их привлекательным свойствам и возможности настройки их путем правильного выбора материалов. Наночастицы обеспечивают обширную площадь поверхности для иммобилизации биокomпонентов при одновременном повышении проводимости. Кроме того, композиты заметно увеличивают чувствительность и пределы обнаружения вплоть до распознавания даже отдельных молекул.

Также большой интерес вызывают гидрогели и криогели на основе ПАНИ [77]. Проводящие гидрогели на основе ПАНИ представляют собой перспективный, универсальный, простой в приготовлении, менее дорогой материал в семействе проводящих гидрогелей. Желаемая проводимость, морфология и механические свойства материала могут быть достигнуты путем выбора соответствующей процедуры синтеза. Криогели представляют собой особый тип гидрогелей, которые готовят в замороженном состоянии, в котором кристаллы льда действуют в качестве наполнителя во время процесса образования геля. Эти каркасы имеют супер- и взаимосвязанную пористость, структурную гибкость, более высокую механическую прочность и быструю отзывчивость по сравнению с обычными гидрогелями.

Наносенсоры на основе ПАНИ в пищевой промышленности. В пищевой промышленности наносенсоры на основе ПАНИ широко используются для определения таких веществ, как:

– *сульфиты* [78, 79] – предложен [80] амперометрический наносенсор для определения сульфита в реальных образцах на основе модифицированного гексацианоферратом меди, покрытого ПАНИ, стеклоуглеродного электрода, который продемонстрировал высокую электрокаталитическую активность и

подходящую стабильность к окислению сульфита с пределом обнаружения $0.6 \text{ мкМ} \cdot \text{л}^{-1}$;

– полифенолы и их соединения [81, 82] – предложен [81] ферментативный нанобиосенсор для определения полифенола с использованием наночастиц серебра, многостенных углеродных нанотрубок и ПАНИ на поверхности золотого электрода. На этот композит ковалентно иммобилизовали фермент лакказы. Также возможен вариант сенсора [82], в котором фермент лакказы был ковалентно иммобилизован на композит из многостенных углеродных нанотрубок, ПАНИ и наночастиц никеля, который электроосаждался на поверхности золотого электрода, предел обнаружения 0.05 мМ ;

– акриламид [83–85] – описан [86] высоко чувствительный электрохимический биосенсор на основе ковалентной иммобилизации гемоглобина с композитом из многостенных углеродных нанотрубок, наночастиц меди и ПАНИ на поверхности графитового электрода; линейный диапазон от 5 нМ до 75 мМ .

Наносенсоры на основе ПАНИ для мониторинга окружающей среды. В связи с широким использованием пестицидов в сельском хозяйстве становятся особо актуальными сенсоры, позволяющие определять такие соединения, как:

– хлорпирифос – изготовлен стабильный, высокочувствительный и недорогой иммуносенсор на основе наночастиц золота, ПАНИ, многостенных углеродных нанотрубок и стеклоуглеродного электрода. Наночастицы золота использовались в качестве линкера и прочно адсорбировали антихлорпирифос благодаря его хорошей биосовместимости, большой удельной площади поверхности и высокой свободной энергии поверхности [87];

– фосфорорганические соединения – ПАНИ и многостенные углеродные нанотрубки использовали для приготовления чувствительного электрохимического нанобиосенсора ацетилхолинэстеразы. Фермент фиксировали на композите и затем на поверхности СУЭ [88];

– малатион – большинство исследований было сосредоточено на разработке электрохимических биосенсоров с использованием фермента ацетилхолинэстеразы, функция которых основана на необратимой инактивации ферментативной активности [89]. Так предложен электрохимический биосенсор, в котором фермент ацетилхолинэстеразы иммобилизовали на наноструктурном композите «ядро-оболочка» из полых углеродных сфер, покрытых игольчатым ПАНИ [90];

– фенитропион – предложен электрохимический сенсор на основе СУЭ, модифицированном ПАНИ, наночастицами серебра и многостенными УНТ; предел обнаружения $0.000265 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$ [91].

– нитрофенолы [92] – разработан электрохимический сенсор путем декорирования композита нанопроволок серебра и ПАНИ на СУЭ; диапазон концентраций от 0.6 до 32 μM и пределом обнаружения 52 нМ [93];

– *n*-нитрофенол – используя нанокompозит ПАНИ/оксид графена разработан электрохимический сенсор с молекулярно отпечатанным полимером [94];

– ацетамиприд – изготовлен портативный и чувствительный электрохимический аптенсор с использованием пленки ПАНИ и наночастиц золота на поверхности электрода с графитовой графаретной печатью; предел обнаружения 0.086 мМ [95, 96].

Тяжелые металлы также являются важными загрязнителями окружающей среды [97]. Ртуть (*Hg*), свинец (*Pb*), мышьяк (*As*), кадмий (*Cd*), никель (*Ni*), медь (*Cu*), хром (*Cr*), цинк (*Zn*), серебро (*Ag*) и селен (*Se*) – одни из наиболее частых загрязнителей тяжелых металлов [98].

Для обнаружения Hg^{2+} в водном растворе предложен электрохимический нанобиосенсор на основе композита 3D-rGO/ПАНИ [99]. Также был предложен ультрачувствительный и многократный электрохимический ДНК-биосенсор с использованием мезопористого углерода / самолегированных нановолокон ПАНИ и наночастиц золота [100].

Для определения Pb^{2+} предложен [101] тройной нанокompозит наночастицы графита/ПАНИ/GR на поверхности СУЭ для создания чувствительного биосенсора; линейный диапазон от 0.5 до 10 нМ и предел обнаружения 0.1 нМ.

Для одновременного обнаружения ионов Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} используются наночастицы золота, изумрудная соль ПАНИ и минерал монтмориллонитовой глины натрия; пределы обнаружения 0.001, 0.009 и 0.02 мкг·л⁻¹ соответственно [102].

Для количественного определения ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} изготовлен простой в использовании электрохимический сенсор с использованием наночастиц оксида железа в оболочке из ПАНИ; линейные диапазоны от 0.1 до 10⁴ и от 1.0 до 0,9×10⁴ нМ·л⁻¹ с пределами обнаружения 0.03 и 0.3 нМ·л⁻¹ были получены для этих ионов соответственно [103].

Для определения концентрации ионов Cu^{2+} разработан электрохимический сенсор на основе нанокompозита ПАНИ/SWNT, модифицированного ЭДТА, на электроде из нержавеющей стали [104].

Нанобиосенсоры на основе ПАНИ в клинических применениях. В данной области хороших результатов удалось в следующих направлениях:

– обнаружение рака и биомаркеров – разработано достаточно биосенсоров на основе композитов ПАНИ, включающих различные наночастицы, ферменты, нановолокна, нанотрубки или антигены. Успешными были исследования по обнаружению рака предстательной железы [105–107], рака молочной железы [108], рака яичников [109], гепатоцеллюлярной карциномы [110, 111], хронического миелоидного лейкоза [112], карциноэмбрионального антигена как биомаркера рака толстой кишки и прямой кишки [113], рака стволовых клеток и др. [114, 115];

– обнаружение бактериальных и инфекционных заболеваний [116–119]
– проводится достаточно большое количество исследований, в результате которых были получены композиты на основе ПАНИ для обнаружения

туберкулеза [120–124], гонореи [125, 126], золотистого стафилококка [127], кишечной палочки (*E.coli*) [128].

– исследование метаболитов человека:

а) глюкоза – ПАНИ в биосенсоре глюкозы можно использовать либо в качестве окислительно-восстановительного посредника для переноса электронов, поскольку делокализованные окислительно-восстановительные заряды присутствуют в ряде проводящих зерен (поляронов) [129–131], либо в качестве матрицы для иммобилизации глюкозооксидазы [132, 133].

б) мочевая кислота – описан чувствительный амперометрический биосенсор на основе ПАНИ и многостенных углеродных нанотрубок на стеклянной пластине; фермент *Bacillus uricase* был ковалентно иммобилизован на полученном композите [134]. Также в композитах ПАНИ используются наночастицы оксида железа, хитозан, наночастицы платины и др. [135, 136]

в) холестерин [137–140] – предложен биосенсор с использованием нанокompозита ПАНИ и наночастиц золота, в который был иммобилизован фермент холестериноксидазы [141]. Также разработан нанобиосенсор на основе нанокompозитной пленки ПАНИ / многостенные углеродные нанотрубки [142];

– анализ лекарств – композиты ПАНИ применяли для анализа таких лекарств, как каликозин [143, 144], 5-фторурацил [145, 146], диклофенак [147–149], безафибрат [150], кверцетин [151–153], дексаметазон [154, 155], нифедипин [156, 157], цефиксим [158, 159], азитромицин [160].

Как правило строение электрохимических сенсоров с использованием ПАНИ основаны на нанесении полимерной пленки на поверхность электрода (химически или электрохимически) и дальнейшем модифицировании ферментами, наночастицами и т.д.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Химические реагенты, оборудование и программное обеспечение

Реагенты:

- фосфатный буферный раствор (pH 6.86), (ЗАО НПИП «Уралхиминвест», г. Уфа, Россия);
- L-триптофан, reagent grade $\geq 98\%$ (HPLC) (SIGMA-ALDRICH, product of China);
- D-триптофан, reagent grade $\geq 98\%$ (HPLC) (SIGMA-ALDRICH, product of China);
- графитовый порошок, спектрально чистый (ООО «НеваРеактив», г. Санкт-Петербург, Россия);
- оливковое масло «De Сессо» (L'OLIO, product of Italy);
- оливковое масло «Borges» (Aceites Borges, product of Spain);
- физиологический раствор с содержанием NaCl 0.9% (ООО «Мосфарм», г. Москва, Россия);
- Тиамин (ОАО «Борисовский завод медицинских препаратов», г. Борисов, Беларусь);
- Рибовлафин моноклеотид (ОАО «Фармстандарт – Уфимский витаминный завод», г. Уфа, Россия);
- Никотиновая кислота (ОАО «Фармстандарт – Уфимский витаминный завод», г. Уфа, Россия);
- Пиридоксин (ОАО «Борисовский завод медицинских препаратов», г. Борисов, Беларусь);
- Цианокобаламин (ОАО «Борисовский завод медицинских препаратов», г. Борисов, Беларусь);
- Аскорбиновая кислота (ФГУП «Армавирская биофабрика», г. Армавир, Россия).

Электроды:

- электрод стеклоуглеродный (ООО «НПЦ Техноаналит», г. Томск, Россия),
- электрод графитовый (ООО «НПЦ Техноаналит», г. Томск, Россия),
- электрод платиновый (ЗИП, г. Гомель, Беларусь),
- электрод золотой (ЗИП, г. Гомель, Беларусь),
- хлоридсеребряный электрод (ООО «НПЦ Техноаналит», г. Томск, Россия),
- стеклоуглеродный стержень (ООО "НПП "Томьаналит", Россия).

Оборудование:

- аналитические весы «ATL-220» (Acculab, Великобритания),
- лабораторный гомогенизатор MPW-309 (Mechanika Precyzyjna, Польша),
- потенциостат/гальваностат Elins-P30S/P20X/P40X (ООО «Elins», г. Черноголовка, Россия).

Программное обеспечение:

- надстройка Chemometrics Add-In для Microsoft Excel (Российское хемометрическое общество, Оксана Родионова, Алексей Померанцев, 2008 г.),
- The Unscrambler (САМО, Норвегия).

2.2. Приготовление растворов фонового электролита и растворов анализируемых веществ

В качестве индифферентного электролита использовали фосфатный буферный раствор с рН 6.86 (Na_2HPO_4 и KH_2PO_4), который готовили разбавлением точной навески (фиксанал) в дистиллированной воде.

Растворы энантиомеров триптофана готовили растворением точной навески (чистота $\geq 98.0\%$) в растворе фонового электролита с конечной концентрацией триптофана 10^{-3} М. Линейный диапазон концентраций 10^{-3} – 10^{-1} М ($R^2 = 0.982$).

Растворы биологически активных веществ (тиамин, рибофлавин, пиридоксин, цианокабаламин, никотиновая и аскорбиновая кислоты) готовили путем последовательного разбавления до концентрации 10^{-3} М. В качестве фонового электролита использовали физиологический раствор с содержанием NaCl 0.9%.

2.3. Приготовление угольно-пастовых электродов

Для приготовления угольно-пастовых электродов использовали графитовый порошок и растительное масло. Пасту готовили путем гомогенизации смеси графита и масла (1.9:1 масс.) при помощи лабораторного гомогенизатора MPW-309 в течение 7–10 мин. Приготовленную таким образом пасту переносили во внутреннюю полость стеклянной трубки (диаметром 2.0 мм). Токосъемник (медная проволока) непосредственно контактировал с пастой в соответствии со схемой на рис. 2.1. После заполнения электрода и уплотнения пасты поверхность электрода выравнивали на гладкой бумаге. После каждого измерения с использованием токосъемника, выполняющего, в том числе, функцию поршня, выдавливали 1–2 мм пасты с последующей полировкой обновленной поверхности на бумаге.



Рисунок 2.1. Схема угольно-пастового электрода

2.4. Методика вольтамперометрических измерений для анализа временных рядов различных электродов

Использовали трехэлектродный вариант электрохимической ячейки: рабочие электроды – СУЭ, Pt, Au, противэлектрод – СУЭ стержень, электрод сравнения - хлоридсеребряный электрод (Ag / AgCl (3.5 М KCl)). ВАГ

регистрировали с использованием потенциостата/гальваностата Elins-P30S. Для регенерации поверхности электрода использовали пасты ГОИ № 1–3.

Условия непрерывности регистрации ВАГ: 200 измерений линейных вольтамперограмм без механической регенерации рабочего электрода при потенциалах E от -0.5 до $+1.5$ В, скорость развертки потенциалов 500 мВ/с, при постоянном перемешивании исследуемого раствора. Эксперименты проводили при комнатной температуре. Для МГК-моделирования применяли дифференциальные ВАГ.

2.5. Методика измерений для количественного электрохимического мониторинга фонового электролита

Все измерения проводились с использованием потенциостата-гальваностата Elins-P30S и трехэлектродной ячейки, в которой стеклоуглеродный стержень использовали в качестве противоэлектрода, а электрод сравнения Ag / AgCl (3.5 М KCl) – в качестве электрода сравнения.

В качестве рабочих электродов использовались графитовый и платиновый электроды. Стандартный фосфатный буферный раствор (рН 6.86) служил фоновым электролитом. Непрерывно регистрировали 1000 измерений при постоянном перемешивании.

Каждый цикл измерения включает два этапа:

1) Электрохимическая регенерация - пять последовательных циклов со скоростью развертки потенциала 2.5 В / сек.

2) Регистрация вольтамперограмм в фоновом электролите при заданной скорости развертки потенциала 0.5 В / сек в диапазоне потенциалов от 0 до +1.5 В.

2.6. Методика измерений для определения латентной концентрационной зависимости с использованием добавок триптофана

Все вольтамперометрические измерения проводились с использованием потенциостата / гальваностата Elins-P30S (Черноголовка, Россия) и

трехэлектродной ячейки, где в качестве противоэлектрода использован стеклоуглеродный стержень, а в качестве электрода сравнения - электрод Ag / AgCl (3.5 М KCl). В качестве рабочих электродов использовались графитовый и платиновый электроды.

Непрерывно регистрировали 1000 измерений при постоянном перемешивании. Добавку аминокислоты добавляли каждые 100 измерений. Концентрация анализируемого раствора после каждого добавления аминокислоты представлены в таблице 2.1.

Каждый цикл измерения включает в себя два этапа:

1) Электрохимическая регенерация – пять последовательных циклов с потенциальной скоростью сканирования 2.5 В / сек.

2) Регистрация ВАГ в фоновом электролите при заданной скорости развертки потенциала 0.5 В / сек в диапазоне потенциалов от 0 до +1.5 В.

Временной интервал между измерениями составлял 10 сек. Время регистрации ВАГ – 3 сек.

Таблица 2.1. Значения D-триптофана, добавленного в данном буфере растворенного вещества (на фоне раствор фосфатного буфера ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$) с рН 6.86)

Обозначение раствора с добавкой аминокислоты	Объем добавки в миллилитрах	Концентрация аминокислоты 10^{-5} М
«0»	0	0
«1»	0.7	6.54
«2»	1.4	12.3
«3»	2.1	17.4
«4»	2.8	21.9
«5»	3.5	25.9
«6»	4.2	29.6
«7»	4.9	32.9
«8»	5.6	35.9
«9»	6.3	38.7

2.7. Методика измерений с использованием темпоральной мультисенсорной системы

Предлагаемая мультисенсорная система состоит из сенсорного блока с двумя стеклоуглеродными электродами и электрохимической ячейки, потенциостата / гальваностата Elins-P30S и блока математической обработки (рис. 2.2). В качестве фонового электролита использовали стандартный фосфатный буферный раствор (pH 6.86, смесь Na_2HPO_4 и KH_2PO_4), в качестве аналита – растворы триптофана с концентрацией 10^{-3} М.

Электрохимическая активация сенсорного слоя происходит при условии непрерывной регистрации 100 циклов. Этот процесс включает два этапа:

– Электрохимическая регенерация – пять последовательных циклов со скоростью развертки потенциала 2.5 В / с в присутствии одного (L- или D-) раствора энантиомера.

– Регистрация кривой окисления / восстановления ВАГ в растворе при заданной скорости развертки потенциала 0.5 В / с в диапазоне потенциалов 0–1.9 В.

Для проверки возможностей сенсорной системы была проведена серия экспериментов, в которых после активации электродов в растворе одного из энантиомеров электроды помещались в другой раствор энантиомера с последующей регистрацией ВАГ. Каждая ВАГ регистрировалась в течение 16 сек. при цикличности 4 сек., а продолжительность между последовательными ВАГ составила $(16 + 4) = 20$ с. Таким образом, общая длительность всего эксперимента составила $100 \cdot 20 = 2000$ с.

Спектры импеданса регистрировали на импедансометре «Elins» Z500R (Черноголовка, Россия) в диапазоне частот переменного тока от 500 кГц до 10 Гц с амплитудой 5 мВ при постоянном перемешивании на магнитной мешалке.

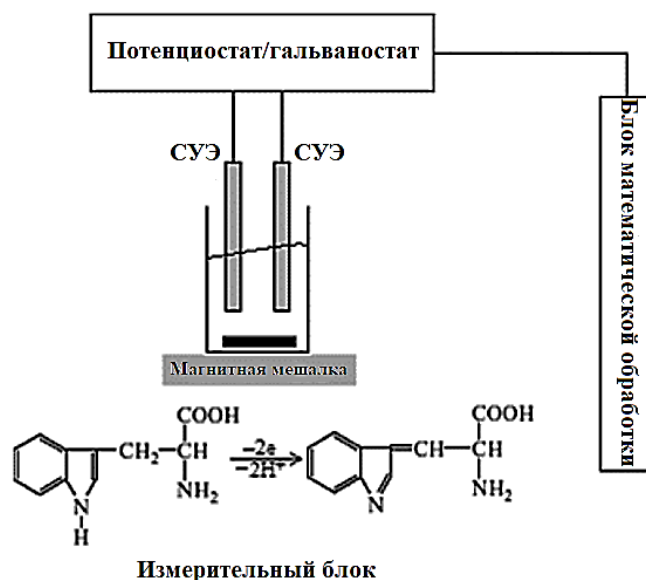


Рисунок 2.2. Схематический блок эксперимента и химическая реакция окисления триптофана [43].

2.8. Методика измерения для исследовании поведения масла в рамках перколяционной модели с угольно-пастовым электродом

Вольтамперометрические измерения проводились с помощью потенциостата / гальваностата Elins. Электрохимическая ячейка состояла из угольно-пастового электрода, используемого в качестве рабочего электрода, и стеклоуглеродного стержня – в качестве противоэлектрода. В качестве исследуемого масла было взято оливковое масло холодного отжима итальянского коммерческого бренда. В качестве фонового электролита служил стандартный фосфатный буферный раствор (рН 6,86, смесь Na_2HPO_4 и KH_2PO_4). Вольтамперометрические измерения проводились в растворе фонового электролита в условиях непрерывного функционирования сенсора и включали 2 этапа:

- 1) электрохимическая активация - 100 последовательных циклов в диапазоне потенциалов от 0.5 до 2.0 В со скоростью сканирования 2.5 В/с;
- 2) регистрация 100 линейных вольтамперограмм в диапазоне потенциалов от 0.5 до 1.5 В со скоростью сканирования 0.5 В/с.

2.9. Методика измерений при исследовании индикаторной реакции

Вольтамперометрические измерения проводились с помощью потенциостата / гальваностата Elins P-40X. В качестве рабочего электрода использовали графитовый. Графитовый стержень и хлоридсеребряный электрод (Ag / AgCl (3.5 М KCl)) использовали в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения соответственно.

В качестве фонового электролита использовали физиологический раствор NaCl 0.9%. В качестве анализируемых растворов были растворы биологически активных веществ (водорастворимые витамины) с добавлением аликвоты анилина и его аналогов (*o*-анизидина и *o*-толуидина).

Измерение проводили в диапазоне потенциалов от -0.2 мВ до 1.7 мВ со скоростью развертки 0.45 В/с. Каждая серия включала регистрацию 100 циклических вольтамперограмм в непрерывных условиях и при постоянном перемешивании. После каждой серии поверхность рабочего электрода механически обновлялась. Для изучения температурной зависимости электрохимическую ячейку поместили в термостат.

ГЛАВА 3. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТЕМПОРАЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ

Граница раздела фаз электрод/раствор уже длительное время привлекает внимание исследователей как своего рода электрохимический микрореактор, в котором протекающие процессы в контролируемых условиях дают полезную информацию о материале электрода, структуре его поверхности, компонентах раствора как в глубине, так в приэлектродном слое и т.д.

Природа аналитического сигнала, который генерируется в этом процессе в формате вольтамперных временных рядов, содержит всю полноту информации об эволюции электрохимической системы. Выбор аппаратуры для измерения сигнала определяется целями и задачами исследования. Если имеют дело с многомерными параметрами; то используют соответствующую математическую обработку, алгоритмы которой также определяются целями и задачами исследования. Это может быть или содержательное моделирование (*hard models*) или формальное моделирование (*soft models*).

Новые материалы и новые технологии формирования структуры поверхности из таких материалов (наноматериалы, композиты на их основе, супрамолекулярные структуры и др.) требуют и новых способов контроля качества создаваемых электродов-сенсоров. Сюда входит контроль морфологии поверхности, степени ее однородности, чистоты и т.д., как на конечной стадии их изготовления, так и в процессе внешнего воздействия в ходе измерения сигнала. Если в отношении измерительной техники в настоящее время исследователь имеет достаточно большое их разнообразие с различной чувствительностью, то в плане построения содержательных моделей для описания динамики электрохимического процесса, который используется в получении аналитической информации, требуются новые приемы и математические подходы. Один из методов количественного описания – метод дискретных геометрических инвариантов.

Выбору его и применению в рамках достижения целей и решения задач диссертационной работы предшествовали предварительные исследования вольтамперометрического поведения углеродных электродов в неравновесных условиях в широком диапазоне потенциалов (до 5000 мВ). При этом графит теряет свойства, принимает свойства инертности и окисляется при достаточно высоких анодных потенциалах до углекислого газа.

В результате его поверхность становится пористой с характерными фрактальными кластерами как на поверхности сенсорного слоя, так и в глубине материала электрода. Экспериментально доказано, что при эволюции системы и основных этапах перехода планарного (плоского) электрода с фрактальной размерностью $D = 2$ при непрерывном функционировании электрохимической ячейки в условиях протекания электрохимических реакций с участием компонентов сенсорная поверхность приобретает фрактальную размерность в интервале $D \in (2;3)$ (рис.3.1).

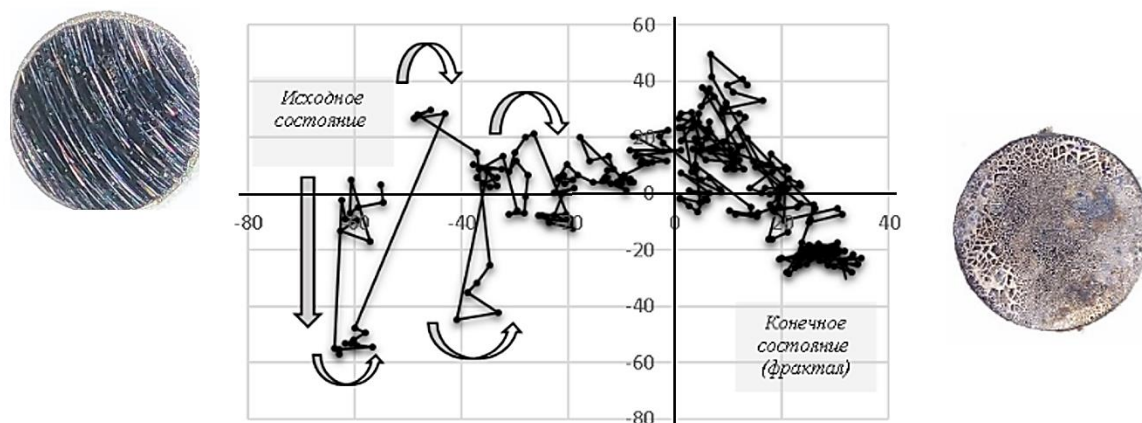


Рисунок 3.1. График счетов МГК-моделирования вольтамперометрического поведения сенсора в условиях непрерывной циклической развертки потенциалов (слева – фотография поверхности электрода в начале эксперимента, справа – фотография поверхности электрода по завершении 2000 циклов окисления/восстановления материала электрода)

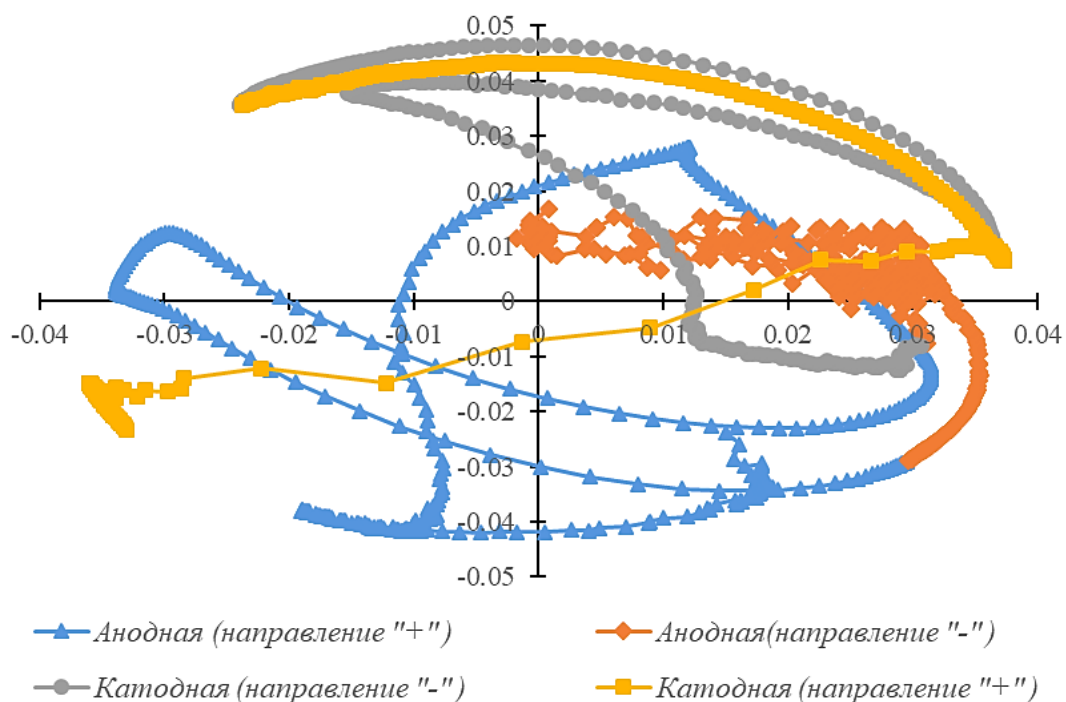


Рисунок 3.2. Области потенциалов, определяющих формирование самоподобных структур на поверхности электрода

С использованием факторного анализа (сравнение рис 3.1 и рис. 3.2) установлено, что анодные токи формируют поверхность во всей области потенциалов (синяя кривая), что обусловлено окислением углерода до углекислого газа с образованием полостей различной пористости. В состоянии, приближенном к конечному – фрактальному, токи в катодной и анодной областях уменьшаются.

Такое «глубокое» изменение структуры поверхности электрода необходимо учитывать в темпоральных подходах к исследованию электрохимических систем, а также при долговременном функционировании мультисенсоров, как при выборе условий регистрации массива данных, так и при градуировках.

Последнее особенно важно учитывать в любом физико-химическом методе анализа, так как в исследуемом концентрационном диапазоне зависимость аналитического сигнала (вне зависимости от его размерности и объема матрицы данных) от концентрации должна быть:

1) количественно описана, то есть определена в явном виде с необходимыми параметрами, связанными с природой аналита и сопутствующих микро- и макрокомпонентов матричного раствора;

2) монотонной при условии, что структура и химический состав материала поверхности не меняется.

В противном случае электрод-сенсор «стареет» настолько, что его аналитический отклик для исследуемых систем и после многократного функционирования будет подчиняться другим аналитическим функциям. Это может привести к артефактам, ошибочным выводам по исследуемому процессу, к погрешности аналитической методики анализа.

В связи с этим ниже рассмотрены условия, при которых не допускается глубокое «старение» электродов, а сам материал электрода частично может модифицироваться без фракталообразования. Это позволяет рассматривать рабочий электрод в качестве сенсора, отклик которого зависит от природы фона и содержания электроактивных и неэлектроактивных веществ в исследуемых растворах.

Для обоснования применимости метода дискретного геометрического инварианта с целью описания эволюции электродов под воздействием электрического тока, химических и электрохимических компонентов и реакций проведен сравнительный анализ вольтамперометрического поведения углеродсодержащего и металлсодержащего электродов по методу главных компонент

Как было описано в литературном обзоре, метод главных компонент является разведывательным методом преобразования результатов эксперимента для выявления внутренней структуры в массиве данных. Направление главных компонент и доля объясненной дисперсии по ГК определяется внутренними закономерностями распределения токов и потенциалов в пространстве данных и пространстве измерений (в случае транспонированной матрицы). Взаимное расположение «облаков» в результате проецирования точек ВАГ на плоскости ГК позволяет судить о

наличии кластеров, уникальных образцов, а также проследить изменение состояния системы при кинетическом эксперименте. Темпоральный подход к извлечению информации о вольтамперометрическом поведении систем предполагает наличие временной структуры в массиве ВАН, а его временную структуру можно определить, нумеруя образцы в хронологическом порядке. Напомним, что каждая точка на графике счетов МГК-моделирования – это вольтамперограмма, а ее расположение в пространстве (плоскости) главных компонент определяется условиями ее регистрации – как инструментальными, так и химическими.

Первой задачей явился модельный эксперимент на примере случайного распределения точек ВАГ. Для этого проведен МГК-анализ массива данных, в котором распределение случайной величины (тока) подчиняется закону нормального распределения. Следует отметить, что в этом случае мы намеренно моделировали отклонения мгновенных токов (dI/dE) относительно среднего значения в условиях получения тысячи и более вольтамперограмм в рабочем диапазоне потенциалов, который используем в дальнейшем для получения реальных вольтамперограмм фонового электролита в отсутствии и присутствии электроактивных веществ.

3.1.1. МГК-анализ модельных вольтамперных временных рядов, полученных в условиях равномерного распределения мгновенных значений токов во времени

Для моделирования используем дифференциальные вольтамперометрические временные ряды с применением функции СЛУЧ.ВЕЛИЧИНА в программном пакете Excel. Массив вольтамперометрических данных – 1700*200. В качестве примера на рис. 3.3 представлена модельная дифференциальная вольтамперограмма при $N=10$.

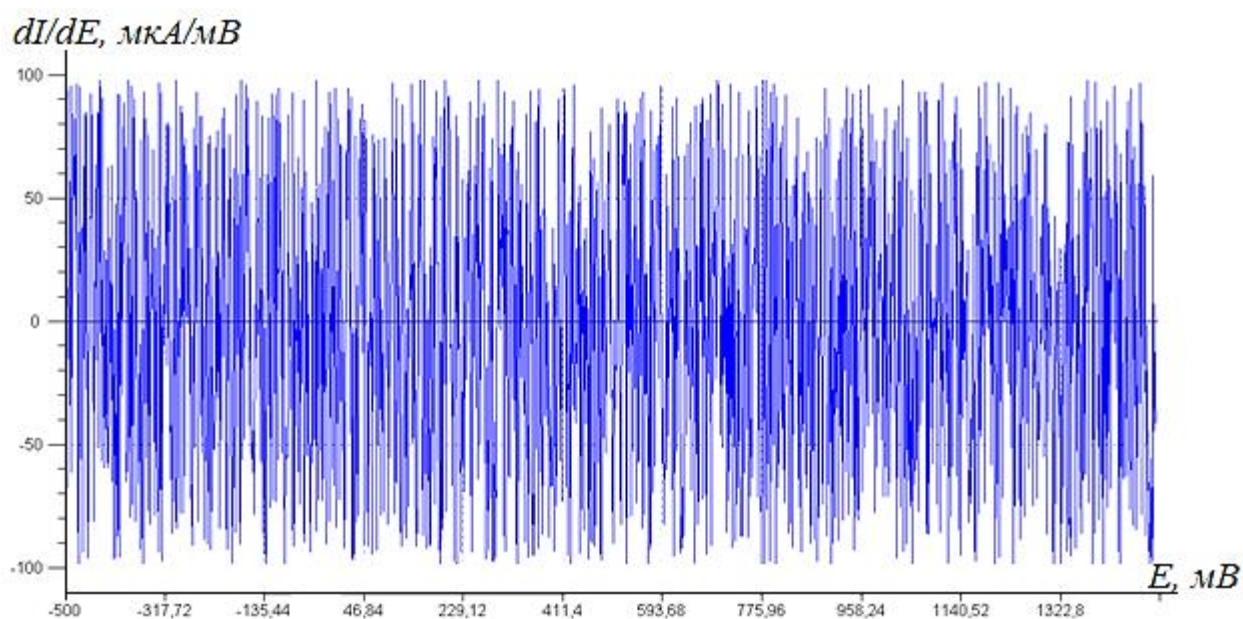


Рисунок 3.3. Вид модельной вольтамперограммы, сформированной с использованием функции случайного распределения мгновенных токов ($N=10$)

Таким образом, мы смоделировали фоновую вольтамперограмму, которая напоминает шум электрохимических сигналов при разомкнутой цепи. Массив вольтамперограмм нетранспонированных временных рядов формируется путем расположения в столбцах значений токов, при этом количество столбцов соответствует количеству измеренных вольтамперограмм во времени (N).

Для примера на рис. 3.4 и 3.5 представлены зависимости мгновенных токов от времени при потенциалах -412 мВ и $+938$ мВ соответственно. На рис. видно, что во времени распределение токов также носит хаотичный характер (шум).

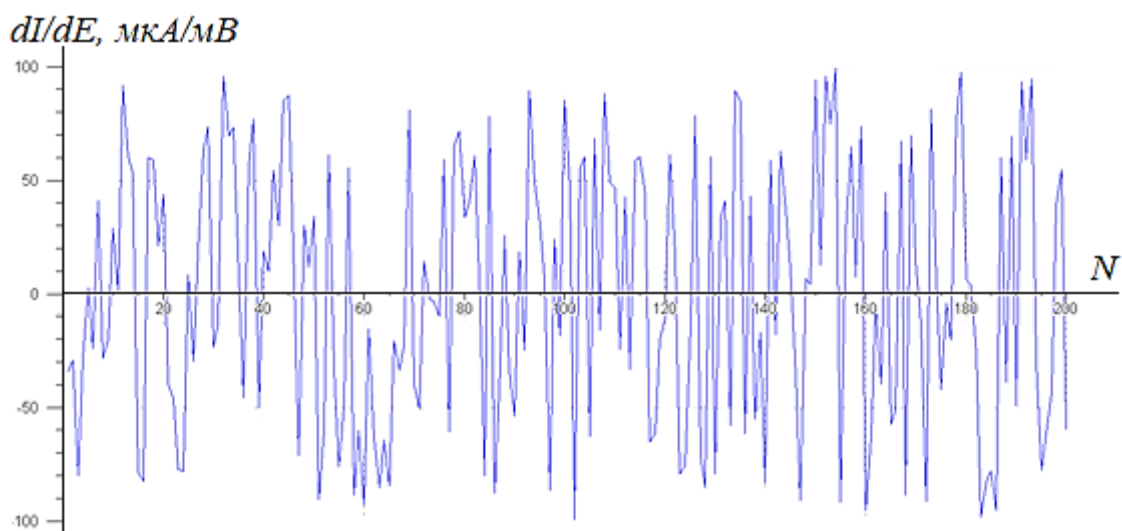


Рисунок 3.4. Вид временного ряда при потенциале $E = -412$ мВ

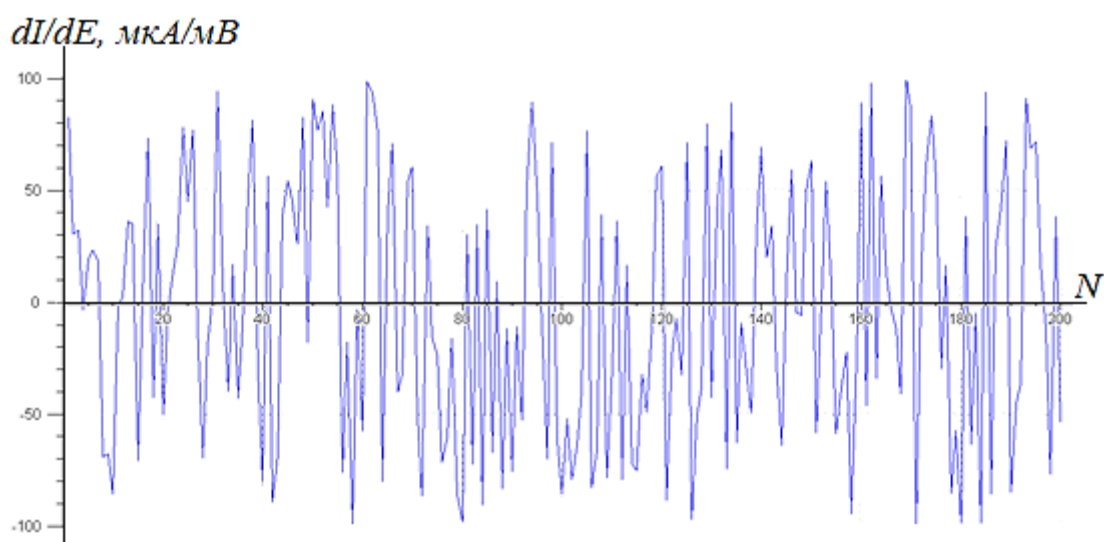


Рисунок 3.5. Вид временного ряда при потенциале $E = +938$ мВ

Формируя матрицу, где столбцы соответствуют распределению токов при определенном потенциале, а строки – время измерения токов, мы получаем транспонированные вольтамперограммы (формируется пространство измерений).

Таким образом, мы имеем случайный набор значений токов при многократных (двухстах) регистрациях модельных вольтамперограмм, подчиняющийся закону равномерного распределения. В этом случае МГК-анализ дает графики счетов, представленные на рис. 3.6.

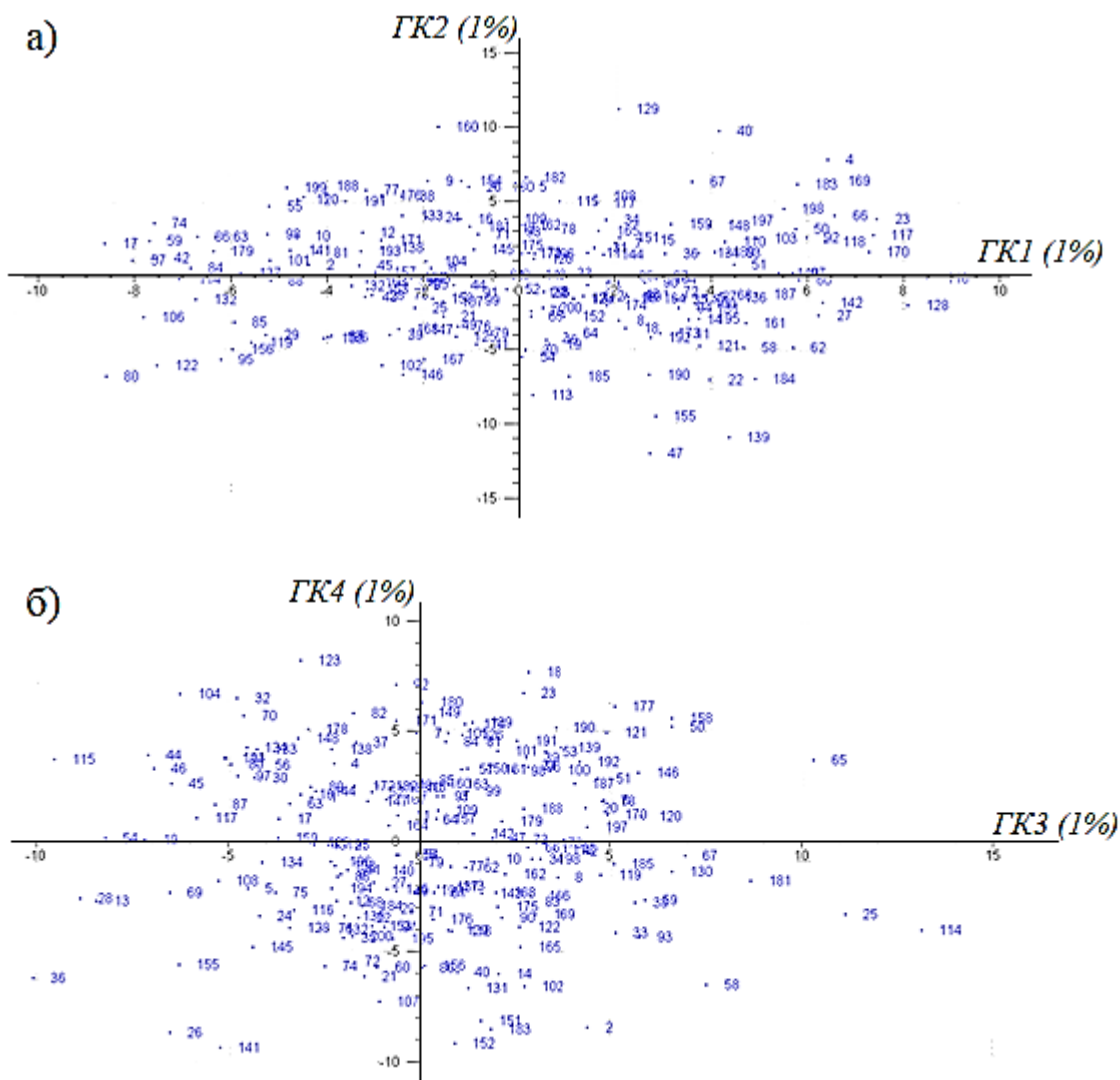


Рисунок 3.6. График счетов МГК-моделирования дифференциальных вольтамперограмм в условиях равномерного распределения токов во времени на плоскости главных компонент: а) GK1-GK2, б) GK3-GK4

На рис. 3.6 видно, что в условиях равномерного распределения токов во времени не наблюдается структуры в данных. При этом значения объясненных дисперсий ГК не превышает 2%. В пространстве главных компонент массив токов представляет собой случайный набор значений, формирующий облако в виде «заполненного» точками эллипсоида (шара).

Таким образом, мы получили МГК-модели априори случайных токов в отсутствие влияния каких-либо электрохимических факторов (природы электрода, природы фона, природы электроактивных веществ). Иная картина

наблюдается в реальных условиях, когда вольтамперные временные ряды формируются в результате проведения вольтамперметрических измерений. Для сравнительного анализа использовали то же количество точек на вольтамперограммах (1700), в диапазоне потенциалов от -500 до $+1500$ мВ.

3.1.2. МГК-анализ вольтамперметрического поведения фона на различных твердых электродах

Вольтамперметрия фона при непрерывном функционировании стеклоуглеродного электрода. В качестве примера на рис. 3.7 и 3.8 представлены дифференциальные вольтамперограммы при $N=20$ и $N=120$ соответственно.

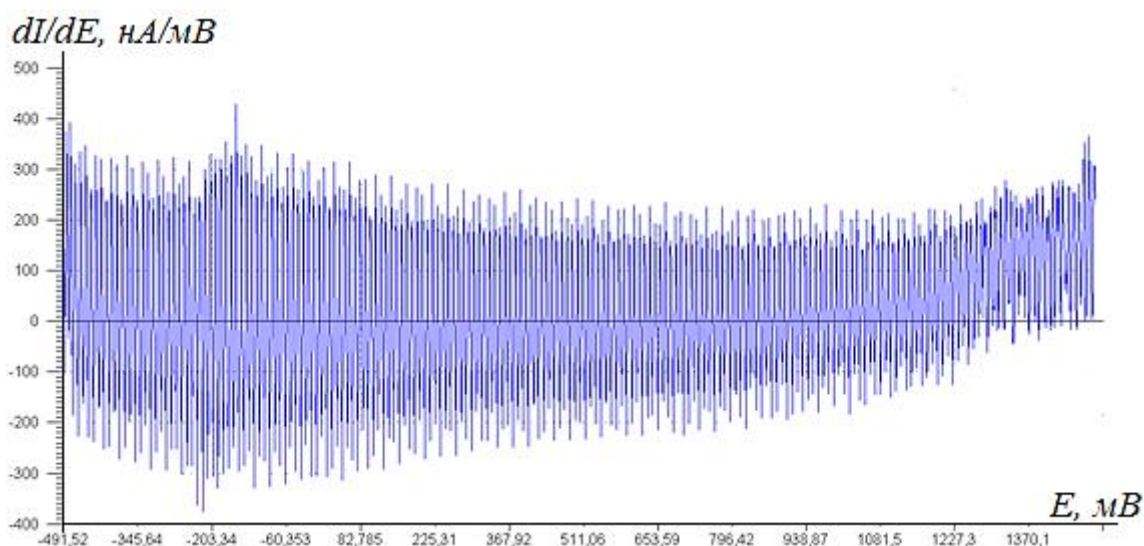


Рисунок 3.7. Вид дифференциальных вольтамперограмм при $N=20$

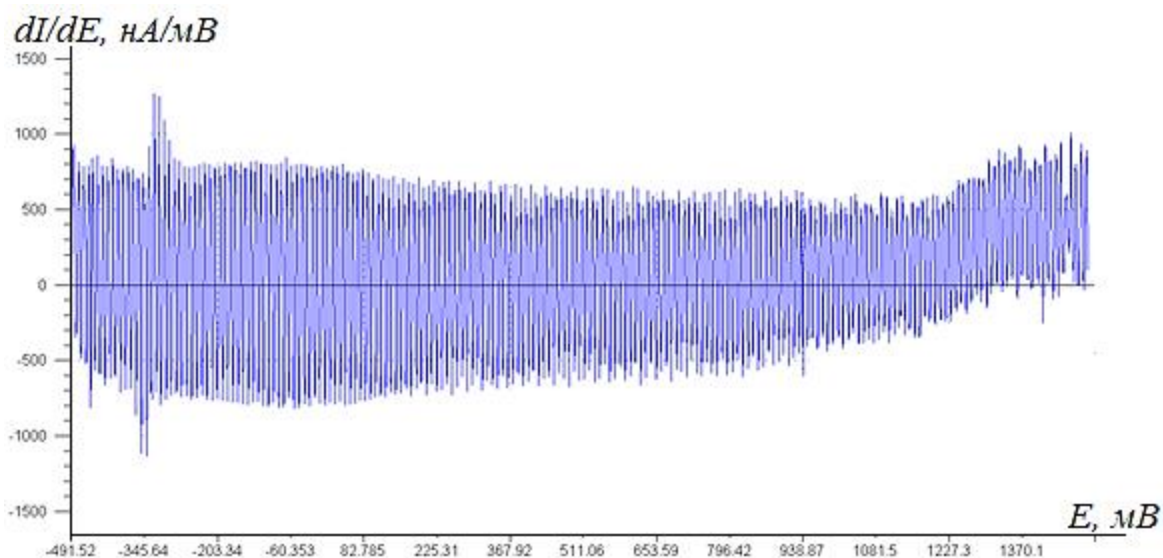


Рисунок 3.8. Вид дифференциальных вольтамперограмм при N=120

Как видно на рис. 3.8., в отличие от модельного эксперимента наблюдается различие в амплитудах колебания токов в областях потенциалов.

Таким образом, визуально видно проявление электрохимических процессов. Так, например, известно, что в анодной области возможно протекание фарадеевских токов окисления электрода и растворителя.

Графики счетов МГК-моделирования представлены на рис. 3.9. Показаны 200 точек, которые формируют в пространстве главных компонент поверхность, напоминающую впадину. Таким образом, мгновенные токи/потенциалы на границе электрод/раствор подчиняются закону, отличающемуся от равномерного распределения случайной величины.

С использованием ПО Surfer показана трехмерная модель временных рядов в пространстве первых трех главных компонент (рис. 3.10.).

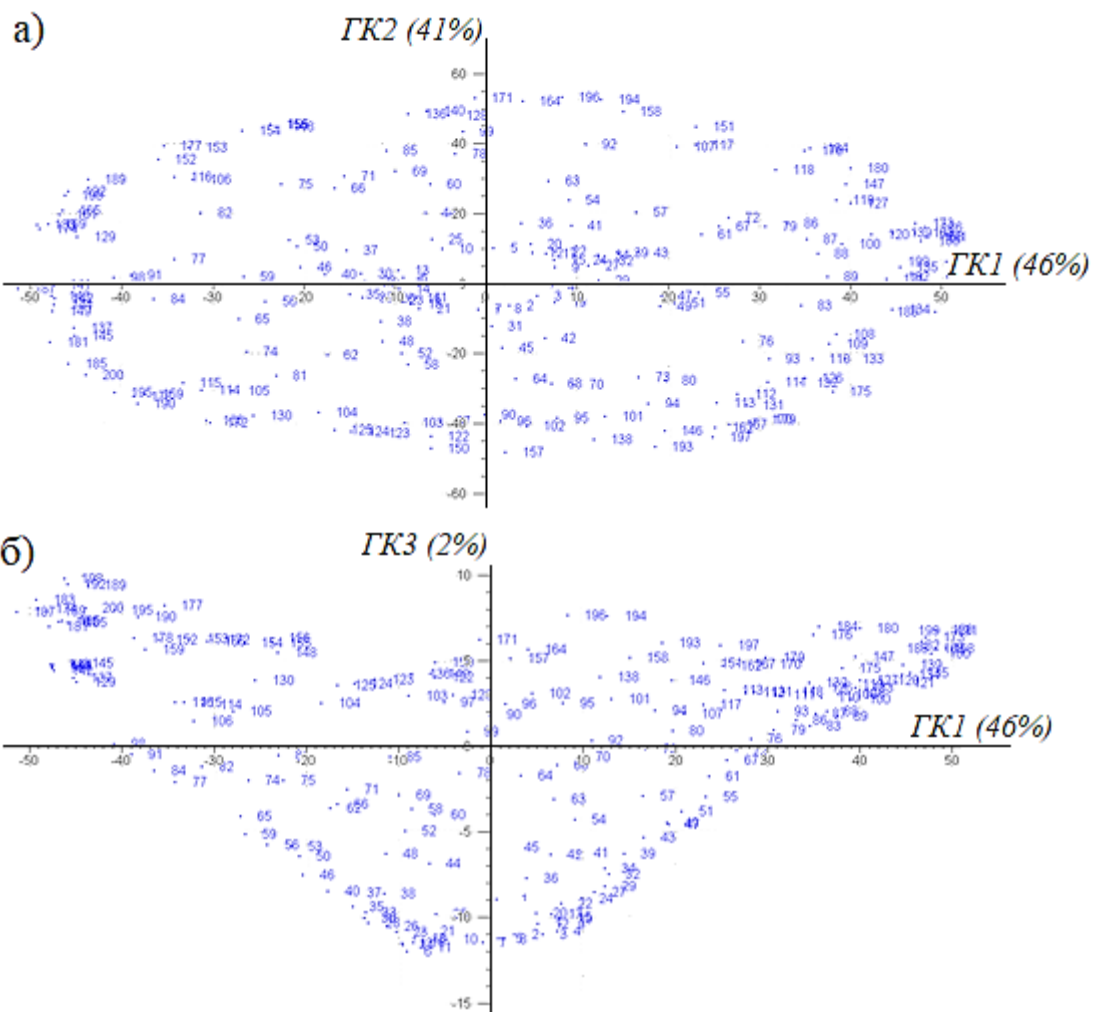


Рисунок 3.9. Графики МГК-моделирования дифференциальных вольтамперограмм, полученных для СУЭ (N=1–200) на плоскости главных компонент: а) GK1-GK2, б) GK1-GK3

Вид поверхности определяется вдоль третьей главной компоненты динамикой изменения ВА МСС:

- синяя область сформирована преимущественно первыми 30-ю ВАГ и имеет наименьший средний радиус концентрических окружностей;
- зеленая область образована вольтамперограммами, зарегистрированные с 50 по 80 цикл; как видно, радиус окружности увеличивается со временем функционирования системы.

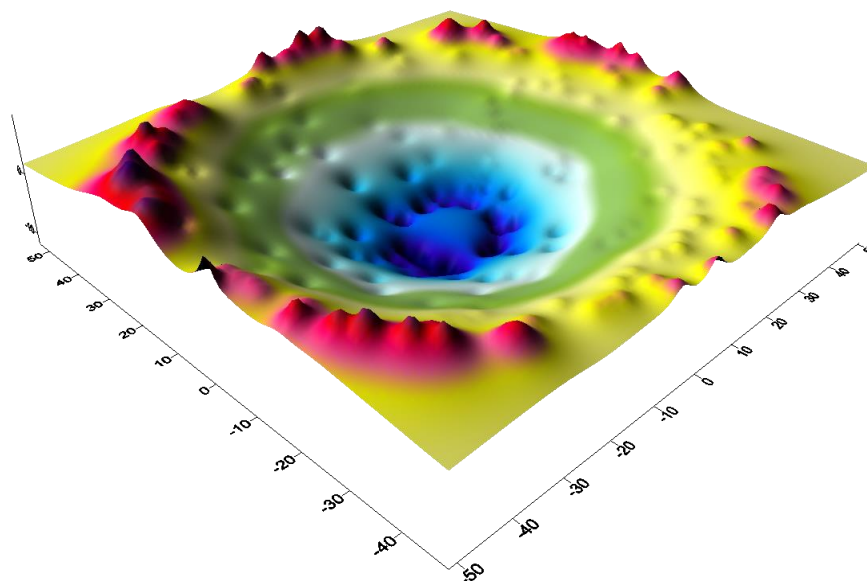


Рисунок 3.10. Поверхность откликов стеклоуглеродного электрода на фоне фосфатного буферного раствора (рН 6.86)

Замечено, что чем больше радиус контура, тем больше размах колебаний мгновенных токов на исходных вольтамперограмм. Такая закономерность в режиме формирования временного контура наблюдается для всех данных. В подтверждении этого на рис. 3.11 представлены для сравнения вольтамперограммы 20-го и 200-го измерений.

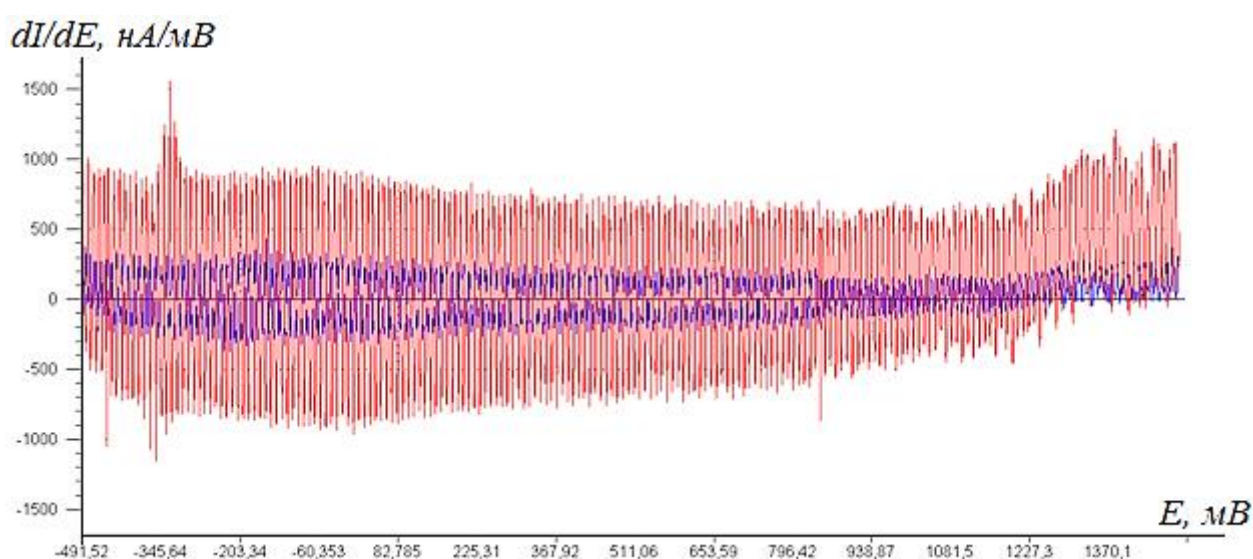


Рисунок 3.11. Вид дифференциальных вольтамперограмм 20-го (синим) и 200-го (розовым) измерений

Феноменологический подход с использованием МГК позволил вскрыть внутреннюю временную структуру вольтамперных временных рядов, которую в первом приближении можно связать с явлением «старения» электродов и «памяти» измерений.

Для объяснения наблюдаемой структуры с позиции основ электрохимической теории реакций и процессов следует выделить следующие возможные анодные реакции:



2) окисление углеродного материала.

По нашему мнению, эти два процесса приводят к изменению шероховатости поверхности, увеличению адсорбции продуктов реакции, их восстановлению в катодной области и др., что в итоге определяет вид ВАГ и в целом - темпоральность всей сенсорной системы.

МГК-анализ вольтамперных временных рядов в пространстве измерений. Темпоральный подход к исследованию вольтамперметрического поведения объектов подразумевает использование значительно большего количества измерений вольтамперограмм при одинаковых внешних условиях. В связи с этим направление главных компонент может быть рассчитано по данным транспонированной матрицы, когда количество исходных факторов определяется временной протяженностью циклов ВАГ (темпоральностью), а не количеством потенциалов (или хронологичностью ВАГ).

Результаты МГК-моделирования транспонированной матрицы ВАГ (рис. 3.12., 3.13) представлены на рис. 3.14.

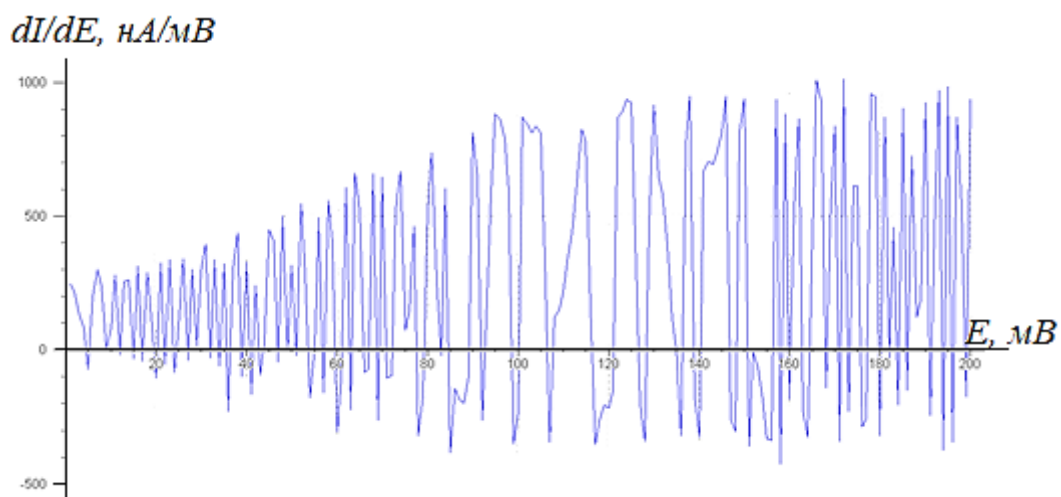


Рисунок 3.12 – Вид временного ряда при $E = -490$ мВ

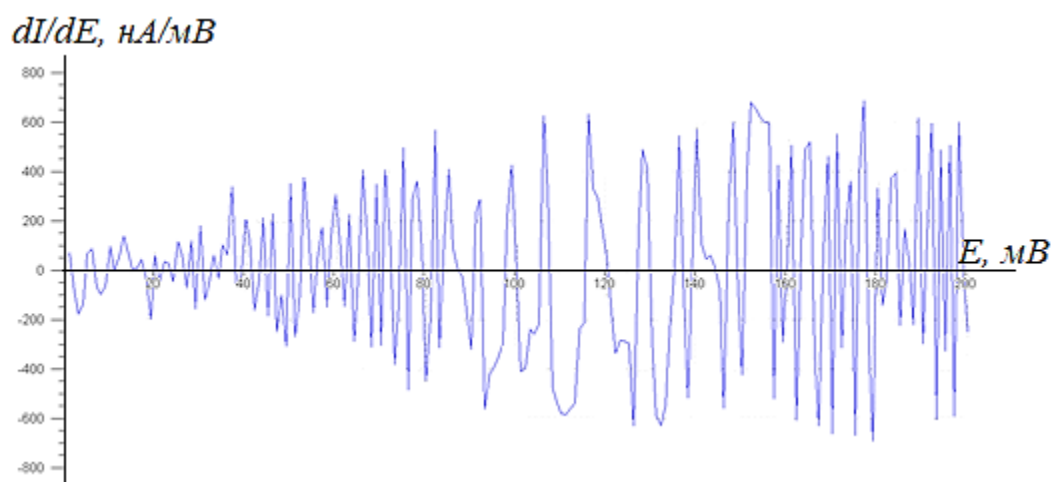


Рисунок 3.13. Вид временного ряда при $E = +700$ мВ

В пространстве трех главных компонент вольтамперные временные ряды, представленные в транспонированном виде, формируют структуру, которая при определенном количестве измерений (протяженности во времени) перестает зависеть от времени и инвариантна. На рис. 3.14 структура выглядит в форме «ШЛЯПУ» без дна (или без крыши).

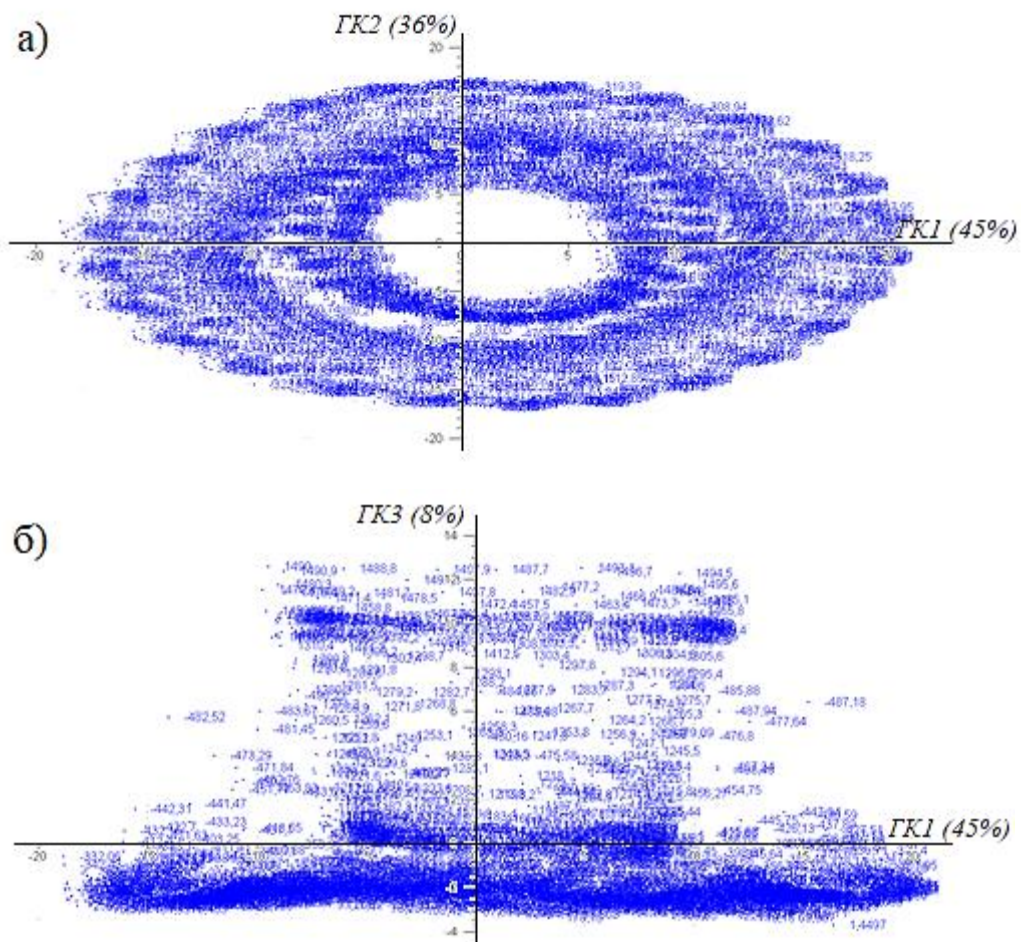


Рисунок 3.14. Графики счетов МГК-моделирования вольтамперных рядов фона с использованием СУЭ на плоскости главных компонент: а) GK1-GK2, б) GK1-GK3 (пространство измерений)

Важно подчеркнуть, что в результате МГК-моделирования данных в пространстве измерений мы получаем новые параметры временной структуры ВАГ, которые невозможно получить и исследовать без темпорального подхода к получению массива данных ВАГ:

- 1) радиус концентрических колец;
- 2) относительное расположение колец вдоль главных компонент.

Временная структура ВАГ платинового электрода отличается от СУЭ (рис. 3.15).

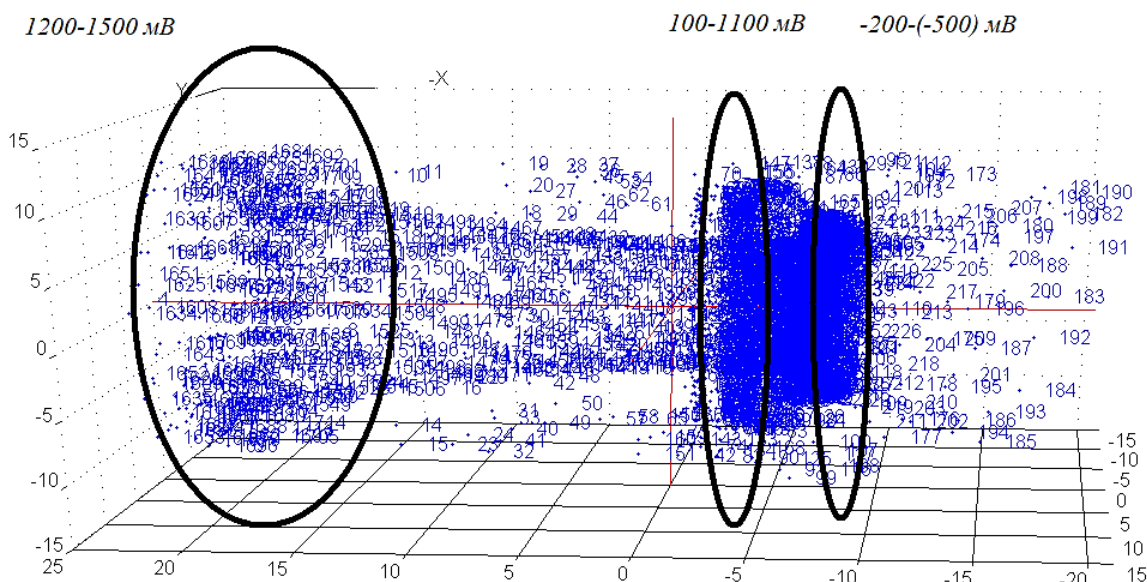


Рисунок 3.15. График счетов МГК-моделирования вольтамперных рядов фона с использованием Pt

Слева расположено кольцо, соответствующее окислению кислорода в диапазоне потенциалов 1200–1500 мВ, справа появилось кольцо, обусловленное восстановлением водорода в катодной области потенциалов. Заметим, что для СУЭ этого кластера нет.

Как известно, в отличие от стеклоуглеродного электрода, перенапряжение водорода на Pt-электроде мало.

Замечено, что через 100 циклов окисления/восстановления размах колебаний токов становится постоянным – независимым от временной протяженности дальнейшего эксперимента. Это обусловлено, по-видимому, качественными переходами состояния поверхности, стабилизацией электроактивных центров, **постоянством фрактальной временной структуры электрохимических процессов.**

С практической точки зрения это означает приближение условий к получению воспроизводимых аналитических сигналов без регенерации сенсоров. С этой целью предложено проводить активацию сенсоров - перед регистрацией линейной вольтамперограммы на электрод воздействовать циклической разверткой потенциалов формы, представленной на рис. 3.16.

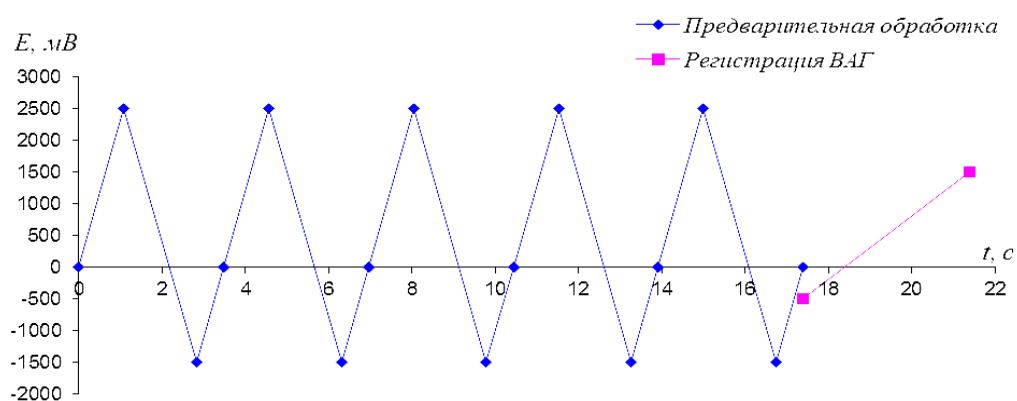


Рисунок 3.16. Форма развертки потенциалов с предварительной электрохимической обработкой сенсора – его активацией.

Вольтамперометрическое поведение МСС в условиях предварительной электрохимической активации СУЭ. Электрохимическая активация приводит к увеличению циклов воздействия на сенсор примерно в 6 раз. На рис. 3.17. видно, что вид ВАГ практически не изменился (сравните с рис. 3.8.): размах колебаний в катодной и анодной области различаются между собой, а анодные токи смещаются в положительную область.

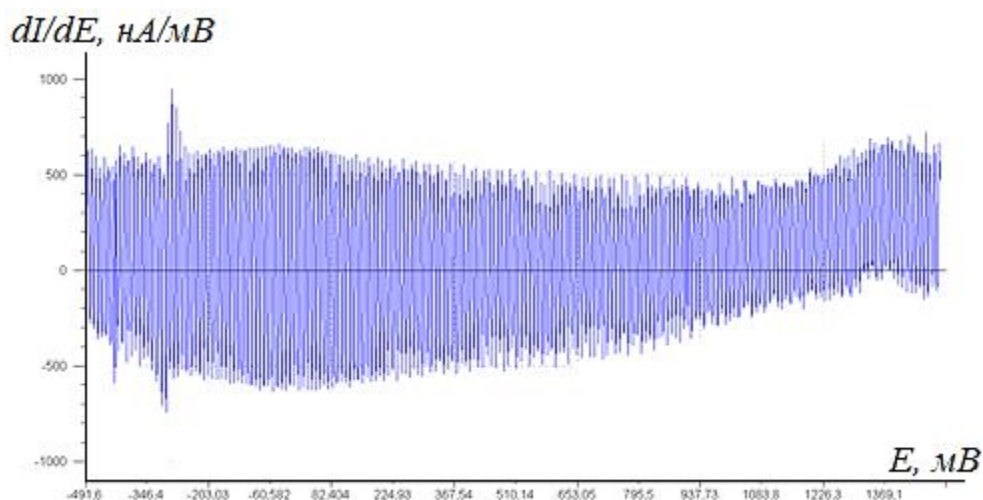


Рисунок 3.17. Вид дифференциальных вольтамперограмм активированного сенсора.

МГК-модель при этом значительно отличается при электрохимической активации электрода (рис. 3.18).

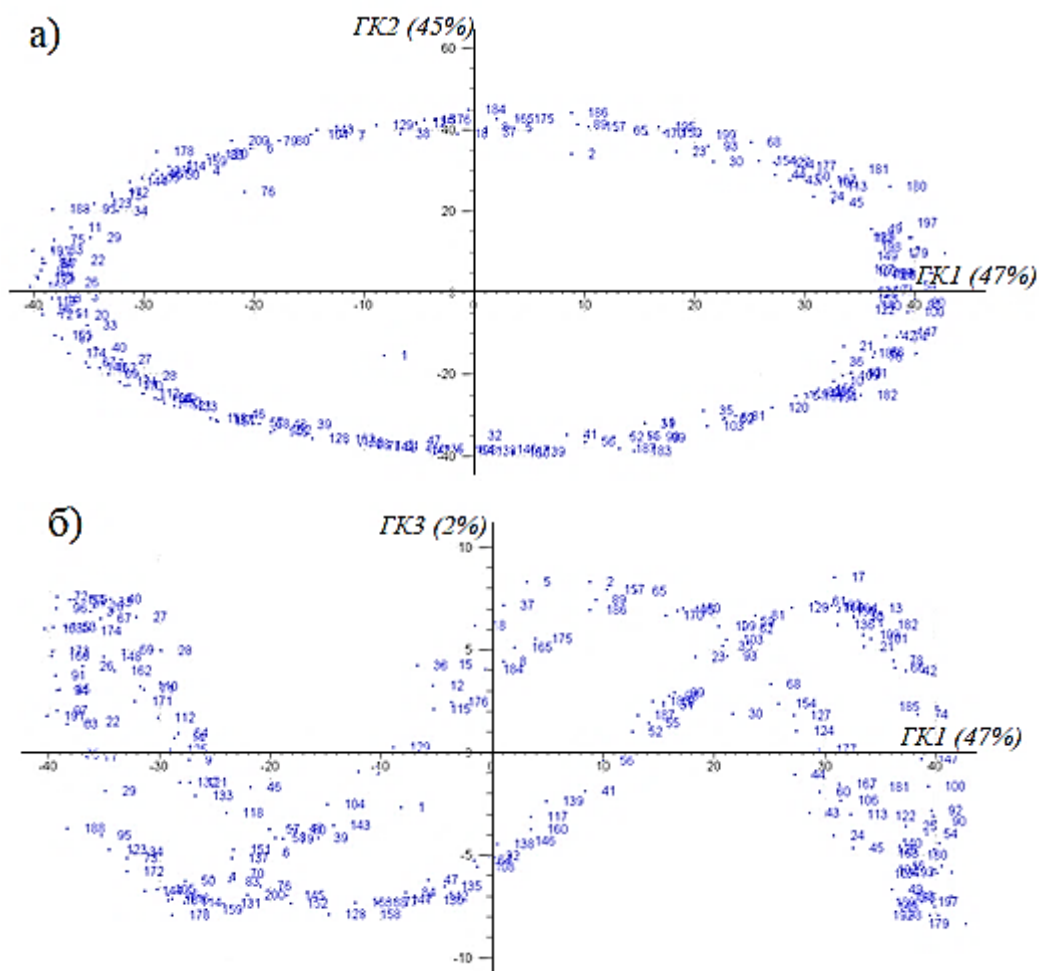


Рисунок 3.18. Графики счетов МГК-моделирования вольтамперных временных рядов фона с активированным СУЭ: а) GK1-GK2, б) GK1-GK3.

С использованием ПО Surfer построена поверхность откликов активированного сенсора (рис. 3.19).

Активация приводит к изменению временной структуры сенсорной системы в пространстве измерений и улучшает временную структуру в пространстве данных (рис. 3.20). Форма «шляпы» сохраняется с более симметричной формой.

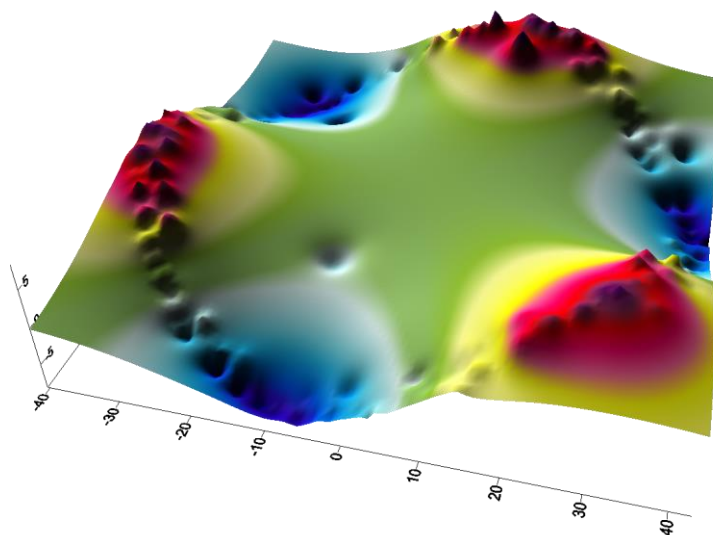


Рисунок 3.19. Поверхность откликов СУЭ на фоне фосфатного буферного раствора (рН 6.86) с предварительной электрохимической обработкой при N=1–200

Влияние природы электрода на временную структуру МСС. Для подтверждения влияния природы электрода на временную структуру МСС в пространстве данных эксперимент повторили для СУЭ, Pt, Au. Данные электроды широко используются при составлении массива сенсоров ВА МСС, отличаются перенапряжением водорода и кислорода, перекрестной чувствительностью к деполяризаторам различной природы.

На рис. 3.19 представлен массив дифференциальных вольтамперограмм фона в исследуемом диапазоне потенциалов.

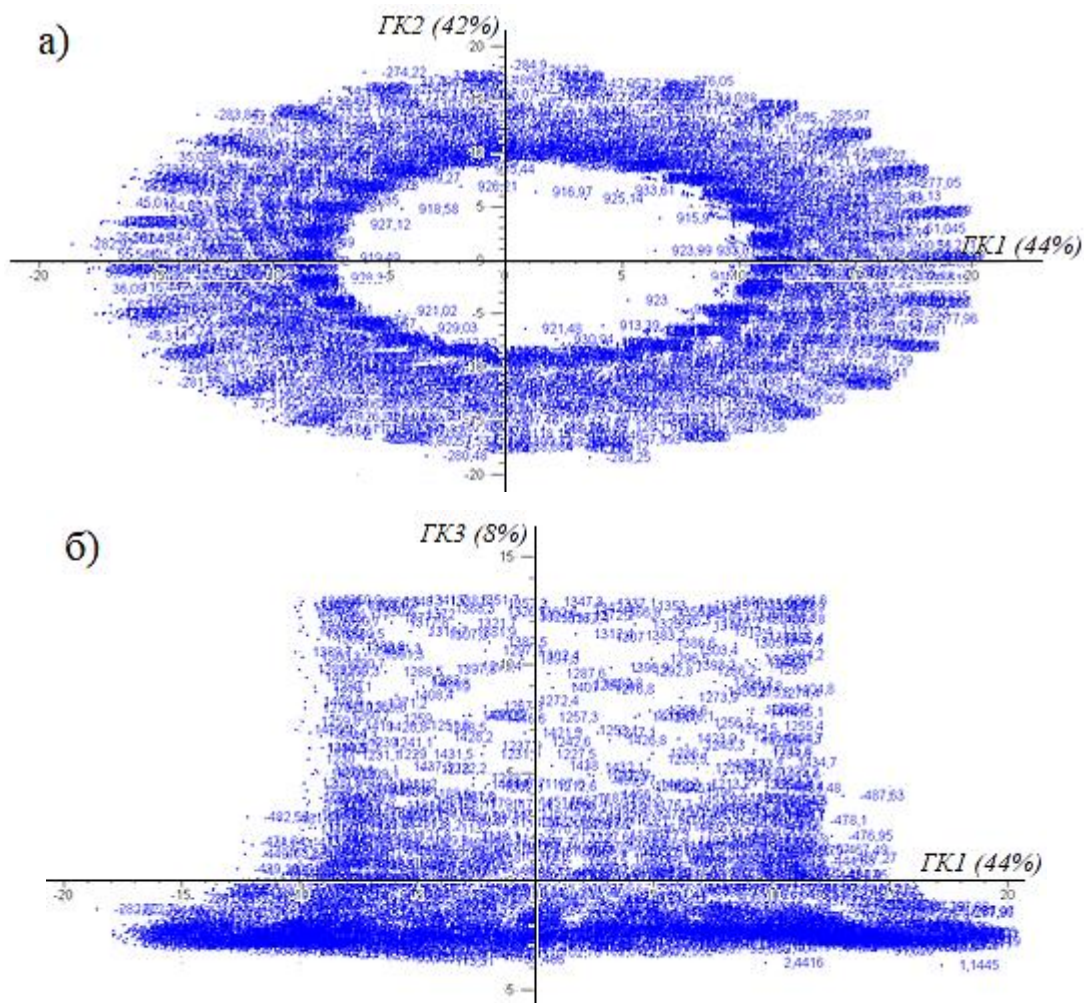


Рисунок 3.20. Графики счетов МГК-моделирования транспонированной матрицы временных рядов с предварительной электрохимической подготовкой электрода на плоскости главных компонент: а) GK1-GK2, б) GK1-GK3.

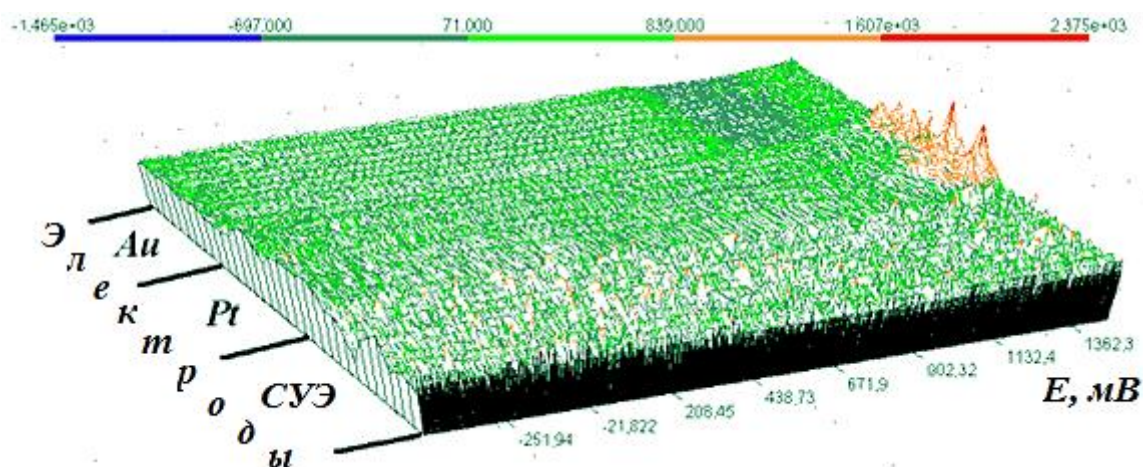


Рисунок 3.21. Массив дифференциальных вольтамперограмм фона в исследуемом диапазоне потенциалов с использованием СУЭ, Pt, Au

На рис 3.19. видны невооруженным глазом некоторые отличия в анодных токах исследуемых электродов. Для платины наблюдаются максимальные значения анодных токов при $E > 1200$ мВ.

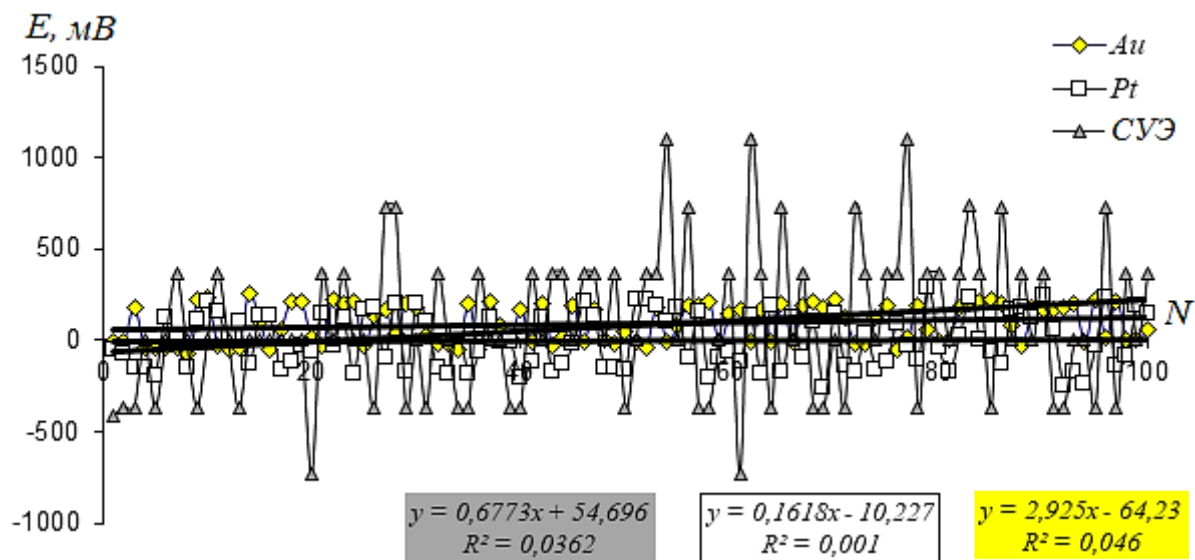


Рисунок 3.22. Вид вольтамперных временных рядов, полученных на фоне фосфатного буфера с использованием СУЭ, Pt, Au

Результаты МГК-моделирования вольтамперных рядов исследуемых электродов (рис. 3.23) позволили сделать следующие выводы:

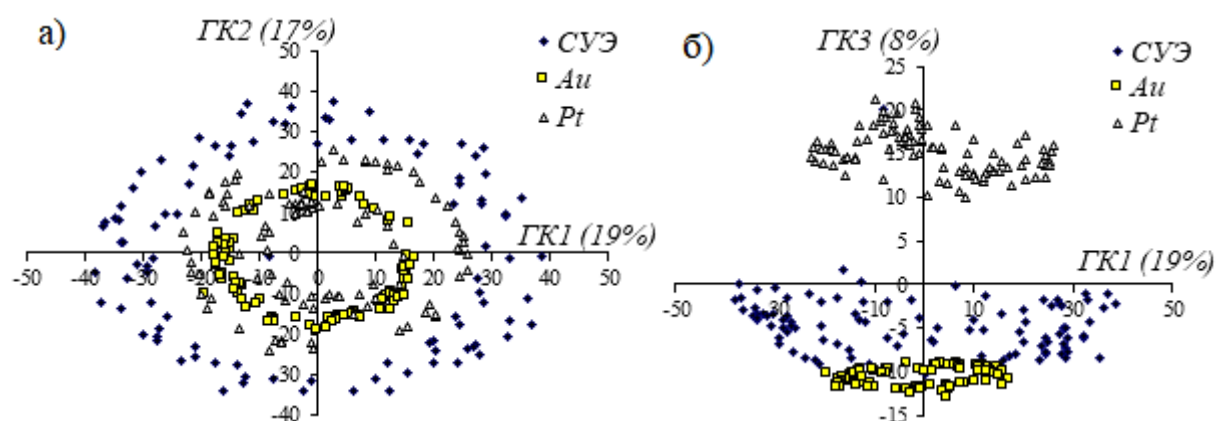


Рисунок 3.23. Графики счетов МГК-моделирования дифференциальных вольтамперограмм с использованием СУЭ, Pt, Au на плоскости главных компонент: а) GK1-GK2, б) GK1-GK3

1. Для стеклоуглеродного электрода характерны большие радиусы колец временной структуры, что связана с большим размахом колебаний токов на исходных ВАГ.

2. Появление больших по величине анодных токов (вследствие меньшего перенапряжения кислорода на платине) приводит к смещению временного кластера платины относительно кластеров СУЭ и золота.

Таким образом МГК-модели вольтамперметрических временных структур СУЭ и Pt в рамках феноменологического подхода показали влияние природы электрода на протяженность кластера, количество, радиус колец и их взаимное расположение. В первом приближении можно считать МГК-модель своеобразным многомерным «отпечатком пальцев» во временном континууме, так как направление главных компонент определяется дисперсией данных во времени и может быть количественно оценена, и учтена при построении МГК-модели только по темпоральной базе данных (ТБД).

Таким образом, МГК-модели в пространстве данных и в пространстве измерений сохраняют информацию обо всех возможных электрохимических процессах, характерных для данного электрода, и параметры его чувствительности.

Как отмечено выше, для количественного описания выявленных временных структур и установления взаимосвязи их параметров с химическим составом электрохимических систем (природой электродов и химическим составом раствора) предложен метод дискретных геометрических инвариантов (ДГИ, DGI). ДГИ позволяет выявить инварианты темпоральной модели, которые в рамках поставленной физико-химической задачи могут являться *характеристическими* при анализе химических компонентов и исследования различного рода физико-химических процессов с их участием в рамках концепции BIG DATA.

Предложенный в работе многомерный подход в условиях темпоральной регистрации «больших данных» в формате вольтамперных временных рядов требует некоторых пояснений и уточнений.

3.1.3. Вводные замечания к многомерным способам количественного описания вольтамперометрического поведения электрохимических систем: особенности интерпретации вольтамперных временных рядов методами хеометрики

Поверхность границы раздела фаз электрод/раствор является дипольным объектом исследования. Эта поверхность служит специфическим микрореактором, в котором многие временные и электрохимические процессы, находящиеся в контролируемых условиях, дают полезную информацию о материале электрода, структуре поверхности, о компонентах раствора, реагирующих в глубине раствора и вблизи двойного электрического слоя (ДЭС) [161, 162].

Эволюция получаемого сигнала (или сигналов в случае использования набора электродов), который регистрируется при протекании процесса, содержит более полную информацию. Выбор надлежащего оборудования определяется целями и задачами, которые могут быть решены при проведении данного исследования. Для описания многомерных параметров, которые появляются в результате использования мультисенсорных систем электродов, необходимы новые подходы к математической обработке массивов данных. Это может быть основано на содержательном или формальном моделировании [163, 164], соответственно. Новые материалы и инновационные технологии, связанные с формированием структурных поверхностей с использованием различных композитов, надмолекулярных структур и т.д., требуют более информативных и сложных методов создания различных электродов-датчиков и с учетом других факторов, которые могут модифицировать данный электрод на стадии его производства или в процессе его реакции с исследуемыми компонентами раствора. С одной стороны, исследователь располагает разнообразным чувствительным оборудованием [165], однако, с другой стороны, для математической обработки полученных данных и построения информативных и эффективных моделей необходимы новые подходы. Наиболее актуальная проблема в этом отношении связана с описанием и

количественной характеристикой поверхности электрода при его постоянном взаимодействии с компонентами раствора.

Эта проблема тесно связана с созданием мультисенсорных систем нового поколения, которые позволяют обнаруживать все временные изменения в процессе его взаимодействия с исследуемым веществом. Когда число измерений довольно мало, существуют математические методы, которые учитывают дрейф обнаруженного сигнала во времени [166], в то время как для многоциклического сенсора (количество циклов измерения велико, $M \geq 1000$), математические методы, относящиеся к количественному описанию эволюции этих сенсоров во времени, недостаточно развиты. В этом случае поверхность электрода существенно изменяется и может отражать различные стадии его электрохимических превращений [167, 168].

Известно, что в инверсионной вольтамперометрии для получения воспроизводимой поверхности рабочего электрода ее поляризуют в циклическом режиме в выбранном диапазоне потенциалов. Этот экспериментальный метод может быть применен также для электродов/сенсоров. Решение задачи контроля сенсора и правильная параметризация процесса его «старения» в условиях непрерывного функционирования сенсора определяют надежность обнаружения возможных следовых количеств компонентов [169]. Известно, что меньшая дисперсия фоновых сигналов (но не их абсолютные значения) расширяет предел обнаружения аналита. Состояние поверхности сенсора в результате продолжительного временного воздействия может быть определено как «самоизменение» или «самомодифицирование».

Становится необходимым описать явление самомодификации поверхности новыми методами, т.к. оно имеет широкие области его возможного применения. Это можно наблюдать в процессе производства катализаторов, различных сорбентов и пористых композиционных материалов, что, в свою очередь, имеет практическое значение в промышленности. Известно также, что создание огнеупорных материалов

включает в себя этап электрохимического интеркалирования графита в различных средах и качество конечного продукта сильно зависит от длительности электрохимического воздействия на электрод, природы фонового электролита, значения приложенных анодных потенциалов и т.д. [170].

Наиболее ярким сравнительным примером долговременного функционирования электрохимических систем является процесс электролитно-плазменной полировки (ЭПП) металлических сплавов, выполняющих функцию анода в электродных системах.

Методики проработаны достаточно давно в практике электрохимической технологии, теоретически полно обоснованы и не вызывают сомнений в их работоспособности, а именно в решении задач выравнивания поверхности, ее полировки, уменьшения шероховатости, анодного растворения с ювелирной!!! точностью защитных покрытий подложки.

Рассматривая ЭПП, как прототип процесса «эволюции» электродов на микроуровне, который мы изучаем в рамках данной диссертационной работы, исследуемые электрохимические системы и электроды также подвержены физико-химическим изменениям в ходе непрерывного процесса регистрации вольтамперометрических массивов данных. Отличие заключается в значениях силы протекаемых токов, диапазона напряжений, в природе токов и интенсивности их проявлений в различных областях потенциалов.

Важно подчеркнуть, что каждое воздействие на электрохимическую систему при непрерывной регистрации вольтамперограмм в темпоральных условиях оставляет след, или как иногда отмечают – «память сенсора», на электродной поверхности, в приэлектродном слое и отражается на изменении, в том числе, химического состава раствора. Это приводит к неизбежному дрейфу вольтамперных сигналов, и все изменения фиксируются в массиве данных в формате вольтамперных временных рядов: дисперсия значений силы токов от ВАГ к ВАГ (емкостных, фарадеевских, адсорбционных и т.д.),

смещение электродного потенциала, изменяется состав границы раздела фаз электрод/раствор, изменяющие силу диффузионные, емкостные, остаточные. кинетические токи и т.п.

В этом случае накапливается богатая информация об исследуемых реакциях и процессах, о составе растворов, усиливаются малые сигналы малой интенсивности, повышается надежность извлечения дополнительной физико-химической информации при условии правильной расшифровки массива вольтамперных сигналов с использованием многомерных подходов. К настоящему времени проработаны достаточно надежно методы анализа временных рядов, полученных в других областях науки и практики, в том числе фрактальные подходы. В связи с этим нами выбраны указанные выше методы, которые надежно позволяют исследовать новые, ранее не изученные форматы и объем вольтамперометрической информации.

Основной хемометрический подход в решении задач интерпретации вольтамперных временных рядов и количественного описания на их основе вольтамперометрического поведения электродов является

РЕГРЕССИОННЫЙ АНАЛИЗ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА КОРРЕЛЯЦИИ И ИНВАРИАНТОВ,

когда каждое последовательное изменение сигналов в массиве вольтамперных данных (при непрерывной последовательной регистрации вольтамперограмм) рассматривается как результат в совокупности всех исторических/предшествующих изменений в системе с текущими изменениями в данный момент времени.

Переносим внимание на особенности процесса ЭПП, а именно последовательное удаление микроколичеств металла с высокой активностью для уменьшения шероховатости поверхности с удалением «бугорков», и сравнивая его с процессами в предложенных темпоральных условиях вольтамперометрии электродов/сенсоров, следует обозначить концепт решения поставленных задач интерпретации вольтамперных временных рядов: *если N – количество вольтамперограмм, регистрируемых непрерывно*

и последовательно в ходе исследования электродных процессов, то имеется такая функция, при которой матрица амперометрических данных $X_{(N+1)}$ функционально связана с матрицей амперометрических данных N_1 .

А сам процесс эволюции, при условии, что протекают процессы с «памятью сенсора», происходят реакции, изменяется состав растворов, частично модифицируется поверхность электродов и т.д., может быть описан известными показателями корреляции этих последовательных массивов данных.

Таким образом, различные форматы выражения коэффициента корреляции в методах многомерного регрессионного анализа и, в частности, в предлагаемом методе ДГИ, определяемом по данным вольтамперных временных рядов, являются качественной и количественной обобщенной характеристикой совокупности всех процессов, происходящих на границе раздела фаз электрод/раствор в условиях многофакторного взаимодействия всех компонентов электрохимических систем (электрод, растворитель, микрокомпоненты фона, макрокомпоненты и т.п.).

Близость его значения к единице свидетельствует об интенсивном процессе эволюции, о работоспособности функционирования сенсорной системы, в частности, о влиянии компонентов раствора на анодное растворение металла, о положительной динамике, к примеру, процесса полирования сплавов.

Таким образом, все известные классические (немногомерные) подходы к термодинамическому и кинетическому анализу, а также к определению и обнаружению веществ в рамках задач аналитической химии, могут быть применены в условия темпоральной регистрации вольтамперограмм.

Так, например, с использованием регрессионного метода проекции на латентные структуры (ПЛС) процесс фрактализации стеклоуглеродного электрода, ранее рассмотренный на рис. 3.1 описывается следующей зависимостью с коэффициентом корреляции более 0.94.

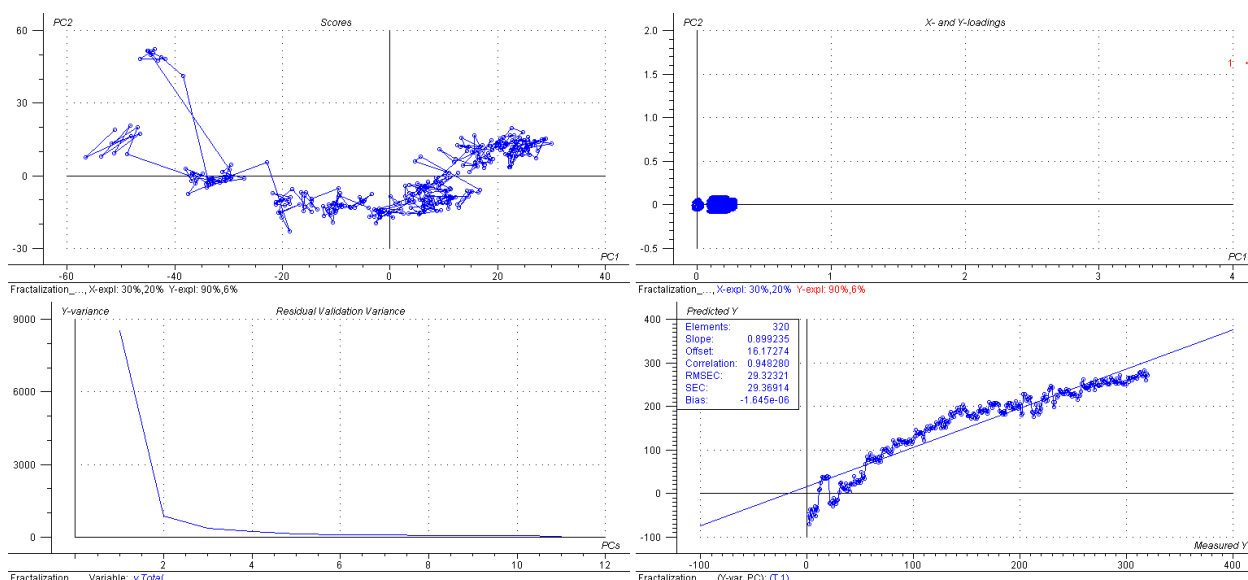


Рисунок 3.24. Результаты ПЛС-регрессионного анализа вольтамперных временных рядов процесса фактализации стеклотуголеродного электрода

На рис. 3.24 видно, что процесс «эволюции» электрода в условиях фактализации поверхности носит в целом хаотический характер с образованием нескольких кластеров, располагаемых все ближе к друг другу по пути конечного образования фактальной поверхности (график счетов Scores) – слева направо.

По форме огибания кривой зависимости обобщенного показателя токов временных рядов (правый нижний график, Predicted Y) от количества циклов регистрации ВАГ, N (Measured Y), вдоль регрессионной линии, можно сделать вывод о наличии, как минимум, трех областей фактализации в ходе всего электрохимического процесса.

Данный пример обосновывает концепт предлагаемых решений для количественного описания особенностей вольтамперометрического поведения электродных систем с использованием многомерного регрессионного/корреляционного анализа.

Следует отметить, что в методе дискретного геометрического инварианта, который используется в работе для описания электрохимических процессов, при внешних контролируемых факторах (природа электрода, природа фона, концентрация добавок различной природы/полярности,

электроактивности, температуры и др.) таким показателем корреляции является угол корреляции α .

3.2. Применение дискретных геометрических инвариантов для количественного электрохимического мониторинга фона

Таким образом, цель – с помощью метода ДГИ выявление модификаций поверхности (возможных тенденций «старения») электродов различной природы и с различной чувствительностью к наличию электроактивных компонентов в растворе – платиновый (*Pt*) и графитовый (*C*) электроды соответственно. Предложенный подход описан в работе [171].

Описание алгоритма. Получен набор экспериментальных данных, содержащий 1000 измерений. Полученный набор был разделен на отдельные группы, каждая из которых, в свою очередь, имела 100 измерений (1–100, 101–200, 201–300, ..., 901–1000).

Первоначально определили, что более чувствительна для обнаружения возможных изменений поверхности электродов кривая $I(U)$, полученная после интегрирования исходных данных.

Подготовленные данные удовлетворяют следующим требованиям

$$\begin{aligned}
 Yn_m &= \frac{DV_m(U) - \langle DV_m(U) \rangle}{stdev(DV_m(U) - \langle DV_m(U) \rangle)}, \\
 DY_m &= Yn_m - \langle Yn_m \rangle, JY_m = Intergal(U, DY_m), \\
 \langle DY \rangle_m &= \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M DY_m, \langle JY \rangle_m = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M JY_m.
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

Здесь параметр $m = 1, 2, \dots, M$ определяет количество общих измерений в одном наборе ($M = 100$) и пространстве измерений. $DV_m(U)$ – исходный набор данных, относящийся к измерению m ; символ $\langle \dots \rangle$ определяет среднее арифметическое значение для каждого фиксированного измерения и рассчитывается в соответствии с выражением (3.2):

$$M_{qp} = \langle (\Delta x)^q (\Delta y)^p \rangle \equiv \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (x - \langle x \rangle - \Delta x_k)^q (y - \langle y \rangle - \Delta y_k)^p,$$

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n A_k, \Delta A_k = A_k - \langle A \rangle. \quad (3.2)$$

Количество точек данных ($j = 1, 2, \dots, N$) для каждого измерения равно $N = 1181$, и любая зависимость от приложенного потенциала U_j определяет пространство данных. Символ *Integral* (x, y) определяет обычный интеграл, рассчитанный по рекуррентной формуле трапеции

$$Integral(x, y) \Rightarrow J_j = J_{j-1} + \frac{1}{2} (x_j - x_{j-1}) \cdot (y_{j-1} + y_j) . \quad (3.3)$$

$\langle Y \rangle_m = M^{-1} \sum_m Y_m$ определяют пару функций, усредненных по всем измерениям.

Эта простая процедура помогает исключить остаточные токи и получить желаемые усредненные кривые, которые можно использовать для сравнения одного набора из ста измерений ($d + 1 - d + 100$) (с $d = 0, 100, 200, \dots, 900$) с другим набором.

Сравнение типичных кривых, соответствующих $1-100$ и $101-200$ измерениям для *Pt*-электрода, иллюстрируются на рис. 3.25 (а, б) и рис. 3.26 (а, б) для пространства данных (dI/dU и $I(U)$) и пространства измерений (DY_m и JY_m) соответственно.

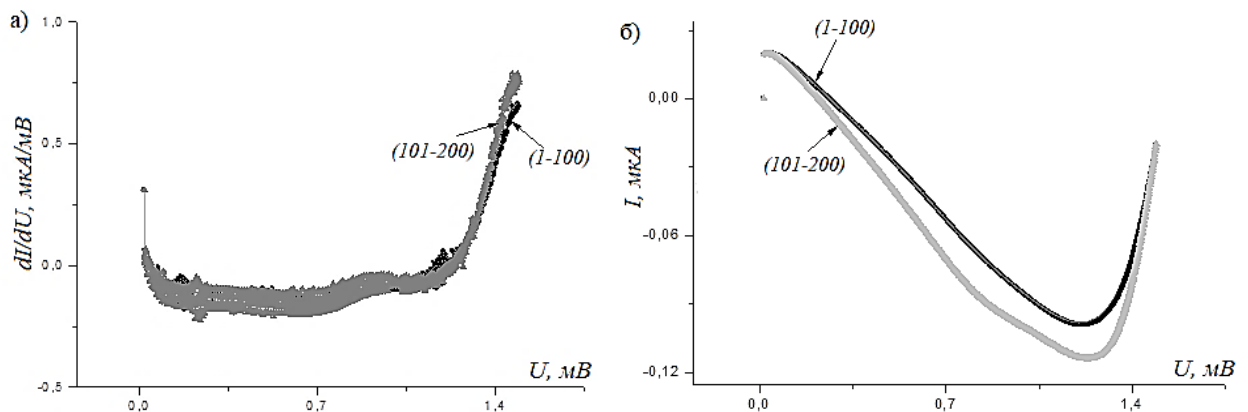


Рисунок 3.25. Сравнение типичных кривых, соответствующих $1-100$ и $101-200$ измерениям для *Pt*-электрода: а) исходные данные, нормированные по стандартному отклонению и усредненные по 100 измерениям; б) данные после интегрирования.

Различия между кривыми по сравнению с исходными кривыми, показанными на рис. 3.25(а), выражены более четко. Рассчитанные корреляции между этими кривыми и выраженные в виде коэффициента внутренней корреляции подтверждают это визуальное наблюдение количественно.

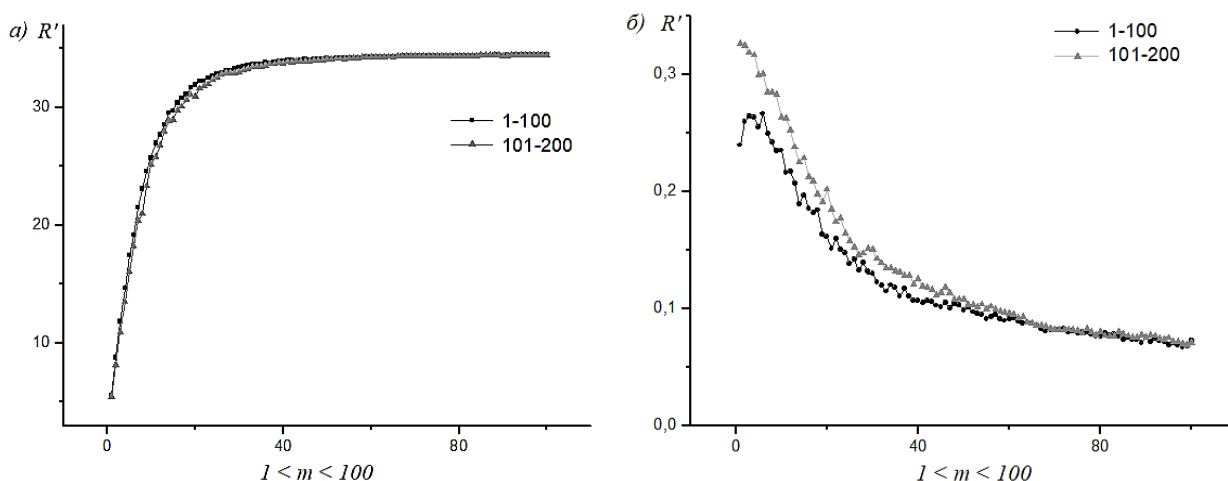


Рисунок 3.26. Поведение множества значений кривых, изображенных на рис. 3.25: а) для исходных кривых; б) для интегральных кривых.

Как видно из рис. 3.26 (а), кривые являются монотонными и близкими друг к другу. Можно сделать вывод, что происходит некоторый процесс на Pt -электроде. Из рис. 3.26 б видно, что кривые более отклонены, следовательно, интегральные кривые могут быть использованы для обнаружения различных добавок, химического изменения электрода и влияния внешних факторов, таких как температура, давление и т.д.

Анализируя эти рисунки, стоит подчеркнуть, что кривые в пространстве данных относительно приложенного потенциала имеют различную чувствительность к присутствию внешнего фактора по сравнению с кривыми, которые показывают диапазон предыдущих кривых по общему количеству измерений ($m = 1, 2, \dots, M = 100$). Параметры корреляции ДГИ второго и четвертого порядков показаны на рис. 3.27 и рис. 3.28 соответственно.

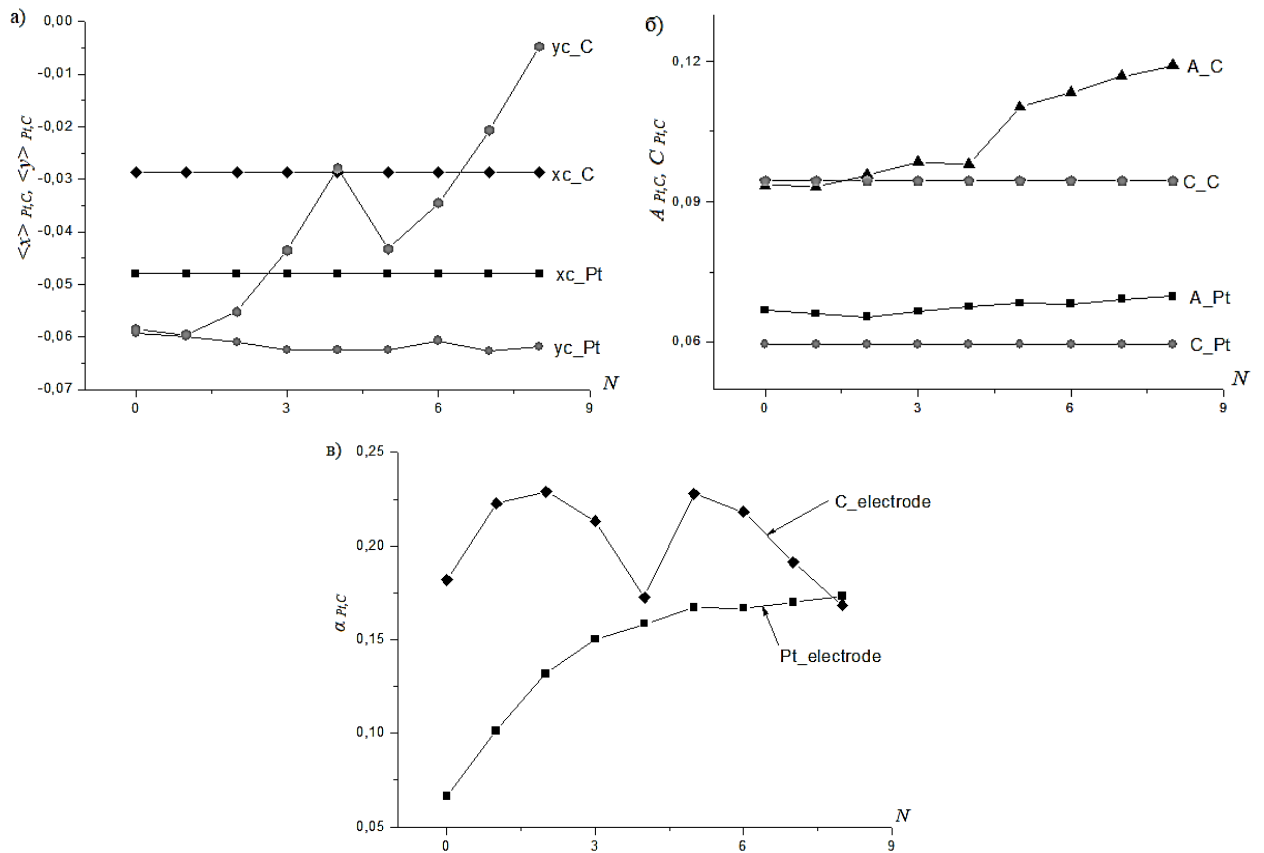


Рисунок 3.27. Распределение параметров ДГИ второго порядка для Pt - и C -электродов: а) $\langle x \rangle$ и $\langle y \rangle$; б) A и C ; в) α .

Как видно из рис. 3.27, центры тяжести $\langle x \rangle_{Pt,C}$ для обоих электродов остаются постоянными, а параметр $\langle y \rangle_{Pt,C}$ изменяется. Эти изменения для C -электрода выражены более отчетливо и не монотонно по сравнению с поведением центра тяжести $\langle y \rangle_{Pt}$ для Pt -электрода (самая низкая кривая). Поведение параметра C для обоих типов электродов остаются постоянными, в то время как параметр A изменяется. Как и в предыдущем случае, для C -электрода эти изменения выражены более отчетливо по сравнению с Pt -электродом. Поведение угла корреляции α для двух типов электродов наиболее интересно по сравнению с другими графиками. Демонстрируется монотонное поведение для Pt -электрода, в то время как для C -электрода это поведение не является монотонным и менее коррелированным. Этот угол (в

доле радиан) отсчитывается относительно угла $\pi/4$ в направлении часовой стрелки, образованной кривой $Y = X$.

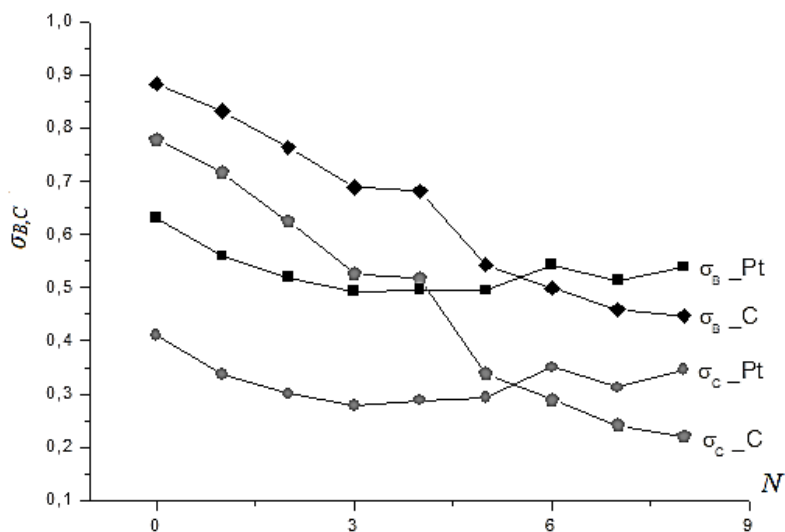


Рисунок 3.28. Поведение параметров σ_B и σ_C ДГИ четвертого порядка.

Как показывает анализ рис. 3.28, параметры σ_B и σ_C наиболее чувствительны к возможным изменениям состава исследуемого раствора с использованием *Pt*- и *C*-электродов. Если последовательности сильно коррелированы, то эти параметры стремятся к значению единицы. Наблюдается явление ослабления корреляции, как и для всех проанализированных параметров. Квазимонотонное поведение наблюдается для параметров σ_B и σ_C , соответствующих *C*-электроду.

Для объяснения полученных результатов в рамках параметров ДГИ стоит указать следующее:

1. Получение стабильного отклика сенсора является важной проблемой электроаналитической химии. Помимо механической очистки поверхности сенсора, его обработки различными растворами и реагентами применяется электрохимическая регенерация поверхности сенсора.

Эффективность электрохимической регенерации зависит от диапазона рабочих потенциалов, скорости развертки, состава фонового электролита и т.д. Для каждого конкретного случая выбор условий регенерации имеет эмпирический характер. Прямой контроль, связанный с состоянием

поверхности сенсора, ограничен, особенно в обычных условиях анализа. Стоит отметить, что низкая чувствительность сенсора, его стабильность или дрейф во времени не могут повлиять на точность полного анализа.

2. В случае наноэлектроаналитики (исследуются образование различных наноструктур на поверхности электрода, химические реакции растворенных компонентов с наночастицами, расположенными на поверхности электрода и т.д.) конечный результат сильно зависит от структуры и состава наноструктур, формируемых на поверхности данного электрода [172]. Установлено, что данные, полученные в длительных условиях, сильно зависят от материала используемого электрода, в частности, *C*-электрод демонстрирует более сильные изменения поверхности по сравнению с *Pt*-электродом.

3. Известно, что для модификации поверхности графита используется электрохимическая интеркаляция в различных фоновых электролитах. В результате применения этого процесса наблюдаются следующие модификации:

- а) частичное окисление углерода;
- б) образование полостей между слоями графитовых колец;
- в) проникновение молекул и ионов из растворенных веществ внутрь образованных углеродных полостей;
- г) формирование новых химических соединений с углеродом.

Данный эксперимент приводит к образованию некоторых областей, в которых регистрируемый сигнал изменяется монотонно или с резкими перекрестными изломами на динамических кривых, где формирующаяся структура графита может быть резко изменена. Эти изменения для графитового электрода заметны также на рисунках 3.27 (а, б, в), которые показывают поведение количественных параметров, принадлежащих ДГИ второго порядка. На рис. 3.28 они также заметны, особенно в случае, когда сравниваются измерения (0–100) и (401–500). Этот заметный поперечный излом в той же области появляется на всех соответствующих кривых, характеризующих поведение *C*-электрода, на рис.3.27 (а, б, в).

4. По сравнению с графитом платина является химически инертным материалом. Основные изменения происходят на металлической поверхности *Pt*. В результате электрохимического поглощения получают кислородные и гидратные пленки с внедрением молекул и ионов из фонового электролита. На поверхности *C*-электрода наблюдается постоянное изменение графитовых слоев, которые химически модифицируются с увеличением расстояния от исходного слоя, в то время как на *Pt*-электроде наблюдается рост плотной пленки, образованной из кислорода, а атомы гидрата реагировали с чистой поверхностью *Pt*. В результате 1000-кратных циклов активации поверхность *C*-электрода становится рыхлой, в то время как для *Pt*-поверхности наблюдается противоположная тенденция, т.е. образуется плотная пленка без существенной модификации структуры *Pt*-электрода [173, 174]. Интересно отметить, что образование оксидной пленки монотонно во времени. Этот факт подтверждается кривыми, изображенными на рис. 3.27, 3.28 и относится к *Pt*-электроду.

С помощью предложенного подхода можно количественно выявлять все качественные изменения анализируемых ВАГ, обнаруживать монотонные области и выделять участки перекрестных разрывов, где возможны резкие изменения поверхности. Для этой цели можно использовать количественные параметры ДГИ второго порядка ($\langle x \rangle$, $\langle y \rangle$, A , C , α) и наиболее чувствительные параметры ДГИ четвертого порядка – σ_B и σ_C определены выражением

$$\begin{aligned}
 B_4 &= \frac{\langle (\Delta x)^3 \rangle}{\langle (\Delta x)(\Delta y)^2 \rangle} A_4 \equiv \sigma_B A_4, \\
 C_4 &= \frac{\langle (\Delta x)^3 \rangle \langle (\Delta y)(\Delta x)^2 \rangle}{\langle (\Delta y)^3 \rangle \langle (\Delta x)(\Delta y)^2 \rangle} A_4 \equiv \sigma_C A_4, \\
 A_2 &= \left[6 \langle (\Delta x)^2 \rangle - 2 \sigma_B \langle (\Delta y)^2 \rangle \right] A_4 \equiv S_A A_4, \quad (3.4). \\
 B_2 &= 4 \sigma_B \langle \Delta x \Delta y \rangle A_4 \equiv S_B A_4, \\
 C_2 &= \left[6 \sigma_C \langle (\Delta y)^2 \rangle - 2 \sigma_B \langle (\Delta x)^2 \rangle \right] A_4 \equiv S_C A_4.
 \end{aligned}$$

Данный подход может быть использован для количественного сравнения любой пары случайных множеств, расположенных в 2D-плоскости, в частности для изучения электрохимических данных в присутствии и отсутствии электроактивных веществ в следовых количествах.

3.3. Обнаружение добавок с помощью дискретных геометрических инвариантов

Под электрохимическими методами анализа мы подразумеваем расшифровку и описание измеренных вольтамперограмм, связанных с взаимодействиями на границе раздела фаз электрод/раствор в многокомпонентном растворе, содержащем набор электроактивных соединений. Получаемые ВАГ дают возможность извлечь качественную или количественную информацию о содержании веществ, которые участвуют в электрохимических окислительно-восстановительных реакциях на электродах. Современные инструментальные возможности вольтамперометрических методов характеризуются высокой чувствительностью и экспрессностью при обнаружении различных органических/неорганических веществ. Благодаря этой возможности, ВАГ, измеренные для разных растворов ($I(U)$), широко используются при обнаружении следовых количеств различных веществ.

В последние десятилетия активно стали использоваться различные численные методы для обработки измеренных данных в электрохимии. Они позволяют обрабатывать многомерные массивы данных, включая большое количество точек данных. Эти методы ускоряют также экспресс-анализ многих веществ, присутствующих в многокомпонентном растворе. В теории и практике электроаналитической химии этот прогресс приводит к появлению компьютерно-ориентированных аналитических систем для одновременного обнаружения веществ, имеющих одинаковую природу, классификации сложных веществ, установления их сходства/различия методами хемометрики. Особое внимание в современных публикациях уделяется

проблеме обнаружения и количественной оценки присутствия микроэлементов. Известно, что различные методы [1, 175, 176] позволяют определять содержание аналитов в относительно широком диапазоне малых концентраций с приемлемой точностью. Однако для достижения этой цели, как правило, используются предварительные результаты его разделения во избежание искажений этого анализа или же конкретные методы накопления искомого отклика. Сложный состав исходного сигнала требует использования более чувствительных и избирательных методов для его правильного обнаружения. Идея их объединения с высокочувствительными методами должна быть подкреплена новыми методами их математического моделирования, быстрым развитием наноэлектроники, которая объединена с компьютеризированными методами обработки физико-химических параметров, сопровождающих эти сигналы. Наблюдается тенденция к миниатюризации существующих экспертных аналитических систем, обладающих всеми необходимыми характеристиками макро-устройств: лаборатории «на чипе» [177, 178], системы типа «электронный язык», «электронный нос» [179, 180], наносенсорные «умные» детекторы [181, 182].

Социальная задача, отражающая потребности населения в повышении качества продуктов питания, воды и лекарств, сосредоточена на создании компактных, надежных и чувствительных карманных анализаторов. Качество и надежность этих карманных устройств/гаджетов зависит от некоторых важных факторов. Их можно описать, учитывая причину, вызывающую случайные флуктуации слабого сигнала (шума) и его сильную дисперсию, охватывающую рабочий диапазон концентраций аналита. Без специальных математических и других методов становится невозможным поддерживать желаемую концентрацию в требуемом диапазоне. Поэтому проблема оценки флуктуаций, их «количественного считывания», контроля, ограничения шума или, в некоторых случаях, усиления шума остается актуальной проблемой в электрохимии. Для нахождения диагностических и математических методов необходимо разработать довольно «общие» подходы, которые должны быть

чувствительными, надежными, относительно простыми (с математической точки зрения) и свободными от ошибок обработки, а также для любого портативного устройства.

В данном параграфе представлены результаты вольтамперометрических исследований временных рядов «ток-потенциал», которые образуются при повторных окислительно-восстановительных процессах в растворе в условиях, когда одно из электроактивных веществ незначительно варьируется. В качестве последнего была выбрана аминокислота D-триптофан. Данная аминокислота участвует в различных реакциях электрохимического окисления, варьируя свою активность в зависимости от материала электрода. Важно также отметить, что D-триптофан относится к энантиомерам, и его присутствие в виде смеси в фармацевтических препаратах крайне нежелательно. Следует ожидать, что его сигнал не может быть на уровне, сопоставимом с уровнем случайных колебаний/шумов. Применение мультисенсорной электрохимической системы становится неэффективным, если количество анализируемых компонентов велико, а чувствительность каждого микродатчика, образующего систему, низкая.

Выбор аминокислоты в качестве аналита обусловлен также тем, что в зависимости от материала электрода (*C* или *Pt*) она обладает различной электроактивностью. Во многих случаях это различное поведение связано с математическим методом, который используется для извлечения слабого сигнала [8, 51, 183]. В нашем случае на *C*-электроде эта аминокислота легко окисляется с образованием четко выраженного сигнала, однако на *Pt*-электроде она не дает четких пиков окисления. Поэтому часть полезной информации теряется.

С целью повышения чувствительности мультисенсорных систем нами был использован общий метод, описанный в предыдущем параграфе. В таблице 3.1 перечислены существующие традиционные методы, используемые в обработке электрохимических данных, а также их недостатки / ограничения.

Стоит отметить, что по сравнению с существующими методами, метод ДГИ содержит только экспериментальные ошибки, связанные с измерениями и используемым оборудованием. Предположения модели и ошибки обработки отсутствуют.

Таблица 3.1. Основные методы, используемые в электрохимии для обнаружения малых добавок.

Используемый метод	Основное ограничение	Комментарии
Метод главных компонент	В однозначном разложении используются только 3-4 основные компоненты. Влияние других компонент не оценивается должным образом.	Широко используемый метод в хемометрике для выявления возможных корреляций между двумя случайными последовательностями.
Вейвлет-разложение	Критерий выбора собственного вейвлета из широкого семейства вейвлетов отсутствует. Каждый выбранный вейвлет имеет свою собственную ошибку обработки, и во многих случаях ее нельзя оценить и применить для анализа наношума в интервале 10^{-9} – 10^{-6} А.	Существуют неконтролируемые ошибки, связанные с применением непрерывных вейвлетов к дискретным данным. Этот метод важен при обнаружении слабых сигналов, связанных с обнаружением «следовых» веществ.
Метод Тимашева (фликкер-шумовая спектроскопия)	Основное предположение связано с <i>непрерывным</i> представлением начальной последовательности (с наложенными определениями прерывистости, всплесков, выбросов и т.д.)	Окончательные выражения выводятся из аппарата непрерывной математики и интегрального Фурье-преобразования. Эти ошибки обработки не оцениваются должным образом при анализе выбранных дискретных данных.
Искусственные нейронные сети	Существует ограниченная возможность физической интерпретации параметров модели.	Аналитические возможности ИНС обусловлены широким выбором различных передаточных функций и широким разбросом числа «нейронов» в промежуточном слое, что ограничивает возможности оптимального (хорошо образованного) выбора желаемой передаточной функции.
PLS (проекция на латентные структуры, частичные наименьшие квадраты)	Метод PLS не позволяет получить надежную калибровочную модель на основе измеренных вольтамперограмм на нескольких сенсорах из-за появления эллипсообразных кластеров на графиках счетов	PLS-регрессия является обобщением обычной одномерной (1D) линейной регрессии на случай многих независимых переменных. Ошибка подбора не может быть оценена должным образом.

Описание алгоритма. Получен набор экспериментальных данных, содержащий 1000 измерений. Полученный набор был разделен на отдельные группы, каждая из которых, в свою очередь, имела 100 измерений (1–100, 101–200, 201–300, ..., 901–1000). После каждых 100 измерений добавляли аликвоту аминокислоты (см. таблицу 2.1).

Исходный раствор с $c=0$ определили, как фоновый (основной), а другие – как раствор, содержащий добавки аминокислоты в монотонных концентрациях ($c(x) = \Delta x$, $\Delta = 0.7$, $x = 1, 2, \dots, 9$).

Цель – выявление монотонных изменений, вызванных добавками аминокислоты для *C*- и *Pt*-электродов. В качестве примера сравнивали селективность *C*- и *Pt*-электродов с заданной концентрацией добавки, обнаруженной в ходе длительного эксперимента.

Подготовленные данные удовлетворяют следующим требованиям (3.1).

Здесь $m = 1, 2, \dots, M$ – это общее количество измерений в одном наборе ($M = 100$), $DY_m(U)$ определяет исходные данные, соответствующие измерению m , и символ $\langle \dots \rangle$ определяет среднее арифметическое значение для каждого фиксированного измерения в пространстве данных, рассчитанное в соответствии с третьей строкой в уравнении (3.1). Число точек данных ($j = 1, 2, \dots, N$) для каждого измерения было равно $N = 1180$. Символ *Integral* (x, y) определяет интеграл, рассчитанный с помощью рекуррентной формулы трапеции (3.2).

Следует отметить, что $\langle F \rangle = M^{-1} \sum_{m=1}^M F_m$ определяет среднюю функцию, усредненную по всем измерениям. Эта простая процедура помогает существенно исключить остаточные токи и получить усредненные кривые, которые можно использовать для сравнения одного набора из 100 выбранных измерений, содержащих добавки ($c = 1, 2, \dots, 9$), с данными, соответствующими фоновому раствору ($c = 0$).

Типичные кривые, соответствующие сравнению фонового раствора с $c_0 = 0$ и раствора с добавкой аминокислоты $c_1 = 1$ для *C*- и *Pt*-электродов,

приведены на рис. 3.29 для нормализованных данных (dI/dU – производная) и $I(U)$ – интегральная ВАГ) в пространстве данных.

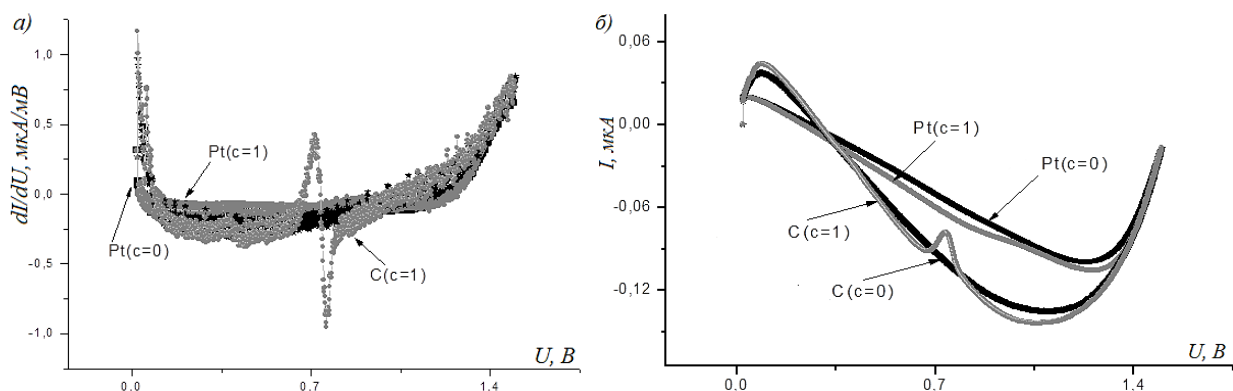


Рисунок 3.29. Сравнение типичных кривых, соответствующих фоновому раствору и раствору с добавкой аминокислоты для Pt- и С-электродов: а) производные ВАГ (dI/dU); б) нормализованные и интегрированные ВАГ ($I(U)$).

Анализ рис. 3.29 показывает, что нужно рассматривать набор интегральных кривых для сравнения влияния электродов и вывода требуемых калибровочных кривых, которые изменяются монотонно по отношению к приложенной концентрации.

Для начала показан анализ параметров, которые образуют ДГИ второго порядка: демонстрируется концентрационная зависимость следующих параметров: отношение центров тяжести ($Rt(c) = \langle y \rangle / \langle x \rangle$), отношение квадратичных дисперсий ($Dsp(c) = \langle D Y^2 \rangle / \langle D X^2 \rangle$), параметры $A(c)$ и $B(c)$, и угол $\alpha(c)$. Полезно провести это сравнение для двух типов электродов (С и Pt). Подход ДГИ позволяет использовать один и тот же набор параметров, несмотря на то, что размеры двух пространств (N и M) различны.

Здесь стоит подчеркнуть, что стандартное отклонение каждой кривой в целом давало отклонения от средней кривой на 8–10%. При расчете ДГИ второго и четвертого порядков были выбраны средние кривые, соответствующие массиву сравниваемых массивов данных. Поэтому на всех представленных рисунках соответствующие статистические параметры были

получены для средних кривых. Они были рассчитаны с помощью уравнения (1), где $M = 100$.

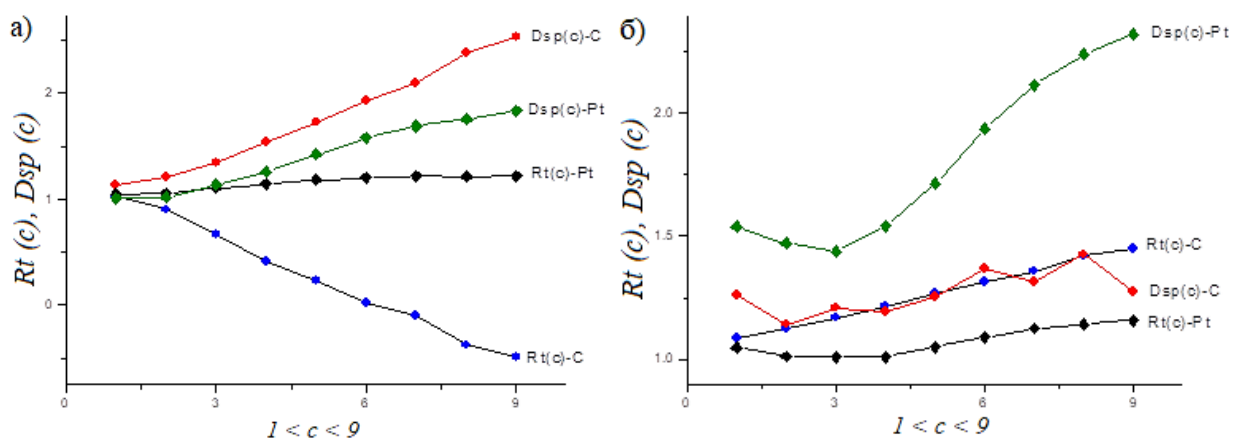


Рисунок 3.30. Поведение параметров $Rt(c) = \langle y \rangle / \langle x \rangle$ и $Dsp(c) = \langle D Y^2 \rangle / \langle D X^2 \rangle$ для двух типов электродов: а) в пространстве данных; б) в пространстве измерений

Все кривые в пространстве данных изменялись монотонно по отношению к увеличению концентрации аминокислоты. В пространстве измерений только кривые $Rt(c)$ сохранили свое монотонное поведение, в то время как кривые $Dsp(c)$ потеряли (полностью или частично) свое монотонное поведение.

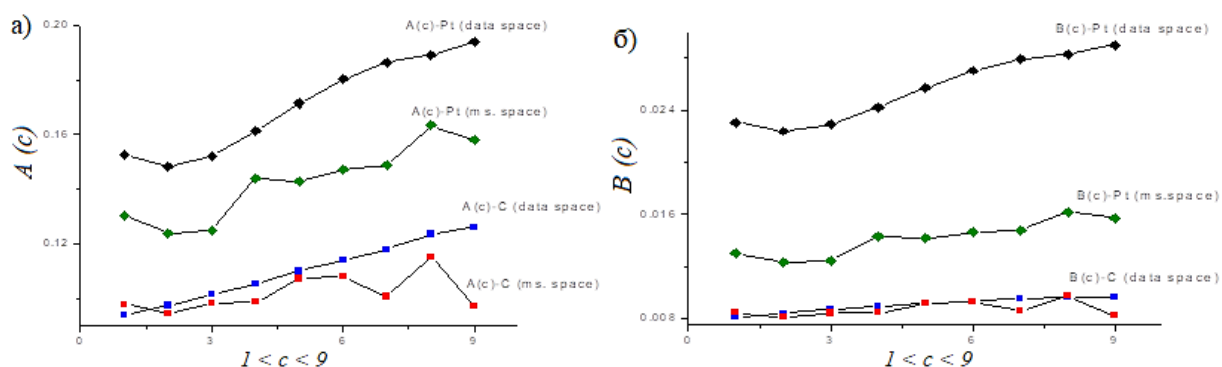


Рисунок 3.31. Поведение параметров $A(c)$ и $B(c)$ для двух типов электродов, объединенных для пространств данных и измерений.

Из рис. 3.31 видно, что монотонное поведение кривых $A(c)$ и $B(c)$ для С-электрода в пространстве данных четко выражено, в то время как для Pt-

электрода расчетные кривые в пространстве данных сохраняли свое монотонное поведение только частично. В пространстве измерений все кривые полностью утратили свое монотонное поведение.

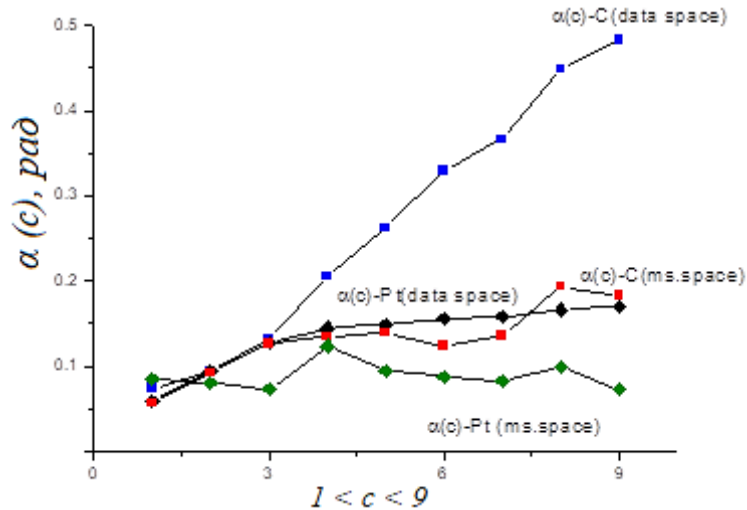


Рисунок 3.32. Поведение угла корреляции $\alpha(c)$ для двух типов электродов в пространствах данных и измерений.

На рис. 3.32 наблюдается монотонное поведение для C - и Pt -электродов в пространстве данных, в то время как для пространства измерений эти кривые для обоих типов электродов полностью утратили свое монотонное поведение.

Эти рисунки показывают предварительный анализ, реализованный для основных параметров, характеризующих поведение ДГИ второго порядка. Возвращаясь к анализу параметров, характеризующих поведение ДГИ четвертого порядка, следует отметить:

1. Необходимо учитывать поведение параметра $\sigma_{B,C}(c)$, который учитывает влияние высших моментов. Эта зависимость может быть важна для других приложений.

2. Поведение значения инварианта $I_4(c)$ также важно и должно приниматься во внимание.

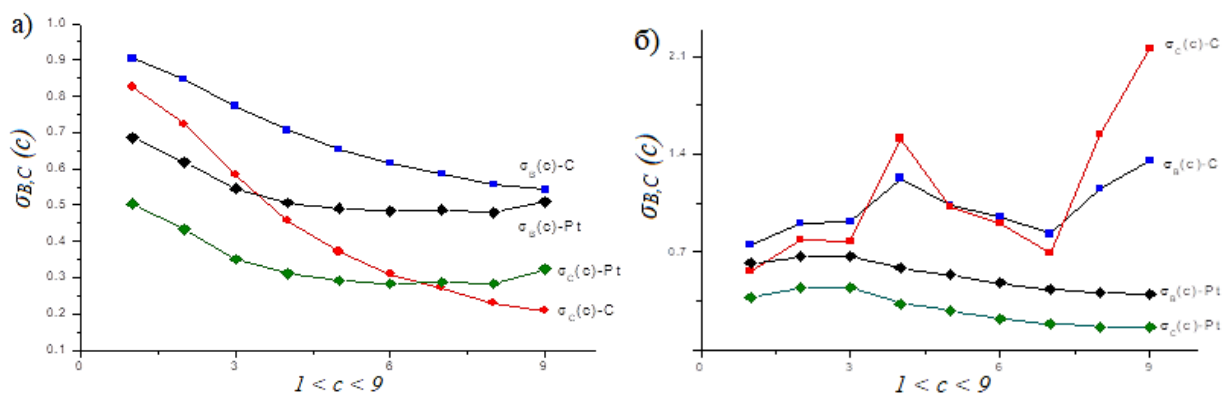


Рисунок 3.33. Поведение статистических параметров $\sigma_B(c)$ и $\sigma_C(c)$: а) в пространстве данных; б) в пространстве измерений.

Как видно из рис. 3.33, поведение статистических параметров $\sigma_B(c)$ и $\sigma_C(c)$ в пространстве данных остается монотонным. В пространстве измерений можно увидеть случайное (немонотонное) поведение статистических параметров C -электрода. Они отражают сильную флуктуационную характеристику пространства измерений, что подтверждается также параметрами, характеризующими ДГИ второго порядка. Что касается Pt -электрода, то эти кривые демонстрируют квазимоноотонное поведение.

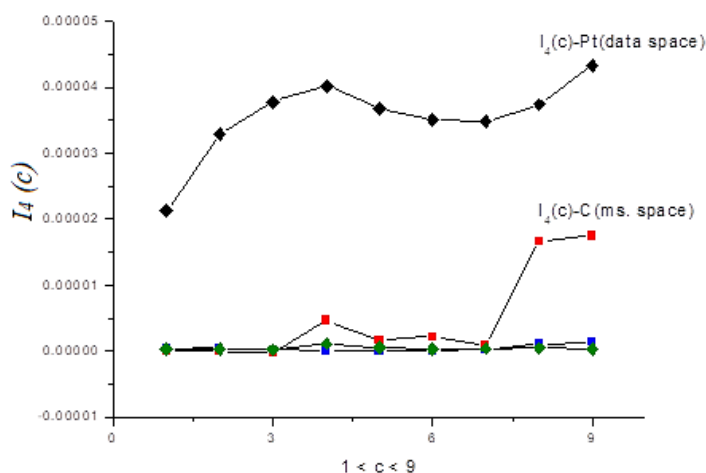


Рисунок 3.34. Поведение параметра $I_4(c)$.

Из рис. 3.34 видно, что, имея малые значения, расположенные в интервале от 10^{-6} до 5×10^{-5} , параметр $I_4(c)$ имеет чувствительность к

максимальному наличию неконтролируемого фактора, который может влиять на взаимодействия между выбранным электродом с добавкой аминокислоты. Две кривые ниже $I_4(c) - C$ (в пространстве данных) и $I_4(c) - Pt$ (в пространстве измерений) не имеют монотонных характеристик. Они расположены в интервале от 10^{-9} до 10^{-6} . Поэтому они отображаются в виде пары горизонтальных линий со значениями, близкими к нулю.

Вольтамперометрическое поведение C - и Pt -электродов в отсутствии электроактивного вещества было описано в предыдущем параграфе. Выше приведены результаты расшифровки вольтамперометрических рядов с помощью метода ДГИ. В практическом аспекте интересно сравнить результаты, представленные в этой параграфе, с результатами, полученными в предыдущем параграфе. Особый интерес представляют параметры, рассчитанные для интегральных вольтамперометрических кривых. При наличии/отсутствии электроактивного вещества на воспроизводимом сенсоре интегральные кривые позволяют получить более монотонные параметры в пространстве данных, что отражает изменение поверхности сенсора и изменение содержания раствора при небольших изменениях концентрации электроактивного компонента. Интересно отметить, что результаты, полученные ранее для фонового раствора, позволяют количественно охарактеризовать явление старения; повторные циклы электрохимического окисления/восстановления компонентов фонового электролита сопровождаются ухудшением поверхности электрода. Это явление наблюдалось для C - и Pt -электродов. Ранее отмечено, что в вольтамперометрии существует проблема дрейфа сигнала и тесно связанный с этим «эффект памяти» электрода. Устранение этого негативного эффекта невозможно, особенно для случаев, когда большое количество электродов используется для формирования мультисенсорной системы. Показано, что одним из решений является использование специальных математических методов количественного описания случайных шумов и дрейфов сигналов, усугубляемых помехами измеряемого оборудования. Сравнивая

предварительные результаты, полученные в предыдущем параграфе, можно сформулировать следующие выводы:

1) *C*- и *Pt*-электроды в повторяющихся циклах функционирования демонстрируют явление «старения», которое, в свою очередь, приводит к временному дрейфу сигнала. Этот дрейф искажает измеренные ВАГ. Этот эффект четко выражен при анализе кривых, связанных с пространством измерений. Для количественного описания, а также для контроля и устранения этого негативного явления мы используем метод ДГИ, который освобождает систему от навязанной модели и ошибок, связанных с процедурой обработки.

2) Интегральные кривые в пространстве измерений, благодаря применению ДГИ, демонстрируют чувствительность обоих электродов к изменениям концентрации аминокислоты.

3) Эффект «старения» подтверждает наши предыдущие выводы; после достижения активированного состояния поведение электрода при заданной развертке потенциала в меньшей степени зависит от количества циклов. Этот эффект явно выражен для более инертного *Pt*-электрода. Для *C*-электрода мы, вероятно, наблюдаем различное поведение, охватывающее все 1000 измерений.

(4) Соотношение $Rt(c) = \langle y(c) \rangle / \langle x \rangle$ (переменная $\langle x \rangle = \langle y(0) \rangle$ всегда связана с буферным раствором), в то время как дисперсия $Dsp(c) = \langle DY^2 \rangle / \langle DX^2 \rangle$, изображенная на рисунке 3.27а, характеризует центр тяжести и его стандартное отклонение. Они более чувствительны к поверхностным изменениям, вызванным явлением «старения». Оба параметра имеют монотонное поведение для *C*- и *Pt*-электродов в присутствии/отсутствии аминокислоты. Для *Pt*-электрода эта монотонная зависимость слаба; это подтверждает высокую стабильность *Pt*-электрода в процессе электроокисления. Здесь следует подчеркнуть, что рис. 3.30 более информативны и позволяют охарактеризовать поведение аминокислоты, а также сравнить его электроактивность при взаимодействии с *C*- и *Pt*-электродами:

а) В пространстве данных дисперсионные кривые $Dsp(c)$ для *C*- и *Pt*-электродов различаются по их взаимному расположению относительно друг друга; значение $Dsp(c)$ (*C*-электрод) превышает кривую $Dsp(c)$ (*Pt*-электрод) для всех значений c . Коэффициенты гравитации $Rt(c)$ для обоих типов электродов также сильно отклоняются друг от друга.

б) В пространстве измерений наблюдается значительная разница для кривой $Dsp(c)$ (*Pt*). Это объясняется избыточной электроактивностью молекулы триптофана при ее взаимодействии с *Pt*-электродом. Здесь можно подчеркнуть, что четко выраженные пики на исходных ВАГ не наблюдались.

Следовательно, можно сделать вывод, что параметры $Rt(c)$ и $Dsp(c)$ содержат качественную информацию о природе деполяризатора и соответствующего электрода.

5) Поведение параметров $A(c)$ и $B(c)$ (рис. 3.28а, б) более чувствительно к изменениям поверхности; поведение параметра $A(c)$ для обоих типов электродов характеризуется монотонным поведением, которое увеличивается в присутствии/отсутствии аминокислоты.

б) Угол вращения (корреляции) α для *C*-электрода в отсутствии аминокислоты не коррелирует с числом циклов окисления/восстановления; кроме того, оно не зависит от длительности работы сенсора и не может быть связано с явлением старения. Однако, как показано на рисунке 3.33, этот параметр сильно коррелирует с концентрацией аминокислоты. Рассчитанная кривая является монотонной по отношению к увеличению концентрации аминокислоты. Для *Pt*-электрода после 300 циклов в присутствии/отсутствии аминокислоты эта кривая имеет растущий тренд. Мы связываем этот возрастающий тренд с дополнительными процессами окисления в фоновом растворе. С нашей точки зрения, этот параметр может быть использован для исследования некоторых неэлектроактивных компонентов фонового раствора.

7) Параметры, проанализированные выше, отражают специфику электродных процессов. Для более активного *C*-электрода, который имеет

лучшие характеристики окисления, многие выходные параметры ДГИ изменялись более интенсивно по сравнению с более инертным *Pt*-электродом.

Pt-электрод более стабилен в процессах окисления. Будучи более «стабильным» материалом в отношении процесса переноса электронов, связанного с окислением аминокислоты, он требует расчета расширенного набора «точных» параметров, которые чувствительны к изменениям концентрации электроактивного вещества. Для данного случая мы связываем эти вариации с поведением параметра $\sigma_{B, C}$. Как следует из анализа рис.3.30а, эти параметры имеют монотонные и убывающие характеристики в зависимости от концентрации в пространстве данных. В области измерения, показанной на рис.3.30б, эти параметры снова характеризуют электроактивность *C*-электрода, который имеет переменные характеристики, по сравнению с относительно стабильным поведением *Pt*-электрода. Опять же, граница 300 циклов сохраняется. Только после этого предела *Pt*-электрод стремится к режиму старения.

8) Предложенный подход ДГИ является довольно общим и позволяет сравнивать случайные кривые с разными выборками, используя один и тот же набор параметров, выраженный в виде моментов до четвертого порядка. Мы также показали, что эти параметры имеют различную чувствительность по отношению к входному фактору (в нашем случае этот фактор связан с концентрацией аминокислоты). Сравнивая оба пространства, можно сказать, что пространство данных более стабильно по сравнению с пространством измерений; последний фактически демонстрирует временную эволюцию всего процесса взаимодействия аминокислоты с данным электродом. Подход ДГИ позволяет получить набор калибровочных кривых и установить естественный предел, связанный с параметром $I_d(c)$ (рис. 3.34). Этот параметр имеет небольшое значение и теряет монотонное поведение для обоих пространств.

Таким образом, показано, что временная структура вольтамперометрического поведения системы электрод/раствор в рамках

методов главных компонент и ДГИ качественно и количественно описывается параметрами, которые определяются природой электрода, природой фоновых электролитов, объемной концентрации электроактивных компонентов. В связи с этим нами впервые был предложен термин темпоральная мультисенсорная система (ТМС), для которой следует выделить основные положения [184].

Накопление химической информации о природе веществ, участвующих в электрохимических процессах (не только с переносом электронов, но и с переносом ионов и других частиц) становится возможным не только при наличии массива сенсоров, что обычно принято в практике мультисенсорного анализа, но и в условиях непрерывного функционирования даже одного (изначально неселективного) рабочего электрода.

Обычная мультисенсорность лежит в основе формирования большинства «электронных языков» и «носов» и подразумевают широкий спектр «настроенных» электродов для обнаружения присутствия конкретного вещества в данном растворе. В ТМС предложен другой способ формирования мультисенсорности с использованием только одного электрода в течение всего времени электрохимического эксперимента. Каждый цикл электрохимического воздействия изменяет чувствительность данного сенсора (и, следовательно, его реакцию/отклик), и большое количество подобных измерений может значительно изменить поверхность электрода. Большое количество циклов генерирует, в свою очередь, большое количество различных состояний рабочего электрода. Поэтому мы создаем фиктивное количество «псевдосенсоров», сдвинутых во времени, и в результате повторения аналогичных измерений получаем большое количество информации об эволюции данного раствора и его компонентов – и в целом всей темпоральной мультисенсорной системы (ТМС).

Эта платформа на основе анализа темпоральной базы данных является относительно гибкой и универсальной, и может быть применена для исследования процессов с участием неэлектроактивных веществ.

ГЛАВА 4. ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО УПЭ НА ПРИМЕРЕ ОЛИВКОВОГО МАСЛА

4.1 Описание электрохимических данных сложных жидкостей в рамках перколяционной модели

Новое поколение электрохимических сенсоров основано на электродах, модифицированных различными химическими соединениями, например, полимерными пленками, оксидами металлов, углеродистыми материалами, включая наночастицы и др. [172, 185–187]. В результате модификации существенно изменяются чувствительность и селективность отклика таких сенсоров за счет появления новых свойств поверхности. Благодаря своей универсальности и возможности определять несколько компонентов при совместном присутствии с низкими пределами обнаружения, электрохимические сенсоры удобны при анализе пищевых продуктов, сточных и поверхностных вод, технологических рас-воров предприятий, оценки уровня загрязнения окружающей среды и др. [188–192]. В особых случаях используют массивы сенсоров – мультисенсорные системы типа «электронный язык», «электронный нос», когда необходима экспрессная оценка качества продуктов, распознавание вкуса, запаха, on-line контроля производственных процессов, выявления фальсификатов и т.п. [193]. В формате хемометрики такие задачи относят к распознаванию образов. В настоящее время они востребованы в ряде областей промышленности и позволяют решать такие задачи, как распознавание вкуса, запаха продуктов питания, лекарственных препаратов, установление происхождения сырья для пищевой промышленности, географической принадлежности растительного сырья, выявление фальсифицированной продукции или просроченных товаров и т.д.

Среди электрохимических сенсоров, пригодных для мультисенсорного анализа, широкое распространение получили ионоселективные электроды

[194–197]. Однако для анализа многокомпонентных растворов в широком диапазоне концентраций (сточные воды, биологические смеси и органические растворы) их применение становится неэффективным. Это связано с мешающим влиянием компонентов матрицы анализируемых объектов на чувствительность и селективность отклика сенсоров при повторных измерениях. Для более чувствительных вольтамперометрических сенсоров возникают дополнительные проблемы, когда пики окисления или восстановления компонентов анализируемой смеси плохо разрешены или сигнал микрокомпонента подавляется большим по величине сигналом макрокомпонента, а при распознавании следовых количеств веществ аналитический сигнал отсутствует или слабо выражен.

Наиболее распространенными объектами электрохимического мультисенсорного анализа являются вещества, растворимые в воде или сами являются водными растворами. К ним относятся пищевые продукты такие, как алкогольные и безалкогольные напитки, кофе, чай, мед, минеральные воды и т.д.). Также в этот список можно добавить медицинские препараты, поверхностные и сточные воды, некоторые биологические объекты. В литературе можно найти применение мультисенсорных электрохимических методов для анализа водорастворимых химических компонентов [198–217]. При применении этих методов нужно учитывать один общий принцип: компоненты, генерирующие потенциал рабочего электрода, должны присутствовать в каждом исследуемом растворе. В случае потенциометрических сенсоров компоненты должны генерировать потенциал рабочего электрода. В случае использования вольтамперометрических сенсоров ток окисления/восстановления при потенциале является аналитическим сигналом. Отсутствие этих обязательных компонентов препятствует использованию мультисенсорных систем для распознавания сложных смесей. Один из примеров, где общепринятая методология не применима, связан с пищевыми маслами.

Конкретные разработки мультисенсорных систем для анализа неэлектроактивных комплексных жидкостей таких, как пищевые масла, имеют свои особенности. Они связаны с агрегатными состояниями масел, с большим количеством диэлектрических органических компонентов и соединений, которые не растворимы в воде. Для устранения этих негативных факторов используют различные подходы: аликвоту масла смешивают с угольной пастой [218, 219] и помещают в угольно-пастовый электрод (УПЭ), или переводят оливковое масло с додецилсульфатом натрия в эмульгированное состояние [220] и т.п.

Анализ оливкового масла, полученного от разных производителей, имеет непосредственный практический интерес, например, идентификация сорта [218], определение его географического происхождения [221, 222], оценка его качества, оценка доли свежего масла, смеси оливкового масла с подсолнечным, рапсовым маслом и выявление фальсификатов [219, 223, 224] и оценка электроактивных компонентов таких как полифенолы [220].

В случае водных/органических растворов взаимодействие растворенных компонентов с поверхностью сенсора важно для получения желаемого аналитического сигнала. В перколяционной модели, описанной ниже, существует возможность для аналитического описания полученных вольтамперограмм и других важных параметров (таких как фрактальная размерность, число перколяционных каналов), тесно связанных с перколяцией на мезоскопическом уровне. В контексте современных предположений, рассматривающих состояние поверхности как специфического динамического нанореактора [172], предложенная модель позволяет глубже понять роль каждого тока, участвующего в процессе перколяции, и фрактальную структуру поверхности, позволяющую раскрыть особенности протекающих процессов. В частности, предложенная модель позволяет понять роль фоновых токов, которые могут содержать дополнительную информацию о природе многокомпонентной комплексной жидкости [168, 171, 184, 225]. Поэтому в качестве объекта было использовано чистое оливковое масло.

Предложенная перколяционная модель подробно описана в работе [226]. Токи в каждой вольтамперограмме были разделены на 3 области: катодная, анодная и область остаточных токов.

Далее показаны основные результаты и объяснены детали процедуры подгонки в рамках перколяционной модели, которые необходимы для понимания основного алгоритма, связанного с функцией подбора (4.1). Этот алгоритм является довольно общим, и его можно применять к широкому набору данных.

$$\begin{aligned}
 J_{tot}(z) &= A_0^{(1)} \kappa_1(z)^{\ln z / \ln \xi} + \sum_{k=1}^{K \gg 1} [Ac_k^{(1)} yc_k^{(1)} + Ac_k^{(1)} yc_k^{(1)}] \\
 &+ A_0^{(2)} \kappa_2(z)^{\ln z / \ln \xi} + \sum_{k=1}^{K \gg 1} [Ac_k^{(2)} yc_k^{(2)} + Ac_k^{(2)} yc_k^{(2)}], \\
 yc_k^{(1,2)} &= [\kappa_{1,2}(z)]^{\ln z / \ln \xi} \cos\left(2\pi k \frac{\ln z}{\ln \xi}\right), \\
 ys_k^{(1,2)} &= [\kappa_{1,2}(z)]^{\ln z / \ln \xi} \sin\left(2\pi k \frac{\ln z}{\ln \xi}\right).
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Функция (4.1) содержит два нелинейных параметра подгонки $\ln \xi$ и значение конечной моды K . Значение периода логопериодической функции $\ln \xi$ находится в пределах, определяемых в общем случае выражением (4.2).

$$\min \left[\frac{1}{3} \left| \operatorname{Re} \left(\ln \left(\kappa_{1,2}(z) \right) \right) \right| \right] < \ln \xi < 2(\ln \xi)_0. \tag{4.2}$$

Принимая во внимание неравенство, точные значения этих параметров находятся из минимизации двумерной поверхности относительной ошибки. Минимальные значения относительной ошибки должны лежать в заданном интервале (1-10)%. Другие параметры, характеризующие функцию подгонки как распределение амплитуд $Ac_k^{(1,2)}, As_k^{(1,2)}, A_0$, найдены из ЛМНК. Эти параметры позволяют, в свою очередь, рассчитать функциональные корни $\kappa_{1,2}(x)$ и распределение фрактальных размерностей $D(x)$ из выражения (4.3), которые характеризуют фрактальную организацию возможной перколяционной структуры.

$$\begin{aligned}
J_{tot}(z) &= (\kappa_1(z))^{\ln z / \ln \xi} \text{Pr}_1(\ln z) + (\kappa_2(z))^{\ln z / \ln \xi} \text{Pr}_2(\ln z) \\
&\equiv z^{D_1(z)} \text{Pr}_1(\ln z) + z^{D_2(z)} \text{Pr}_2(\ln z). \\
D_{1,2}(z) &= \frac{\ln(\kappa_{1,2}(z))}{\ln \xi}, \quad \kappa_{1,2}(z) = \frac{1}{b_{1,2}(z)}, \\
\kappa^2(z) - a_1(z)\kappa(z) - a_0(z) &= 0, \\
a_1(z) &= \kappa_1(z) + \kappa_2(z), \quad a_0(z) = -\kappa_1(z) \cdot \kappa_2(z).
\end{aligned} \tag{4.3}$$

На рис. 4.1 показана кривая подгонки ВАГ, соответствующая катодной области.

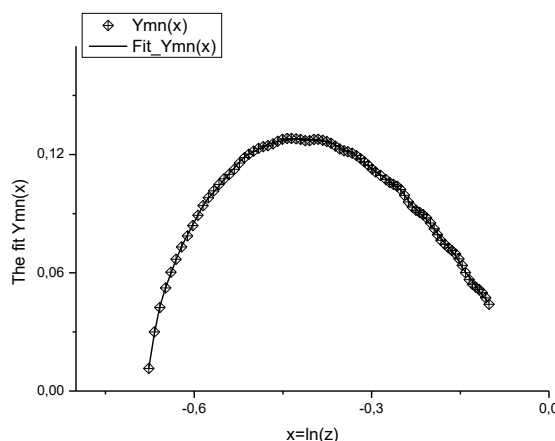


Рисунок 4.1. Окончательная подгонка $Ymn(x)$ кривой, соответствующей катодной области (значение относительной погрешности менее 1%).

Таблица 1. Таблица параметров подгонки, которые фигурируют в функции подгонки (11) для всех трех областей.

Область	$\ln(\xi)$	$\text{mean}(D_1(x))$	$\text{mean}(D_2(x))$	E_0	$\text{Range}(A_{tot})$	$\text{RelErr}(\%)$
Катодная	1.25099	0.00844417	1.8056	0.577468	1.62377	0.645132
Остаточная	0.764741	0.0436967	0.91687	0.0243047	0.243047	0.364642
Анодная	0.47468	0.0186713	1.3154	0.150334	0.64686	0.771532

Распределение амплитуд показано на рис. 4.2. Для достижения хорошего соответствия функции (4.1) функции $Ymn(x)$ необходимо всего 16 амплитуд. Распределение выбранного набора амплитуд $Ac_{1,2}, As_{1,2}$ вместе с их модулем $Amd_{1,2} = \sqrt{Ac_{1,2}^2 + As_{1,2}^2}$ показано на небольшом рисунке внутри рис.4.2.

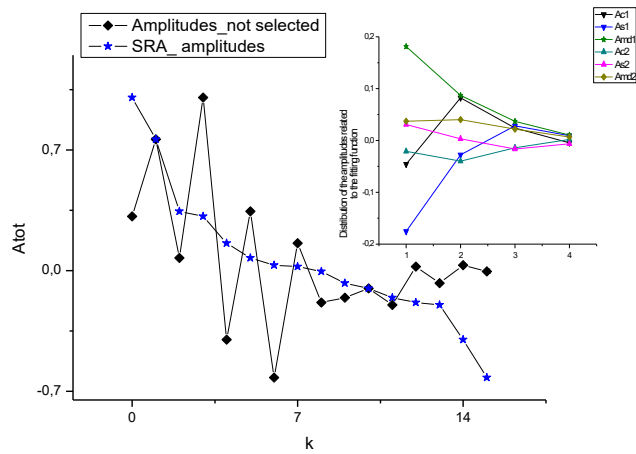


Рисунок 4.2. Распределение выбранного набора амплитуд $A_{c_{1,2}}, A_{s_{1,2}}$ вместе с их модулем $Amd_{1,2} = \sqrt{Ac_{1,2}^2 + As_{1,2}^2}$.

Рис. 4.3 и 4.4 содержат наиболее интересную информацию, которую можно получить в рамках предлагаемой модели. На рис. 4.3 демонстрируются распределения активированных частей $b(x)$, участвующих в процессе перколяции. Кривая $b(x)$ показывает распределение областей перколяции в катодной области потенциала. Рис. 4.4, связанный с фрактальной размерностью, можно интерпретировать следующим образом. Кривая $D(x)$ количественно отражает фрактальную структуру развитой поверхности электрода в катодной области электрода.

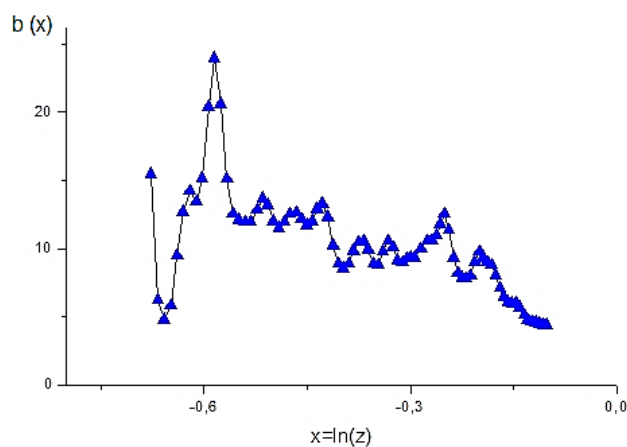


Рисунок 4.3. Распределение перколяционных каналов в катодной области потенциала.

Таким же образом рассмотрены две другие области – область остаточных токов и анодная область, соответственно: приведены окончательная функция подгонки $Y_{mn}(x)$ для двух областей; распределения вычисленных амплитуд и кривых $D(x)$ вместе с числом перколированных частей $b(x)$, которые содержат основную информацию об измеренных ВАГ.

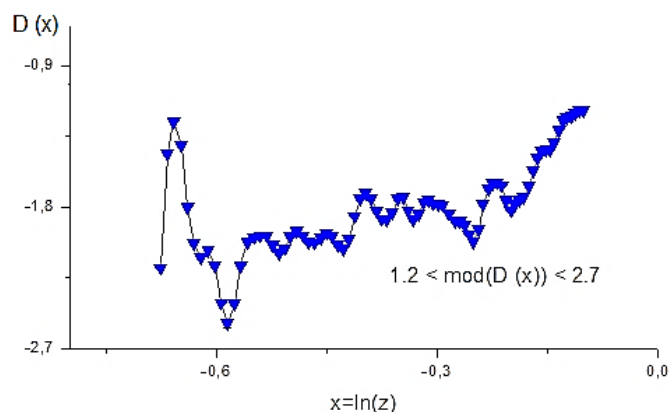


Рисунок 4.4. Распределения фрактальной размерности по отношению к приложенному потенциалу.

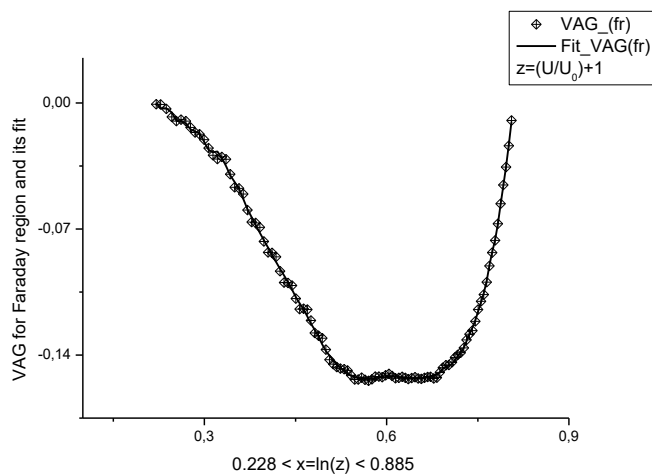


Рисунок 4.5. Подгонка ВАГ, выраженная функцией $Y_{mn}(x)$, полученной в результате кластеризации.

Возможности ВАГ в области остаточных токов показаны на рисунках 4.5–4.8. Превосходное совпадение $Y_{mn}(x)$ со значением относительной погрешности менее 1% показано на рис. 4.5. На рис. 4.6 показаны общие и

раздельные рассчитанные распределения амплитуд $A_{tot}, A_{c_{1,2}}, A_{s_{1,2}}$, вместе с их модулем $Amd_{1,2} = \sqrt{A_{c_{1,2}}^2 + A_{s_{1,2}}^2}$. Как видно из этого рисунка, для обеспечения требуемой подгонки необходимо только 16 полных амплитуд. Если сравнить рисунки 4.7 с предыдущим рисунком 4.3, можно заметить, что количество перколяционных каналов в области остаточных токов уменьшается примерно в 8-10 раз по сравнению с катодной областью.

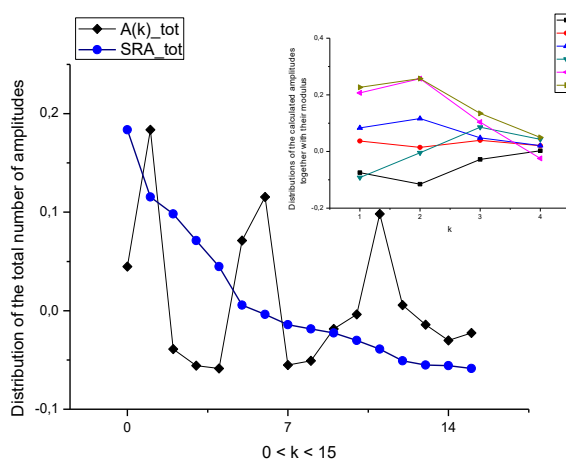


Рисунок 4.6. Распределение выбранного набора амплитуд $A_{c_{1,2}}, A_{s_{1,2}}$ вместе с их модулем $Amd_{1,2} = \sqrt{A_{c_{1,2}}^2 + A_{s_{1,2}}^2}$ (показано на небольшом рисунке выше).

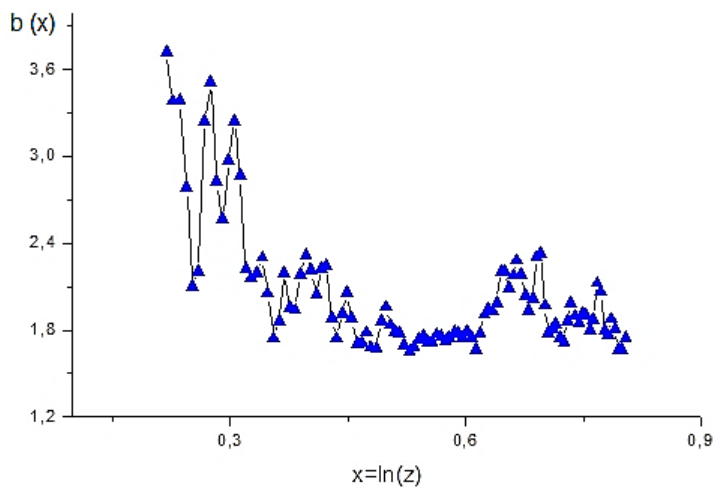


Рисунок 4.7. Распределение перколяционных каналов в области остаточных токов.

На рис. 4.8 показано распределение фрактальной размерности в области остаточных токов: фрактальная размерность находится из интервала $1 < |D(x)| < 1.7$, в то время как для катодной области наблюдались высокоразвитые фрактальные структуры с размерностью $1 < |D(x)| < 2.7$.

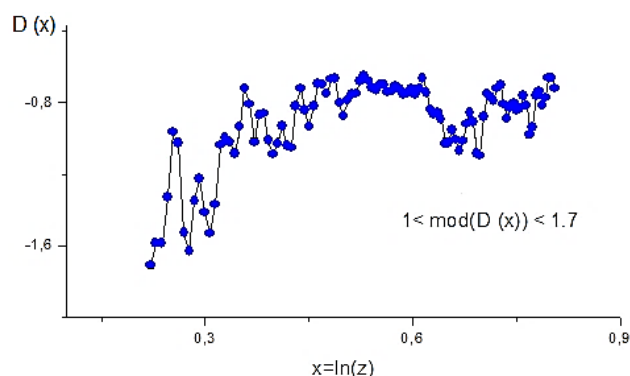


Рисунок 4.8. Распределение фрактальной размерности по отношению к приложенному потенциалу в области остаточных токов.

Возможности перколяционной модели для анодной области показаны на рис. 4.9–4.12. Для сравнения с предыдущими областями здесь также показаны подгонка $Y_{\text{тп}}(x)$ (рис. 4.9) и распределения амплитуд, которые входят в выражение (4.1) в качестве подгоночных параметров. Количество перколяционных каналов по сравнению с катодной областью уменьшается примерно в 10 раз, а фрактальная размерность, расположенная преимущественно в области $[1, 2]$, означает, что в этой области имеются проводящие каналы.

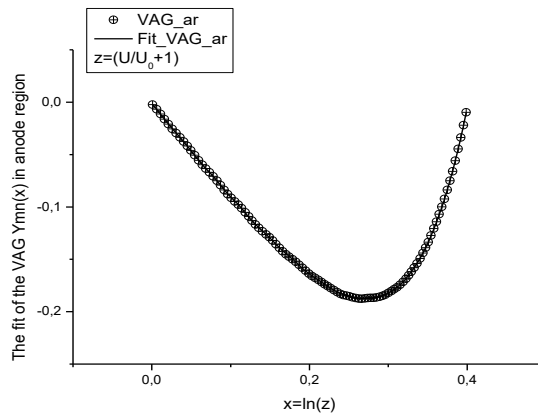


Рисунок 4.9. Подгонка ВАГ, выраженная функцией $Ymn(x)$ для анодной области потенциалов.

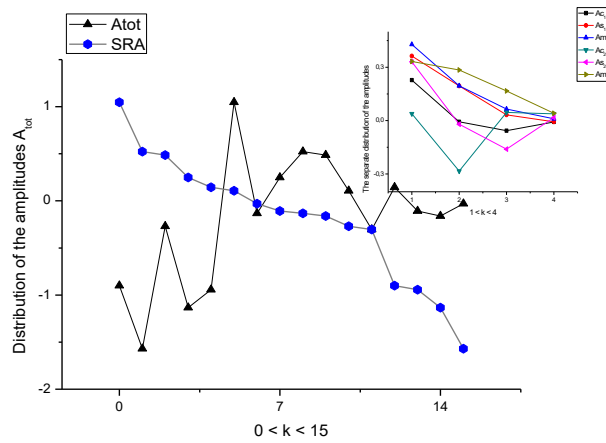


Рисунок 4.10. Распределение набора амплитуд $A_{c_{1,2}}, A_{s_{1,2}}$ и модуля $Amd_{1,2} = \sqrt{Ac_{1,2}^2 + As_{1,2}^2}$.

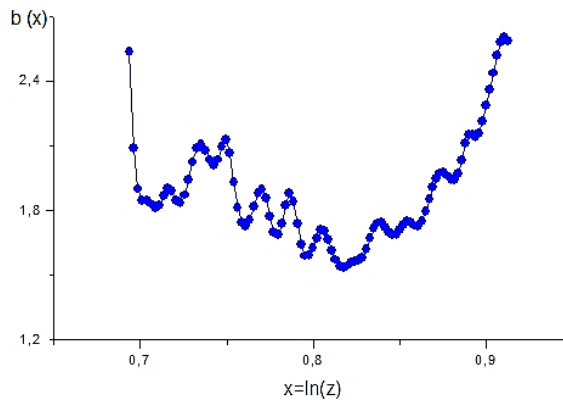


Рисунок 4.11. Распределение перколяционных каналов в анодной области потенциала.

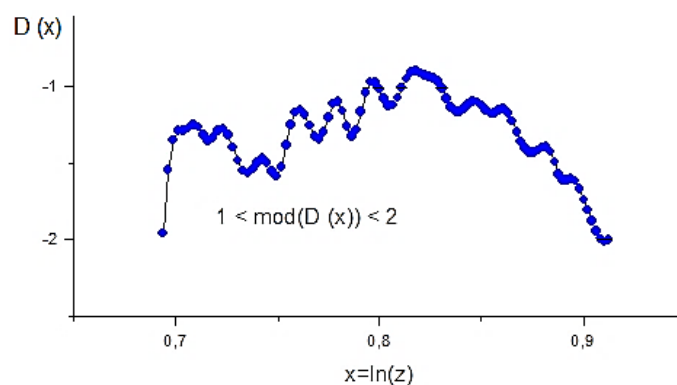


Рисунок 4.12. Распределение фрактальных размерностей по отношению к приложенному потенциалу в анодной области.

Теория фракталов имеет свою историю развития в импедансной спектроскопии. Информация, полученная в результате исследования границы раздела двух фаз «электрод / раствор», помогает лучше понять динамический процесс, происходящий на поверхности. Теперь становится понятнее, как на этой поверхности образуются различные электроактивные центры различной природы. Модификация этой поверхности различными веществами позволяет повысить селективность и чувствительность поверхности электрода. Этот модифицированный сенсор должен содержать центры, катализирующие появление отклика на определяемый компонент, и в то же время они подавляют отклик некоторых случайных компонентов. Эта селективная поверхность может быть определена как организация сенсорной системы на данном наноуровне.

Микроуровень сбора информации формируется в результате объединения наносенсоров в виде электроактивных батарей на основе некоторого внешнего фактора, который находится под контролем, например, длины волны в случае оптических датчиков, потенциала в случае амперометрического датчика или из-за альтернативного контроля частоты тока для импедиметрических датчиков. В решении более сложных задач, когда необходимо определить конкретные параметры сложных химических смесей (вкус, запах, качество и т.д.), гибридные сенсорные системы доказывают свою эффективность. Это предполагает использование различных инструментов

измерения аналитического сигнала (гибридные электронные языки, экспертные системы и т.д.). Эти системы могут быть отнесены к макроуровню желаемого сбора информации. Взаимосвязь между этими информационными уровнями основана на принципе самоподобия, который следует понимать в статистическом смысле. Информация наноуровня частично теряется в результате статистического усреднения и появляется на мезоуровне в новом качестве. На макроуровне мы теряем часть информации на мезоуровне и извлекаем только ту информацию, которая описана в терминах макропараметров.

Предложенная теория содержит правильную процедуру усреднения, которая позволяет «передавать» мезоскопические параметры в виде фрактальной размерности и числа перколяционных кластеров на более высокий уровень, где измеряются ВАГ и содержат информацию обо всем процессе. Ясно, что простая геометрия электрода содержит минимальное количество искажений, в то время как сложная геометрия электрода должна быть описана в терминах нетривиального фрактального измерения, включая его сложную часть. В первый раз мы учли изменение фрактальной размерности в зависимости от приложенного потенциала. Обработка экспериментальных данных в рамках предложенной перколяционной модели позволяет подчеркнуть важность следующих параметров: а) динамическая фрактальная размерность $D(z)$; б) количество перколяционных каналов $b(z)$ и в) распределение амплитуд A_{tot} , $A_{c_{1,2}}$, $A_{s_{1,2}}$ вместе с их модулем $A_{md_{1,2}} = \sqrt{A_{c_{1,2}}^2 + A_{s_{1,2}}^2}$, фигурирующим в функции подгонки (4.1).

Предложенная теория позволяет решать проблемы селективности/чувствительности, фиксируя рассчитанное распределение амплитуд $A_{c_{1,2}}$, $A_{s_{1,2}}$ в «идеальных»/типовых случаях. Применяя угольно-пастовые электроды, мы искусственно «усложняли» структуру поверхности рабочего электрода, применяя более нестандартную углеродную пасту по сравнению с полированными металлическими/графитовыми электродами,

использованными в работах [171, 184, 227]. Однако использование оливкового масла в качестве связующей среды позволило сформировать стабильную пасту для создания поверхности рабочего электрода, с другой стороны, это позволяет использовать масло в качестве аналитического объекта для оценки измеренных ВАГ.

Подгонка ВАГ для различных областей в рамках перколяционной модели позволяет рассчитать требуемые аналитические параметры, характеризующие природу оливкового масла и его электрическое поведение на поверхности сенсора. Поэтому мы создали некоторые условия, когда нетривиальный объект, имеющий большое количество неэлектроактивных компонентов, можно охарактеризовать с электрохимической точки зрения. Анализируя модуль перколяционных параметров $|D(z)|, |b(z)|$, «оливковые» сенсорные системы характеризуются более высокими значениями фрактальной размерности в области катодных потенциалов ($\max |D(z)| \cong 2.5$), чем для анодной области ($\max |D(z)| < 2.0$). Наименьшие значения фрактальной размерности наблюдаются для области остаточных токов ($1.1 < |D(z)| < 1.7$). Количество перколяционных каналов в области восстановления в 10 раз превышает количество каналов, обеспечивающих процесс окисления. Смотрите рисунки 4.3, 4.7 и 4.11 соответственно. Рассчитанные профили функций $|D(z)|, |b(z)|$ четко характеризуют процессы восстановления/окисления и связаны с химическим содержанием и структурой границы раздела двух фаз электрод/раствор.

Основных выводы, которые вытекают из предложенной модели, можно сформулировать следующим образом:

- 1) Локальное увеличение фрактальной размерности при заданном потенциале сопровождается локальным уменьшением вклада перколяционных каналов и наоборот. Такое поведение характерно для всей области потенциалов).

2) Область восстановления характеризуется большим количеством перколяционных каналов, обусловленных присутствием органических соединений с ненасыщенными связями $-C = C-$. Небольшое количество молекул воды в виде ионов H^+ и OH^- , также может участвовать в этом процессе. Эти соединения легко восстанавливаются из-за их близости к атомам углерода, присутствующим в углеродной пасте. Они образуют ВАГ, имеющие более сложную структуру, и, как следствие, фрактальная размерность принимает значения более двух, и весь массив данных отражает, по-видимому, процессы, которые происходят на границе электрод-масло.

3) Область анодных процессов (диапазон фарадеевских и предельных анодных потенциалов) характеризуется относительно меньшим числом перколяционных каналов; процесс переноса электронов в этом случае касается также области фонового электролита. В этом случае мы имеем более сложную область как граница раздела электрод / масло / фоновый электролит; в качестве фонового электролита мы использовали стандартный фосфатный буферный раствор (pH 6.86, смесь Na_2HPO_4 и KH_2PO_4), который не окисляется на электроде в водном растворе, и относительно небольшое количество легкоокисляемых групп в оливковом масле не влияют на рост числа перколяционных каналов. В результате этого явления масляная пленка служит специфическим барьером, который препятствует электронному переходу. Открытие нового числа перколяционных каналов наблюдается в глубокой анодной области, когда приложенный потенциал достаточен для окисления органических молекул, масла, связующей воды и самого углерода.

4) Область остаточных токов отличается от анодной и катодной областей; она имеет два различных состояния с низкими значениями фрактальной размерности $D > 1$ и $D < 1$. В классической интерпретации эта область соответствует остаточным токам, когда четко выраженные пики восстановления/окисления отсутствуют. В этой области величина тока мала и, по-видимому, обеспечивается емкостью ДЭС или обусловлена следами электрохимических реакций с использованием остаточного фарадеевского

тока. Используемый математический подход позволяет извлечь некоторую дополнительную информацию; можно четко определить две области, где сигналы с большой фрактальной размерностью не формируются по сравнению с катодной и анодной областями соответственно. Эта область с низкой чувствительностью позволяет обнаруживать остаточные сигналы с «зафиксированной» размерностью $0 < |D(z)| < 1$, где наблюдаются логопериодические колебания, связанные со сложной частью фрактального измерения. Эта область позволяет математически детектировать небольшие аналитические сигналы без использования устройств, имеющих высокое разрешение.

5) Предложенный подход дает исследователю уникальную возможность оценить фрактальную размерность и число перколяционных каналов не только в некоторой межэлектродной области. Это включает в себя и глубокие слои межэлектродного пространства. В условиях проведенных экспериментов действительная часть соответствующей фрактальной размерности этих слоев близка к нулю. Это ожидаемо, поскольку ток в этой области обусловлен, по видимому, движением ионов, образующих остаточный ток, без существенного влияния межфазной границы. Предложенный подход предполагает использование трубчатой системы электродов, в которой размер межэлектродного пространства сопоставим с размером поверхности электрода.

б) Необходимо понять, почему диэлектрическая жидкость в виде органического масла становится электрически активной и может участвовать в процессах ионообменного восстановления между двумя электродами? Возможно, причина его электрической активности в небольшом количестве молекул воды, которые растворяются в диэлектрических жидкостях, таких как органические масла. Действительно, если мы поднимем литературу, связанную со структурой оливкового масла [228], можно заметить, что все крупные органические молекулы содержат свободные радикалы, которые могут расщеплять исходную нейтральную молекулу воды на две электрически

активные группы в виде ионов H^+ и OH^- . Из-за этой особенности молекул воды, можно предположить, что изначально электрически нейтральные молекулы органических масел становятся электрически активными, а небольшое количество молекул воды покрывает большие органические молекулы в виде электрически активного «одеяла», позволяющего мигрировать протонам и другим ионам на нерегулярную поверхность органических молекул. Эту идею принимаем в качестве рабочей гипотезы, но она нуждается в дальнейших проверках.

На наш взгляд, стоит отметить, что вольтамперометрия, основанная на этом подходе, может использоваться не только для обнаружения мультитруктуры сложных жидкостей, но она может быть использована также для контроля систем электродов или для контроля различных полимерных покрытий, полученных в результате электрохимической полимеризации.

ГЛАВА 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕМПОРАЛЬНЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

5.1. Процесс электрохимической модификации электрода полианилином в рамках перколяционной модели

Современное понимание электрохимических реакций, генерируемых амперометрическим сигналом, основано на рассмотрении рабочего электрода как особого нанохимического реактора с расположением различных электроактивных центров на его поверхности. Они участвуют в переносе электрического тока, в диффузии на поверхности частиц аналита и продуктов реакции и наоборот [172]. Уместно упомянуть электрохимические системы, которые тесно связаны с различными нанотехнологиями, например, лаборатории-на-чипе, нанoelectроды, фрактальные сенсоры, мультисенсорные системы, «электронный нос», «язык», «глаз» и т.д. В данном случае поверхность сенсора уже считается несовершенной по сравнению с такими формами, как гладкая плоскость, цилиндрические или сферические поверхности (в рамках обычного геометрического понимания). Предполагается, что поверхность электрода имеет уникальную фрактальную размерность и другие количественные характеристики, поскольку шероховатость поверхности можно рассматривать в рамках фрактальной геометрии. В предыдущем параграфе было показано, что фрактальная размерность изменяется при протекании тока через границу раздела фаз электрод/раствор даже в течение одного импульса в условиях циклической вольтамперометрии [227]. Если количество циклов окисления/восстановления увеличивается, можно ожидать появления «эффекта памяти» электродов или их «старения» [229–232].

Химическая модификация электродов для вольтамперометрии с использованием электрополимеризации с последующим образованием желаемой пленки вызывает, несомненно, большой интерес в рамках обсуждаемой проблемы электроанализа. Под воздействием поляризационных

импульсов стадии окисления/восстановления исходных реагирующих молекул и их последующее превращение в конечный продукт сопровождаются неизбежными изменениями рабочей поверхности электрода. Такая модификация поверхности рабочего электрода изменяет вольтамперометрический отклик. Стоит ожидать, что число функциональных групп в полимерной цепи, входящих в полимерную матрицу, не может быть постоянным, а их изменчивость влияет на площадь и морфологию образующей поверхности. В результате проводимость полимерной пленки, ее термостойкость и механические свойства снижаются [233]. Стоит отметить, что важной задачей является получение стабильного состава в результате электрохимического синтеза, даже если конечный продукт не имеет идеальных физико-химических характеристик. Они могут быть улучшены путем модификации природы самих исходных реагентов.

Одним из решений проблем, упомянутых выше, является создание методов on-line контроля качества продуктов электросинтеза, т.е. конкретного модификатора. Используются on-line методы физико-химического контроля технологических процессов на фиксированной стадии синтеза для получения продукта с ожидаемыми характеристиками.

Однако такой подход для контроля качества электрохимических реакций на микроэлектродах недостаточно развит и используется редко. Поэтому необходимо разработать некоторые конкретные подходы, учитывающие особенности структуры поверхности сенсора и организации системы регистрируемых откликов (массива данных), связанных с измеряемыми параметрами электрохимических процессов.

Таким образом, предложен новый подход количественного описания процесса электрохимической полимеризации в рамках перколяционной модели, характеризующей качество различных полимерных покрытий. С нашей точки зрения, наиболее информативным инструментом является вольтамперометрия.

В доступной литературе [234] можно получить достаточное количество информации, подтверждающей возможность электрополимеризации анилина в потенциодинамических условиях. Это позволяет получать полимерные пленки полианилина различных химических модификаций и характеристик в зависимости от условий электрохимической реакции (pH раствора, природы электролита и электрода, дополнительных компонентов, диапазона приложенного потенциала, реакционноспособной области электродов, скорости развертки приложенного потенциала и времени электролиза). Варьируя эти основные параметры, можно получить полимерные пленки, имеющие различное содержание и свойства. Измеренные вольтамперограммы содержат уникальные полиразмерные отклики, связанные с состояниями поверхности сенсора, и служат индикатором качества продукта реакции.

Цель – развитие методов мониторинга процессов электросинтеза новых материалов и метода контроля качества полимерных пленок [235].

Основная проблема заключается в извлечении основных количественных параметров из вольтамперограмм, которые могут обеспечить оперативный контроль в процессе его создания. В данном исследовании рассматривается процесс электрополимеризации анилина с образованием модифицированной пленки в потенциодинамических условиях.

Используя перколяционную модель для подгонки измеренных ВАГ, можно оценить требуемые статистические параметры, характеризующие правильность моделирования многомерных данных. Они перечислены в таблице 5.1. Как следует из таблицы, относительная погрешность подгонки $RelErr$ (%) не зависит от количества окислительно-восстановительных циклов и находится в диапазоне 0,05–0,25%.

Таблица 5.1 Подходящие параметры для $I(\ln z)$, фигурирующие в (4.1) и охватывающие все окислительно-восстановительные циклы полианилина

Currents type	Number of redox cycle	$\ln(\xi)$ value of the scaling factor	Mean value of (D_1)	Mean value of (D_2)	Zero fitting parameter in (11) E_0	The range of amplitudes modulus in (11)- Amd	RelErr(%)	max(mode) K in (11)
anode	1	0.659	0.016	-2.75	-1796.73	9842.62	0.089	20
	2	0.549	0.014	-2.69	4.02471	12.9503	0.046	20
	3	0.485	0.009	-2.24	5.61504	20.6194	0.078	20

Количество используемых мод не превышает $K = 20$. Продемонстрировать качество подгонки всех измеренных ВАГ в этом эксперименте невозможно, потому что их количество велико. Однако, на рис. 5.1, в качестве примера, показано соответствие средних функций, связанных с катодными / анодными областями ВАГ, которые связаны с первой сотней окислительно-восстановительных циклов ПАНИ. Как следует из рис. 5.1, функция подгонки уравнения 4.1, полученная в рамках перколяционной модели, описывает измеренные ВАГ с высокой точностью.

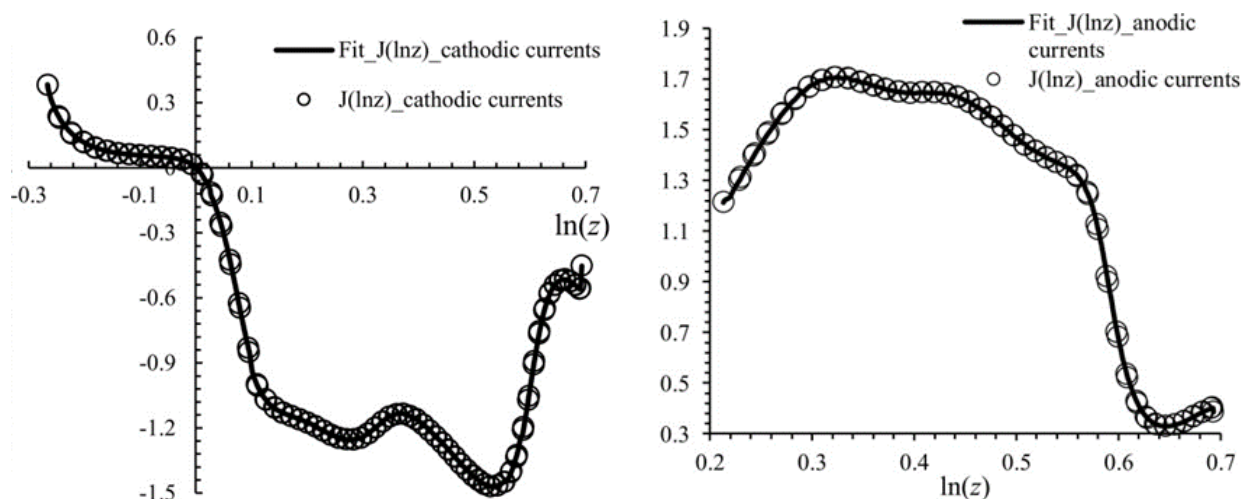


Рисунок 5.1. Подгонка средних токов для первой сотни окислительно-восстановительных циклов ПАНИ.

Здесь и ниже значение $z = (U / U_{mx}) + 1$ для каждой катодной/анодной области. Логарифмическая функция $\ln(z)$ выбрана в виде равномерного масштаба.

Достигнутая точность высока (см. табл. 5.1), и, следовательно, можно использовать перколяционную модель для расшифровки и интерпретации измеренных ВАГ, имея ввиду качественное объяснение реакции полимеризации ПАНИ.

Из приведенной табл. 5.1 следует, что с увеличением числа циклов полимеризации анилина ($0 \rightarrow 100 \rightarrow 200 \rightarrow 300 \rightarrow 400 \rightarrow 500$) средние значения фрактальной размерности D уменьшаются для анодного и катодного токов соответственно. Следует отметить, что для первых двухсот циклов значения D находятся в том же диапазоне $[2, 3]$, затем начиная с третьей сотни D резко уменьшается (примерно на 17% для анодных токов и на 48% в катодной области). Усредненные значения указывают только на качественный характер процесса протекания тока; однако распределения $D(z)$ и $b(z)$ дают более полную картину и позволяют определить основные факторы, влияющие на реакцию полимеризации ПАНИ. Ниже приведены для сравнения эти распределения $D(z)$, $b(z)$ на рис. 5.4, 5.7, 5.10, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Чтобы облегчить понимание полученных результатов, они группированы в соответствии с числом циклов. Каждый цикл содержит по три основных рисунка. Первая сотня (1–100) представлена рис. 5.2–5.4. Рис. 5.4 содержит микрофотографию, связанную с этими циклами. Вторая сотня (101–200) отражена на рис. 5.5–5.7. Рис. 5.7 содержит соответствующую фотографию, полученную с помощью СЭМ. Следующие циклы показаны на рис. 5.8–5.10 (201–300 циклов).

Набор рисунков (*a*) представляет собой распределение перколяционных каналов для всех циклов, разделенных для анодной и катодной областей, соответственно, относительно приложенного потенциала, взятого в едином логарифмическом масштабе. Фактически, эти графики отражают активность переноса электронов через границу раздела фаз для фиксированных 100 циклов; чем больше каналов, тем больше интенсивность переноса электронов. Более интенсивный перколяционный процесс наблюдается в катодной области

в течение первых двухсот циклов. В случае анилина это означает, что наблюдается преобладающая перколяция в процессе электрохимической полимеризации ПАНИ.

Набор рисунков (б) демонстрирует распределение фрактальной размерности для всех изученных циклов. Этот важный параметр характеризует сложность процесса электрополимеризации в приэлектродном слое. Помимо числа перколяционных каналов ($b(z)$), фрактальная размерность отражает характер перколированных токов. Если, например, в заданном диапазоне потенциалов фрактальная размерность не превышает единичное значение, то токи, по-видимому, имеют емкостный характер. Если $D > 1$, то можно говорить о переносе электронов через границу раздела фаз электрод/раствор. Если $D > 2$, то можно говорить о фарадеевских токах с интенсивным процессом электросинтеза на приэлектродной поверхности. Промежуточные значения фрактальной размерности из интервала $1 < D < 2$ указывают на процессы с частичным окислением/восстановлением, сопровождающиеся зарядением поверхности электрода (емкостные токи).

В литературе можно встретить различное качественное описание процесса электрохимической полимеризации анилина [226, 237–241]. Полианилин представляет собой окислительно-восстановительный полимер [243–244]. Перенос электронов происходит под действием окисления в случае химической поляризации или при приложении потенциала к электроду, модифицированному ПАНИ [236]. Типичная циклическая ВАГ имеет две пары пиков, соответствующих переходу полимера из одной окислительно-восстановительной формы в другую (рис. 1.10). ВАГ ПАНИ имеют общую форму, широко изученную в литературе [236, 237, 245, 246]. При значении потенциала менее $+0.2$ В полианилин находится в полностью восстановленном виде в виде лейкоэмеральдина. В диапазоне потенциалов $+0.2 \div 0.7$ В полимер находится в полностью стабильной форме в виде изумрудина. При достижении значения потенциала выше $+0.7$ В полианилин находится в полностью окисленной форме в виде пернигранилина.

Дальнейшее увеличение потенциала приводит к необратимым изменениям [242].

Следовательно, в процессе полимеризации анилина в потенциодинамических условиях различные фрагменты полианилина имеют различную структуру и содержание. Только один фрагмент имеет электрическую проводимость (протонированный изумрудин), в то время как другие формы являются непроводящими. Это разнообразие в химических структурах накладывает свой специфический отпечаток на форму измеряемых ВАГ, а параметры $D(z)$ и $b(z)$, рассчитанные с помощью перколяционной модели, позволяют качественно и количественно описать эти процессы.

На рис. 5.2 и 5.3, описывающих первые сто циклов, можно увидеть, что они характеризуются 4 кластерами перколяционных каналов, связанных с процессами окисления (анодная область), и приблизительно 12 кластерами, расположенными в катодной области для всего диапазона рабочих потенциалов. Интенсивность перколяции $b(z)$ лежит в области 100–800, выраженной в некоторых безразмерных единицах, и указывает на интенсивный процесс электрохимической полимеризации анилина. Фрактальная размерность достигает значения 2.8. Фотографии поверхности электрода (рис. 5.4) подтверждают, что образуются полианилиновые глобулы размером 150–241 нм. Начинается процесс роста полимерной пленки. В течение ста циклов плотность образовавшейся пленки не является плотной; можно заметить участки свободной поверхности электрода с ядрами полимерных глобул. Кроме того, можно увидеть участки, где молекулы полимера наслаены друг на друга. Интересно отметить, что количество сегментов катода примерно в три раза превышает количество сегментов анода. Это означает, что процессы восстановления при образовании полимерных глобул являются доминирующими. Это наблюдение подтверждает тот факт, что распределение фрактальной размерности, связанное с временными рядами катода, образует кластер во всем диапазоне потенциалов. Эта специфическая роль катодных ВАГ отличается от анодных. Причиной этого может быть

образование катион-активных радикалов и промежуточных продуктов, где, по-видимому, эти катионы обладают электрической активностью в катодной области. Все стадии полимеризации окисленного анилина происходят через одноэлектронный переход, включая начальную стадию его зарождения и дальнейшего роста [244–246].

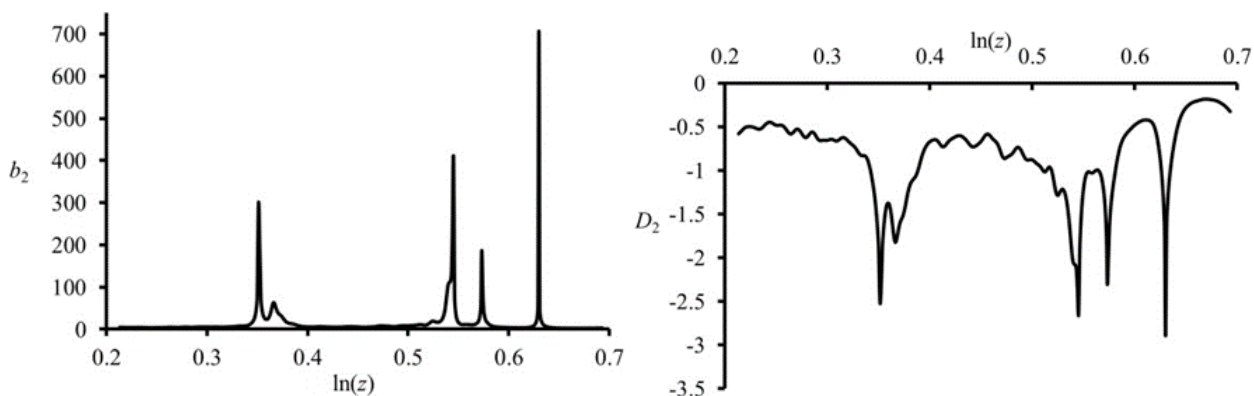


Рисунок 5.2. Распределение параметров перколяции анодной полуреакции полимеризации ПАНИ для циклов 1–100: а) распределение перколяционных каналов; б) распределение фрактальной размерности.

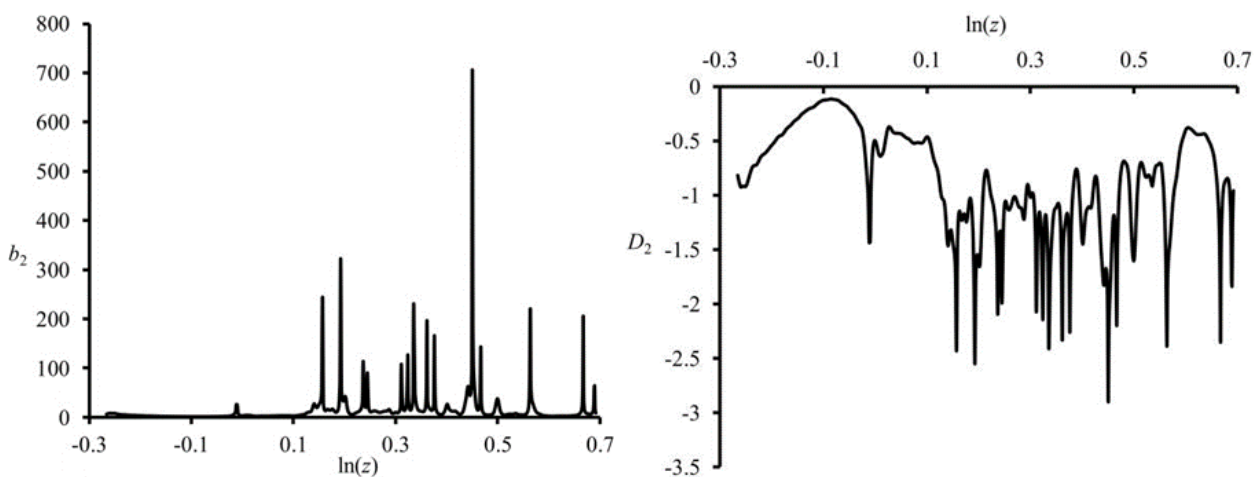


Рисунок 5.3. Параметры протекания катодной полуреакции полимеризации ПАНИ при 1–100 циклах: а) распределение перколяционных каналов; б) распределение фрактальной размерности.

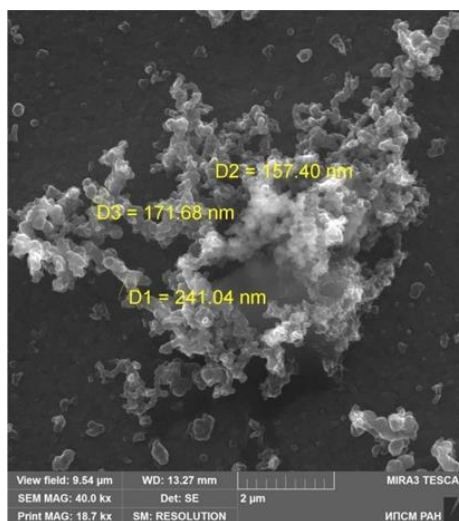


Рисунок 5.4. СЭМ-изображение морфологии ПАНИ после 100 электрохимических циклов

Период времени, относящийся ко второй сотне циклов (рис. 5.5–5.7), приводит к полному заполнению всей поверхности электрода.

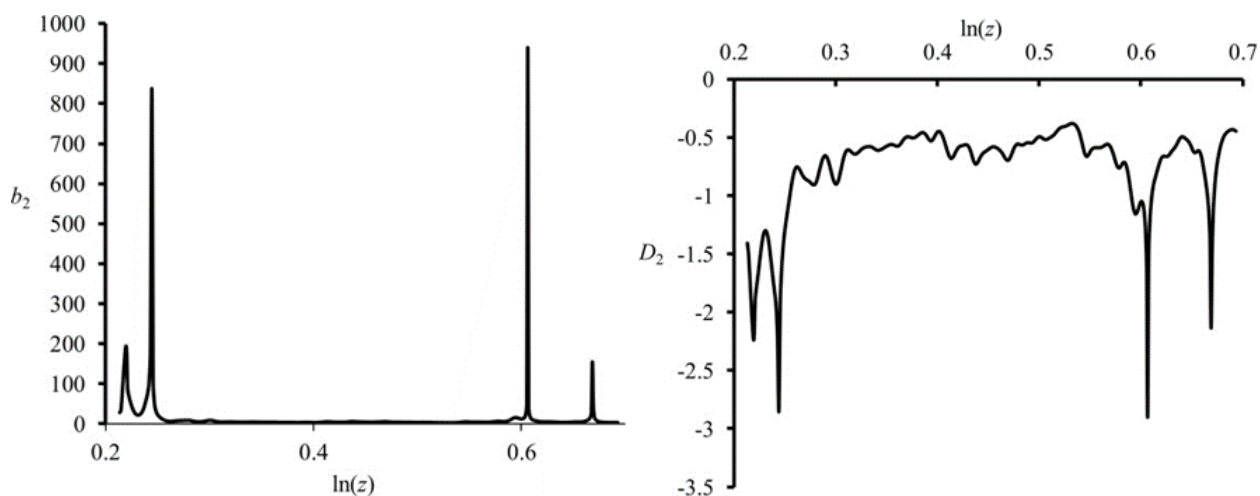


Рисунок 5.5. Распределение параметров перколяции анодной полуреакции полимеризации ПАНИ для 101–200 циклов: а) распределение перколяционных каналов; б) распределение фрактальной размерности.

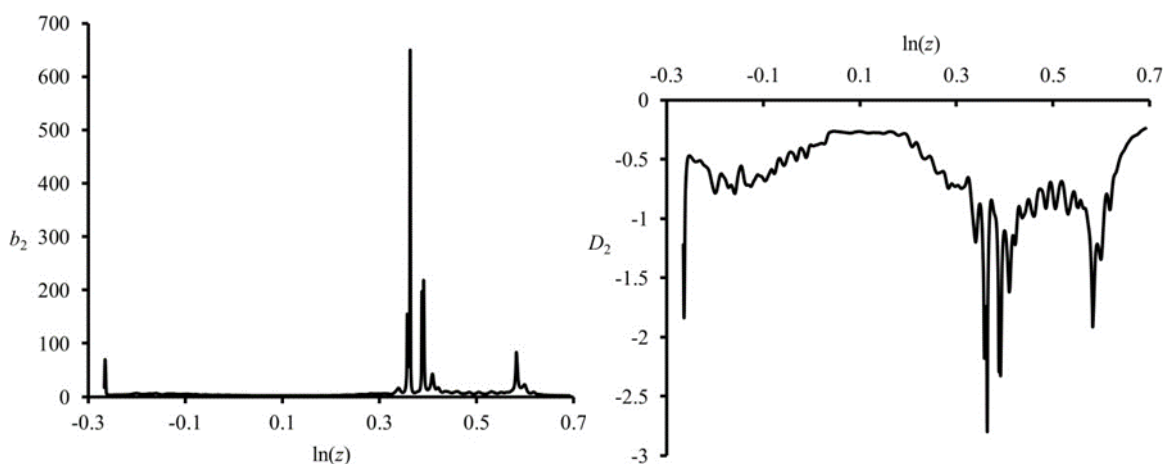


Рисунок 5.6. Распределение параметров перколяции катодной полуреакции полимеризации ПАНИ для 101–200 циклов: а) распределение перколяционных каналов; б) распределение фрактальной размерности.

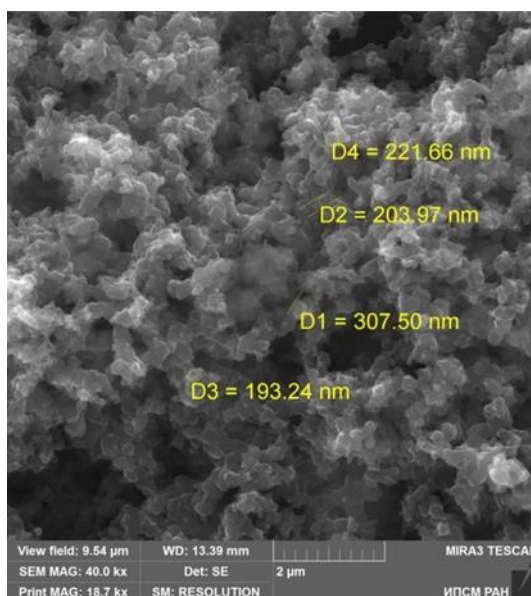


Рисунок 5.7. СЭМ-изображение морфологии ПАНИ после 200 электрохимических циклов

Размеры глобул становятся больше по сравнению с периодом времени, соответствующим первым сотням циклов; они занимают диапазон 190–310 нм с равномерным распределением по всей поверхности. Образуется плотная полианилиновая пленка. Эта стадия характеризуется четырьмя кластерами анодных перколяционных каналов с одинаковым количеством каналов, расположенных в катодной области. Их интенсивность остается той же около 900 относительных единиц. Как следует из рис. 5.5 и 5.6, анодная и катодная

реакции при полном заполнении поверхности становятся практически равными друг другу:

1. Равное количество перколяционных каналов и их интенсивность
2. Не все области потенциалов участвуют в росте полимерных глобул: анодные перколяционные каналы с высокой интенсивностью появились при $+0.2$ и $+0.6$ В, а катодные – при -0.6 и -0.4 В.
3. Одинаковые значения потенциала соответствуют максимальным значениям фрактальных размерностей из интервала 2.5–3.

Необходимо отметить, что параметры перколяционной модели отражают качественные изменения поверхности электродного датчика; исходный стеклянный оксидный электрод преобразуются постепенно в полимерный пленочный электрод со своими собственными параметрами электрода, фрактальной размерностью и числом перколяционных каналов.

Когда третья сотня циклов будет достигнута (рис. 5.8–5.10), то пленка ПАНИ характеризуются гетерогенным распределением гранул из-за более слабого переноса электронов.

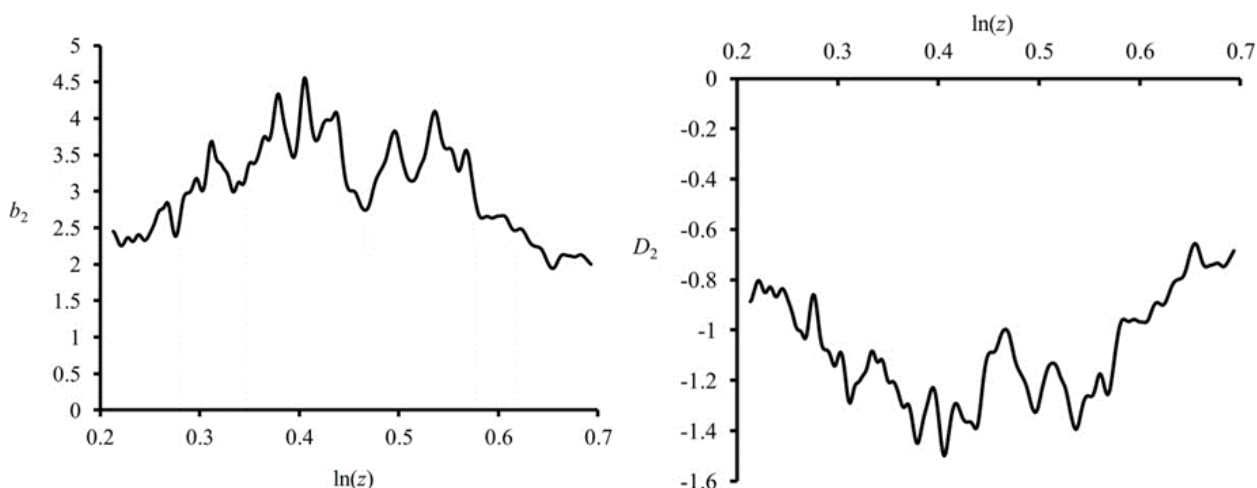


Рисунок 5.8. Распределение параметров перколяции анодной полуреакции полимеризации ПАНИ для циклов 201–300: а) распределение перколяционных каналов; б) распределение фрактальной размерности.

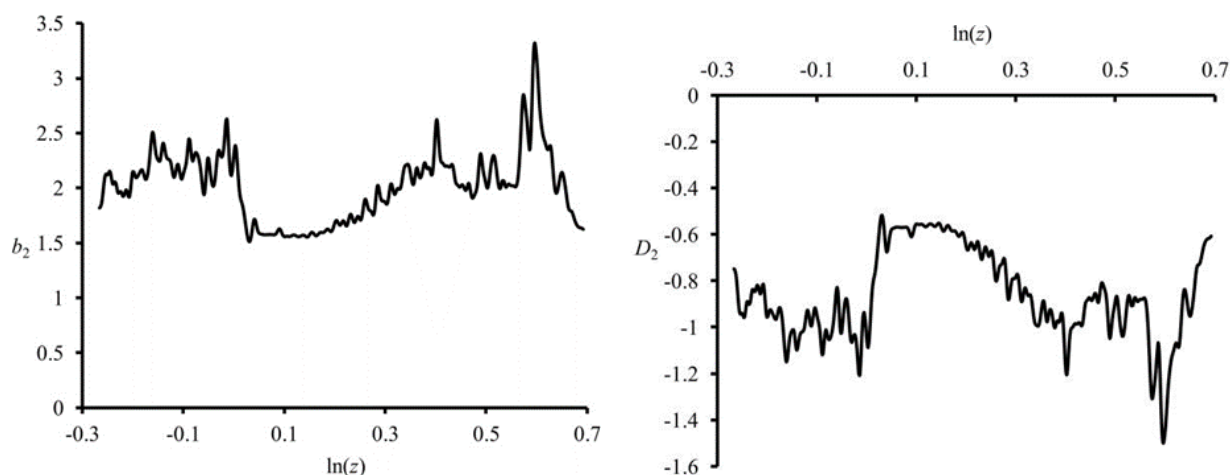


Рисунок 5.9. Распределение параметров перколяции катодной полуреакции полимеризации ПАНИ для циклов 201–300: а) распределение перколяционных каналов; б) распределение фрактальной размерности.

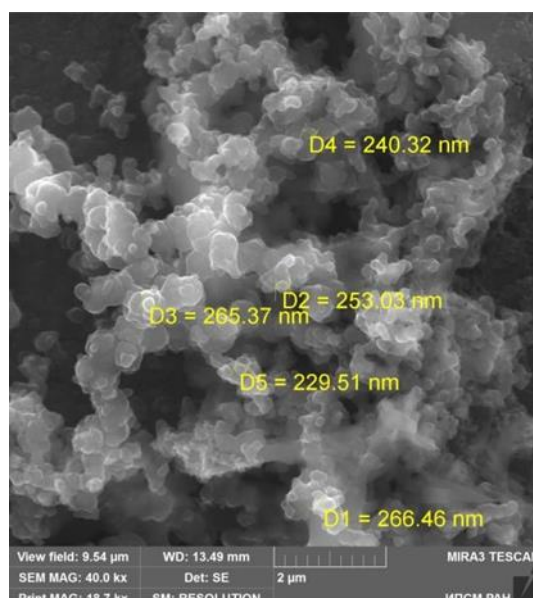


Рисунок 5.10. СЭМ-изображение морфологии ПАНИ после 300 электрохимических циклов

Это утверждение подтверждается микрофотографией (рис. 5.10), где можно заметить сегменты с частичной укладкой глобул. Размеры глобул соответствуют предыдущей стадии полимеризации – от 230 до 270 нм. Отличительными чертами этапа являются: а) интенсивность каналов перколяции (от 2.5–4.5 относительных единиц) и б) другое распределение каналов перколяции вдоль заданного диапазона потенциалов. Новая порция

молекул ПАНИ не образуется, и фрактальная размерность не превышает значения 1.4. Максимальная активность наблюдается в том же диапазоне потенциалов $0.4-0.6$ В (в натуральном логарифмическом масштабе). С нашей точки зрения, наблюдается классический процесс диффузионно-ограниченной агрегации (DLA) в соответствии со сценарием быстрого фрактального роста. Вначале молекулы занимают более энергетически выгодные места (соответствующие минимальным значениям потенциальной энергии), затем после их заполнения они занимают оставшиеся места второго рода и т.д. Постепенное уменьшение фрактальной размерности с увеличением числа циклов подтверждает утверждение. Пленочный электрод по сравнению со стеклянным электродом не содержит достаточного количества электроактивных центров с низкими значениями энергии. Важно отметить, что пленочный электрод не может образовывать новую порцию новых полимерных молекул; однако роль катодных/анодных перколяционных каналов сохраняется.

Таким образом, реакция электрохимической полимеризации ПАНИ включает в себя множество окислительно-восстановительных стадий мономерных / полимерных цепей. Полученные результаты показывают все разнообразие электрохимических реакций, поскольку начальный рост полианилина и его стадия «старения» содержатся в ВАГ и могут быть с высокой точностью извлечены из перколяционной модели. Непрерывная регистрация анодных/катодных токов позволяет собирать достаточный массив данных для преобразования временных рядов ВАГ в некоторые качественные параметры, характеризующие продукт, полученный на электроде. Эти количественные параметры связаны с количеством перколяционных каналов $b(z)$ и $D(z)$ в зависимости от приложенного потенциала U , выраженного в безразмерной форме. Эти функции могут быть связаны с обобщенными фрактальными характеристиками всего процесса взаимодействия носителей (электронов и ионов, заряженных молекул) с поверхностью электрода. Явление перколяции и его фрактальные характеристики следует учитывать в

пространственно-временном континууме; все факторы, распределенные в этом континууме и помогающие в синтезе конечного продукта на межфазной границе, становятся важными. Распределения $b(z)$ и $D(z)$ содержат основную информацию, относящуюся к состоянию поверхности пленки, и позволяют:

а) Оценить природу и тип зарегистрированных токов (область емкостных или фарадеевских токов)

б) Обнаружить наличие побочных продуктов и побочных процессов, не связанных непосредственно с основной реакцией полимеризации.

в) определить начало «старения» полимерной пленки и т. д.

Участие метода, такого как СЭМ, подтверждает корреляцию между выводами, сделанными в рамках перколяционной модели, с морфологией полианилиновой пленки, которая была получена с помощью СЭМ.

С нашей точки зрения, перколяционная модель как новый эффективный метод, созданный для подгонки измеренных ВАГ, может быть использована при мониторинге процессов электросинтеза новых материалов и сравнивая их свойства. Кроме этого очевидного применения, она может быть использована в создании различных сенсорных систем, например, «электронный нос», «электронный язык», которые являются чувствительными к появлению нанокolicеств химических веществ в исследуемых системах.

5.2. Новый подход к определению термодинамических характеристик самомодифицирования пленочных электродов с участием анилина, о-толуидина, о-анизидина.

Предложенный фрактальный подход в предыдущей главе показал возможности контролировать процессы, протекающие на поверхности границы раздела фаз в условиях электрохимической полимеризации анилина и количественно описать параметры, характеризующие самомодифицирование сенсоров.

В данной главе рассматривается впервые подход как расшифровка вольтамперных временных рядов с целью определения термодинамических и

кинетических параметров процессов электрохимического превращения веществ.

Одним из путей выявления влияния химического состава мономеров и сопутствующих компонентов фонового раствора является исследование температурных зависимостей величин токов в условиях непрерывного функционирования сенсоров.

С этой целью разработан новый подход для преобразования многомерных вольтамперных временных рядов путем преобразования вольтамперограмм с использованием ПЛС-t-фактора.

Суть метода заключается в построении регрессионной модели, связывающей временной фактор хронологически упорядоченной во времени электрохимической полимеризации мономера с количеством последовательно регистрируемых вольтамперограмм окисления/восстановления мономера.

При этом на поверхности электрода как было показано в предыдущей главе образуются полимерные пленки или глобулы, изменяющие состав границы раздела фаз электрод/раствор.

Математическая постановка задачи расшифровки вольтамперограмм заключалась в извлечении полезной информации о микротоках, проходящих через границу раздела фаз электрод/раствор.

Необходимость в применении специального метода обработки связано с отсутствием явных пиков окисления/восстановления мономера, а также вследствие малой концентрации анализируемых компонентов исходного раствора, которые влияют на формирование сенсорной пленки.

С использованием латентных переменных ПЛС-моделирования возможно построить обобщённую ПЛС-модель, связывающую отклики-величины токов от температуры или обратной температуры в ходе электрохимической полимеризации в кинетическом эксперименте.

В качестве примера на рисунке 5.11 представлены результаты ПЛС-регрессионного анализа вольтамперных временных рядов.

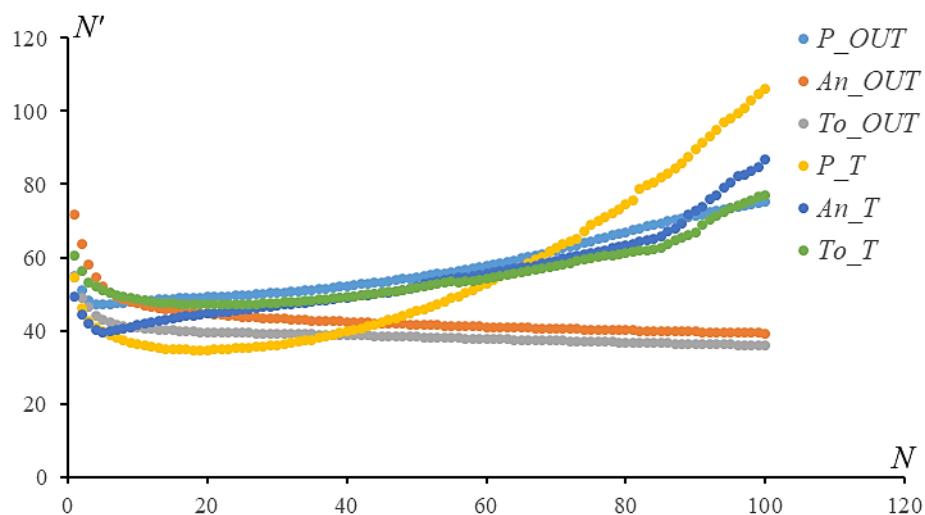


Рисунок 5.11. Результаты ПЛС-регрессионного анализа вольтамперных временных рядов.

На оси ординат располагаются рассчитанные по модели t-факторы – величины, рассчитанные по токовым значениям вольтамперных временных рядов.

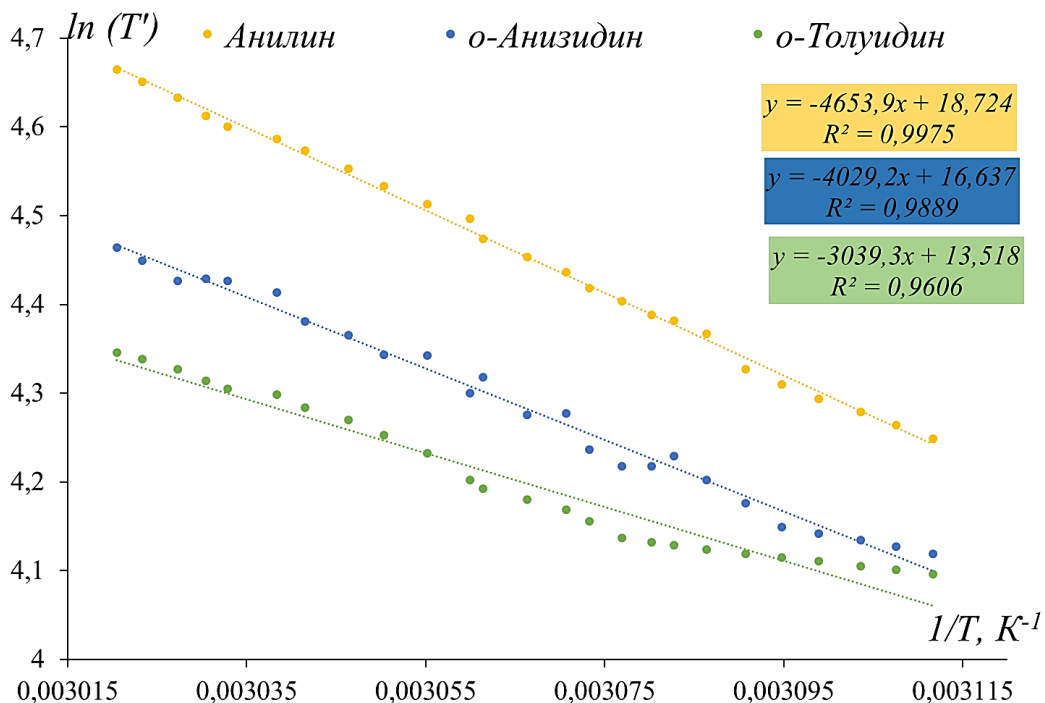


Рисунок 5.12. Результаты кинетического ПЛС-t-фактора анализа вольтамперных временных рядов.

На оси абсцисс временной (температурный) фактор – контролируемый при проведении эксперимента с использованием прецизионного термостата.

На графике видно (рис. 5.12), что зависимость обобщенных величин t -фактора, а по сути токов, протекающих через границу раздела фаз, зависит как от условий эксперимента (изотермические условия или при изменении температуры), так и зависит от природы мономера, участвующего в реакции электрополимеризации. Наибольшими откликами или чувствительностью обладает анилин, что подтверждается литературными сведениями.

Одним из важных выводов по данному эксперименту является сильные различия в тангенсах угла наклона зависимостей t -фактора от температуры. Это подтверждает правильность выбора как условий проведения многомерного эксперимента, так и способа преобразования данных, иллюстрирующих влияние температуры на ход электрохимической полимеризации.

Прямые полученные в изотермических условиях практически не имеют угла наклона что говорит о правильности функционирования электрохимической ячейки и правильности выбора условия регистрации вольтамперограмм: нет фактора наклона на прямых.

Дальнейшей нашей задачей было скорректировать тангенсы угла наклона температурных зависимостей с целью усиления температурного фактора, влияющего на наклон прямых. С использованием полулогарифмического преобразования мы получили температурные зависимости, позволяющие рассматривать их для определения энэнтальпийных и энтропийных факторов в аррениусовских координатах.

Далее была приведена коррекция тангенсов угла наклона температурных зависимостей относительно прямых без температурного эксперимента. Данная операция необходима для исключения дрейфа токов в условиях непрерывного функционирования плёночных электродов

В результате мы исключаем «старение» электрода, и тангенс угла наклона определяется только температурным фактором, который можно

использовать для дальнейших расчетов энтальпии процессов, протекающих на поверхности электрода: электрополимеризация мономеров, сорбция и т.п.

Таким образом, мы получаем полулогарифмические температурные зависимости для определения энтальпийного и энтропийного факторов: по тангенсу угла наклона и по отсечению путем экстраполяции прямой на ось ординаты.

Данные зависимости были построены по токам во всей области потенциалов (в фарадеевской и емкостной), поэтому значения кажущихся энтальпии и энтропии процессов характеризуются как адсорбция, так и электрохимическое превращение мономеров на границе раздела фаз.

Присутствие веществ в растворе электрохимической ячейки, как правило, влияет на строение двойного электрического слоя.

Поэтому для выяснения степени влияния исследуемых витаминов на процессы, протекающие у поверхности границы раздела фаз в условиях одновременной электрополимеризации мономеров, были проведены два температурных вида эксперимента, результаты которого представлены на предыдущем графике, и результаты, которые представлены на следующем графике с использованием исследуемых витаминов.

В изотермических условиях были получены вольтамперные временные ряды, которые обработали по методу главных компонент. На графике счетов МГК-моделирования видно (рис. 5.13), что вольтамперные временные ряды, полученные под воздействием витаминов разного состава, образуют кластеры с дрейфом точек во времени.

Неизбежный электрохимический дрейф – смещение токов и потенциалов – обусловлен изменением строения границы раздела фаз в условиях непрерывной электрополимеризации.

Взаимное расположение кластеров на графике счетов позволяет сделать вывод о чувствительности электрохимической системы к присутствию неэлектроактивных веществ на микроуровне концентраций.

Видно, что вплоть до 7 главной компоненты каждый кластер отличается взаимным расположением точек.

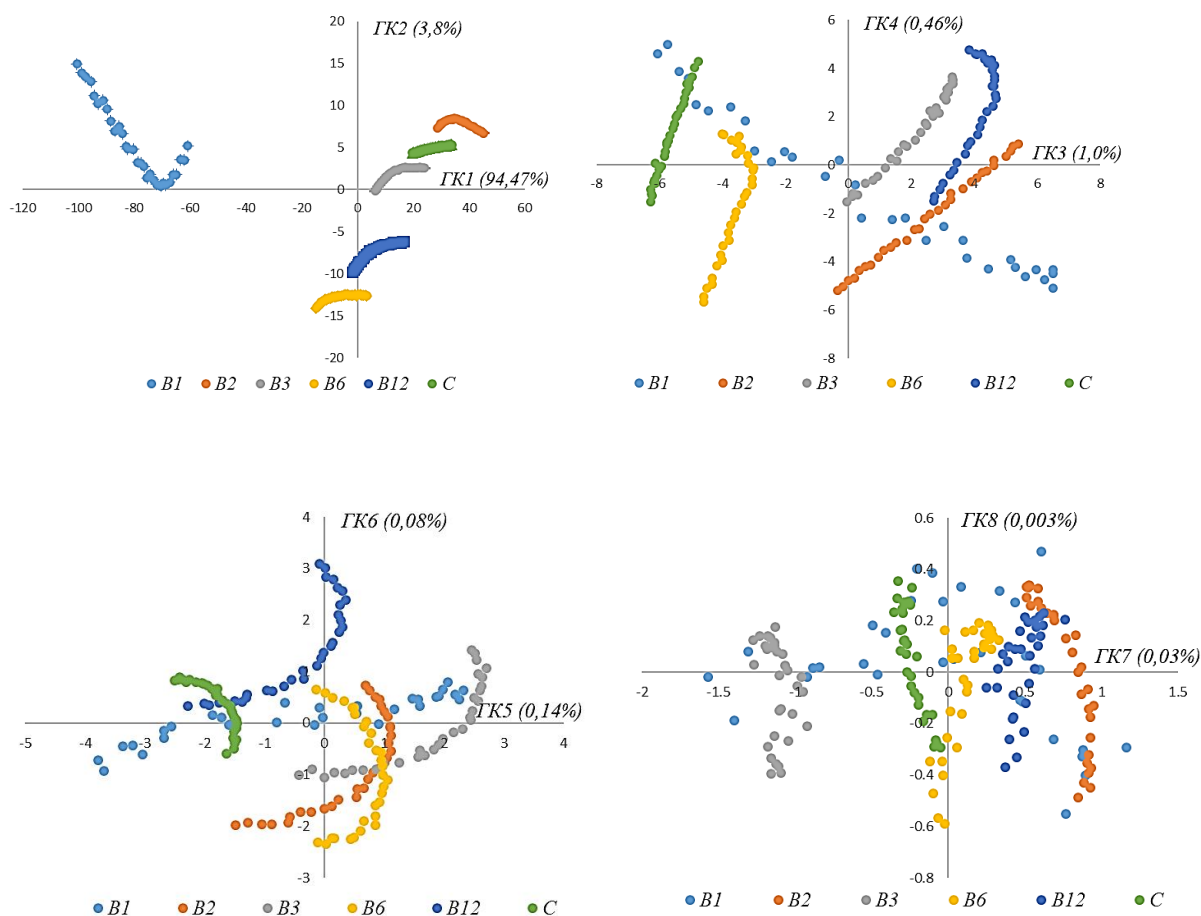


Рисунок 5.13. МГК-моделирования вольтамперограмм растворов БАВ и ПАНИ

Таким образом, существует как минимум 7 скрытых факторов, определяющих влияние химической природы микрокомпонентов на процессы, протекающие на границе раздела фаз:

- адсорбция веществ на поверхности полимерной пленки,
- включении микрокомпонентов в объём нарастающей пленки,
- электрохимическое превращение функциональных групп микрокомпонентов,
- адсорбция продуктов на поверхности электрода и т.п.

Высокие значения коэффициентов корреляции ПЛС-t-фактора $\ln(T')$ с обратной температурой указывают на возможность провести термодинамический анализ для исследуемых процессов электрополимеризации в присутствии исследуемых БАВ. В условиях постоянства константы скорости электрополимеризации во времени, т.е. когда плотность тока равна константе, и для близких значений температур, когда все величины, определяющие плотность тока, изменяются с изменением температуры по сравнению с изменением константы незначительно, температурную зависимость можно представить следующим уравнением:

$$i = A \cdot \exp(-Q/RT),$$

которое в координатах $\ln(i) - f(1/T)$ дает прямую, из тангенса угла наклона которой могут быть определены значения постоянной A и эффективной энергии активации.

Известно, что сила тока и плотность тока прямо пропорциональны скорости электрохимических реакций в изучаемых электрохимических системах. Поэтому плотность тока в наших системах также зависит от температуры в аррениусовых координатах:

$$i = A \cdot \exp(-Q/RT),$$

$$T' = \text{const} \cdot i,$$

$$\ln T' = \text{const} + \ln i = \ln \text{const} + \ln A - Q/R \cdot 1/T.$$

На оси ординат отложен логарифм параметра T' , который получен как совокупность плотности тока 100 последовательных вольтамперограмм. Температурные зависимости в аррениусовских координатах линеаризуются с высоким коэффициентом корреляции, что подтверждает достоверность высказанной трактовки данных результатов. Таким образом, тангенс угла определили, как активационный параметр, который представляет собой минимальную энергию, необходимую для начала процесса электрохимической полимеризации.

В рамках предложенного подхода к анализу многомерных данных с использованием метода ПЛС построили регрессионную модель для областей

остаточных и фарадеевских токов и рассчитали активационный параметр (Таблица 5.2): в емкостной области потенциалов преимущественно протекают сорбционные процессы и заряджение двойного электрического слоя, а в области фарадеевских токов – перенос электронов.

Таблица 5.2. Результаты термодинамического анализа процесса электрополимеризации мономеров в присутствии витаминов

Состав раствора	Активационный параметр, кДж/моль
	по данным емкостных токов (0 – +200 мВ)
анилин	$-74,8 \pm 9,7$
о-анизидин	$\pm 2,7$
о-толуидин	$\pm 1,4$
анилин+В1	$-45,5 \pm 6,4$
анилин+В2	$-77,7 \pm 12,4$
анилин+В3	$-56,4 \pm 10,1$
анилин+В6	$-25,8 \pm 2,6$
	по данным фарадеевских токов (+200 – +1700 мВ)
анилин	$-80,4 \pm 9,6$
о-анизидин	$\pm 3,6$
о-толуидин	$\pm 2,5$
анилин+В1	$-81,1 \pm 12,2$
анилин+В2	$-31,7 \pm 6,0$
анилин+В3	$-61,5 \pm 8,6$
анилин+В6	$-36,7 \pm 5,5$

По данным таблицы видно, что для анилина активационный параметр имеет самое маленькое значение, по сравнению с о-толуидином и о-анизидином. При этом для о-толуидина эти факторы имеют самые большие значения. Такое поведение подтверждается в литературе и обусловлено стерическими затруднениями введенного радикала. Для о-толуидина стерические затруднения связаны с объемностью метильного радикала.

Также получены активационные параметры электрохимических процессов на границе электрода с жидкой фазой, содержащей два органических компонента – мономер и витамин группы В. По данных таблицы

видно, что витамины за счет наличия различных полярных групп могут влиять на поляризацию электрода, влияя на процесс роста пленки и изменяя его структуру даже в следовых количествах.

Стоит отметить различное влияние витаминов В1 и В2 в разных областях потенциалов. Так в области емкостных токов витамин В2 практически не влияет на процесс полимеризации анилина, а в области фарадеевских токов он оказывает сильное влияние и увеличивает значение активационного параметра. Витамин В1 наоборот практически не меняет значение активационного параметра в области фарадеевских токов, в то время как в области остаточных токов его влияние сильно увеличивает значение параметра.

Витамины В3 и В6 оказывают одинаковое влияние на процесс электрополимеризации как в области фарадеевских, так и в области остаточных токов.

Для объяснения схожести и различия в вольтамперометрическом поведении сенсорных систем в присутствии различных маркеров исходные вольтамперные временные ряды преобразовали в хронограммы с использованием дискретного геометрического инварианта. В качестве примера на рисунке 5.14 представлены хронограммы, полученные при электрополимеризации анилина.

На рабочем электроде в присутствии анилина протекают реакции образования различных форм полианилина. Наибольшее отличие в поведении кривых наблюдается для витаминов В1 и В2, которое объясняется различием в их взаимодействии с образующимися кластерами ПАНИ, в частности, с одной из его форм – протонированным эмеральдином.

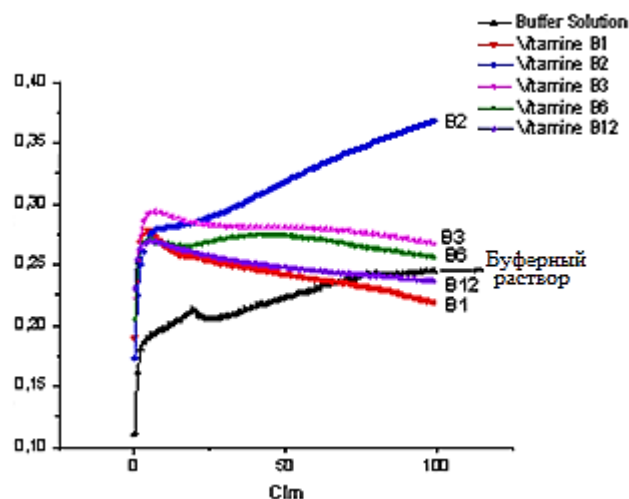


Рисунок 5.14 – Хронограммы вольтамперных временных рядов фонового раствора и витаминов

Известно, что В1 и В2 характеризуются различной электрохимической активностью: В1 – депполяризатор, который окисляется в дальней области анодных потенциалов – близкой к окислению анилина; В2 окисляется легче – в области близкой к 0 В. Стоит отметить, что В1 окисляется необратимо, а В2 – обратимо. В процессе полимеризации возможны как минимум два процесса:

- электрохимическое окисление витаминов под действием электрического тока на материале рабочего электрода, которое конкурирует с процессом электрополимеризации анилина;

- окислительно-восстановительная реакция с продуктом полимеризации (ПАНИ), которая наступает только при достаточном количестве окислителя (эмеральдиновой соли полианилина), покрывающего со временем рабочий электрод.

Схожесть поведения кривых В2 (синяя) и фонового раствора с мономером (черная кривая) обусловлена различием в потенциалах окисления этих веществ, что не приводит к взаимодействию между ними – нет конкуренции в захвате электронов на поверхности электрода: В2 обратимо окисляется в области емкостных токов (0–200 мВ), анилин и его продукты – в области фарадеевских токов (более 1000 мВ). Видимые пики на

вольтамперограммах отсутствуют вследствие малой концентрации веществ и нейтральной среды фона.

Кроме этого, вольтамперометрическое поведение В2 и фона ПАНИ схожи по обратимости редокс-реакции: рибофлавин (или В2) легко окисляется до лейкофлавина и обратно; В1 – окисляется необратимо (рисунки 18–19). Это различие в поведении В1 (красная кривая) и фонового раствора (черная кривая) наблюдается практически с самого начала процесса полимеризации: кривая В1 нисходящая, а кривая фона ПАНИ – восходящая. На участке ≈ 75 -го цикла наблюдается пересечение кривых.

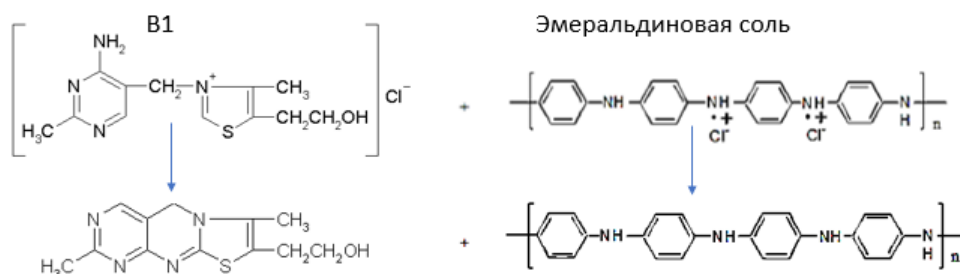


Рисунок 5.15 – Схема необратимого окисления витамина В1 полианилином

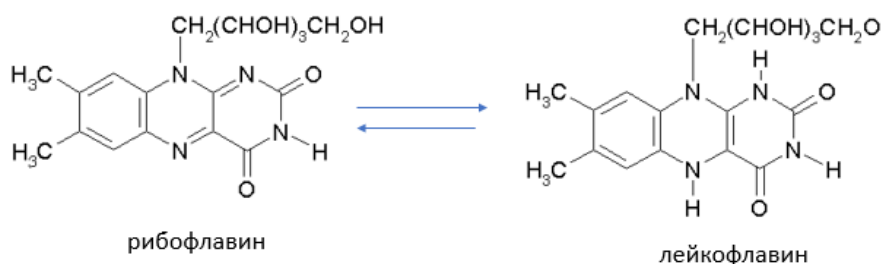


Рисунок 5.16 – Схема обратимого окисления витамина В2

Наличие пересечения кривых свидетельствует о начале конкурентного процесса окисления В1 за счет окислительно-восстановительной реакции с продуктом полимеризации, когда активность эмеральдиновой формы ПАНИ и количество перколяционных кластеров ПАНИ становится достаточным, чтобы конкурировать с электрохимической реакцией окисления В1 на самом графитовом электроде. Для каждого вещества, которое необратимо окисляется, эта точка пересечения наступает при различном количестве

циклов. Так, например, правее располагается точка для В12, затем (при экстраполяции) В6 и В3. Вольтамперометрическое поведение этих витаминов схоже с поведением В1. Данные выводы являются первоначальными и будут в дальнейшем проверены на других объектах.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны электрохимические системы для вольтамперометрического определения следовых количеств малополярных и неполярных органических соединений.

2. Впервые изучены физико-химические свойства поверхности угольного, платинового, угольно-пастового и пленочного (полианилинового) электродов и закономерностей электрохимических процессов на границе электрод/электролит (неэлектролит) с применением темпорального подхода, метода дискретных геометрических инвариантов и перколяционной модели.

3. Впервые на основе вольтамперных временных рядов получены физико-химические параметры (Rt , D_{sp} , A , B , α), чувствительные к изменениям поверхности электрода или увеличению концентрации деполяризатора.

4. Определены фрактальные характеристики вольтамперометрического угольно-пастового электрода с органическим связующим – маслом и проведен их анализ:

а) фрактальная размерность (D) и количество перколяционных каналов (b) зависят от потенциала электрода и принимают следующие значения:

– $D_{cathodic}$ от 1,2 до 2,7, $b_{cathodic}$ от 4 до 25 для катодной области;

– D_{anodic} от 1 до 2, b_{anodic} от 1,5 до 3,8 для анодной области;

– $D_{residual}$ от 1 до 1,7, $b_{residual}$ от 1,5 до 2,7 для области остаточных токов.

б) Особенности распределения фрактальной размерности и перколяционных каналов относительно потенциала обусловлены различием в вольтамперометрическом поведении компонентов органического масла в катодной и анодной области вследствие наличия протонов, гидроксид-ионов и двойных связей $>C=C<$. Фрактальную размерность можно рассматривать как размерность потока энергии через границу раздела фаз «электрод/раствор», а распределение перколяционных каналов – как распределение электрохимических активных центров, участвующих в процессе переноса электронов.

в) Сравнительным анализом фрактальных временных структур УПЭ и пленочного ПАНИ электродов показано, что количество перколяционных каналов связано с природой токов: для фарадеевских токов – $b = 800$ ед., для остаточных токов на УПЭ – $b \leq 25$ ед.

5. Определены активационные параметры процессов, протекающих на границе пленочный (полианилиновый) электрод/исследуемый раствор в системах, содержащих анилин, о-анизидин, о-толуидин и витамины группы В с использованием метода ПЛС по данным емкостных и фарадеевских токов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Winqvist, F. An electronic tongue based on voltammetry / F. Winqvist, P. Wide, L. Lundstrom // *Anal. Chim. Acta.* – 1997. – V. 357. – P. 21-26.
2. Campos, I. A voltammetric electronic tongue as tool for water quality monitoring in wastewater treatment plants / I. Campos, M. Alcañiz, D. Aguado, R. Barat, J. Ferrer, L. Gil, M. Marrakchi, R. Martínez-Máñez, J. Soto, J.L. Vivancos // *Water Research.* – 2012. – V. 46. – P. 2605-2614.
3. Liu, N. Classification of green and black teas by PCA and SVM analysis of cyclic voltammetric signals from metallic oxide-modified electrode / N. Liu, Y. Liang, J. Bin, Z. Zhang, J. Huang, R. Shu, K. Yang // *Food Analytical Methods.* – 2014. – V. 7. – № 2. – P. 472-480.
4. Hayashi, N. Objective evaluation methods for the bitter and astringent taste intensities of black and oolong teas by a taste sensor / N. Hayashi, T. Ujihara, R. Chen, K. Irie, H. Ikezaki // *Food Research International.* – 2013. – V. 53. – № 2. – P. 816-821.
5. Li, L. Voltammetric electronic tongue for the qualitative analysis of milk adulterated with urea combined with multi-way data analysis / L. Li, Y. Yu, J. Yang, R. Yang, G. Dong, T. Jin // *International Journal of Electrochemical Science.* – 2015. – V. 10. – P. 5970-5980.
6. Родионова, О.Е. Хемометрика в аналитической химии / О.Е. Родионова, А.Л. Померанцев [Электронный ресурс]. – 2006. – Режим доступа: http://www.chemometrics.ru/materials/articles/chemometrics_review.pdf.
7. Померанцев, А.Л. Метод Главных Компонент (РСА) / А.Л. Померанцев [Электронный ресурс]. – 2008. – Режим доступа: <http://chemometrics.ru/materials/textbooks/pca.htm>.
8. Эсбенсен, К. Анализ многомерных данных. Избранные главы / Пер. с англ. С. В. Кучерявского / под ред. О. Е. Родионовой. – Казань: Изд-во КазГАСУ. – 2008. – 158 с.
9. Бикмеев, Д.М. Вольтамперометрический «электронный язык» с проточным трубчатый электродом для идентификации спиртосодержащих

растворов / Д.М. Бикмеев, А.В. Сидельников, Ф.Х. Кудашева, В.Н. Майстренко // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 2. – С. 197-203.

10. Sidel'nikov, A. Voltammetric identification of motor oils using electronic tongue on carbon-paste electrode basis / A. Sidel'nikov, D. Bikmееv, F. Kudasheva, V. Maystrenko // J. Chem. Chem. Eng. – 2012. – V. 6. – P. 199-208.

11. Сидельников, А.В. Классификация водных растворов с использованием вольтамперометрической системы разделенных ячеек и метода главных компонент / А.В. Сидельников, Р.А. Зильберг, Г.Ф. Юнусова, Ф.Х. Кудашева, В.Н. Майстренко. // Вестн. Баш. ун-та. – 2008. – Т. 13. – № 3. – С. 487-491.

12. Sidel'nikov, A. Voltammetric identification of antiarrhythmic medicines using principal component analysis / A. Sidel'nikov, R. Zil'berg, Y. Yarkaeva, V. Maistrenko, V. Kraikin // J. Anal. Chem. – 2015. – V. 70. – № 10. – P. 1261-1266.

13. Сидельников, А.В. Классификация водных растворов с использованием вольтамперометрической системы разделенных ячеек и метода главных компонент / А.В. Сидельников, Р.А. Зильберг, Г.Ф. Юнусова, Ф.Х. Кудашева, В.Н. Майстренко. // Вестн. Баш. ун-та. – 2008. – Т. 13. – № 3. – С. 487-491.

14. Давлетшина, Р.Р. Амперометрический ацетилхолинэстеразный сенсор для определения физостигмина / Р.Р. Давлетшина, А.Н. Иванов, Г.А. Евтюгин // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. Науки. – 2018. – Т. 160. – № 1. – С. 5-16.

15. Ziyatdinova, G. Amperometric sensor based on MWNT and electropolymerized carminic acid for the simultaneous quantification of TBHQ and BHA / G. Ziyatdinova, E. Guss, H. Budnikov // J. Electroanal. Chem. – 2020. – V. 859. – P. 113885.

16. Brainina, K.Z. Platinum electrode regeneration and quality control method for chronopotentiometric and chronoamperometric determination of

antioxidant activity of biological fluids / K.Z. Brainina, A.V. Tarasov, M.B. Vidrevich, Y.E. Kazakov // *J. Electroanal. Chem.* – 2018. – V. 808. – P. 14-20.

17. Tian, Y. High sensitive voltammetric sensor for nanomolarity vanillin detection in food samples via manganese dioxide nanowires hybridized electrode / Y. Tian, Y. Wu, J. Liu, G. Li, Q. He, P. Deng, J. Li // *Microchem. J.* – 2020. – V. 157. – P. 104885.

18. Kulikova, T.N. Voltammetric sensor with replaceable polyaniline-DNA layer for doxorubicin determination / T.N. Kulikova, A.V. Porfireva, R.V. Shamagsumova R.V., G.A. Evtugin // *Electroanalysis.* – 2018. – V. 30. – № 10. – С. 2284–2292.

19. Winqvist, F. Voltammetric electronic tongues — basic principles and applications / F. Winqvist // *Microchimica Acta.* – 2008. – V. 163. – № 1-2. – P. 3-10.

20. Сидельников, А.В. Массив сенсоров на основе модифицированных полиариленфталидкетонами электродов в качестве «вольтамперометрического электронного языка» / А.В. Сидельников, Р.А. Зильберг, Д.М. Бикмеев, В.Н. Майстренко, Ф.Х. Кудашева. // *Баш. Хим. Журн.* – 2009. – Т. 16. – № 1. – С. 109-111.

21. Holmin, S. Drift correction of electronic tongue responses / S. Holmin, C. Krantz-Rulcker, I. Lundstorm, F. Winqvist // *Meas. Sci. Technol.* – 2001. – V. 12. – № 8. – P. 1348-1354.

22. Haugen, J.-E. A calibration method for the temporal drift of solid state gas-sensors / J.-E. Haugen, O. Tomic, K. Kvaal / *Anal. Chim. Acta.* – 2000. – V. 407. – № 1-2. – P. 23-39.

23. Sinha, S. Temperature and temporal drift compensation for Al₂O₃-gate ISFET-based pH sensor using machine learning techniques / S. Sinha, R. Bhardwaj, N. Sahu, H. Ahuja, R. Sharma, R. Mukhiya // *Microelectron. J.* – 2020. – V. 97. – № 104710.

24. Iverson, W.P. Transient voltage changes produced in corroding metals and alloys / W.P. Iverson // *J. Electrochem. Soc.* – 1968. – V. 115. № 6. – P. 617-618.
25. Tyagai, V.A. Faradaic noise of complex electrochemical reactions / V.A. Tyagai // *Electrochim. Acta.* – 1971. – V. 16. – № 10. – P. 1647-1654.
26. Tyagai, V.A. Noise in electrochemical systems / V.A. Tyagai // *Elektrokhimiya.* – 1974. – V. 10. – № 1. – P. 3-24.
27. Blanc, G. Analysis of the electrochemical noise resulting from the anodic dissolution of Fe in acid media / G. Blanc, C. Gabrielli, M. Keddam, C.R. Hebd // *Seances Acad. Sci.* – 1976. – V. 283C. – № 4. – P. 107-110.
28. Blanc, G. Experimental study of the relationships between the electrochemical noise and the structure of the electrodeposits of metals / G. Blanc, C. Gabrielli, M. Ksouri, R. Wiart // *Electrochim. Acta.* – 1978. – V. 23. – № 4. – P. 337-340.
29. Hladky, K. The measurement of localized corrosion using electrochemical noise / K. Hladky, J.L. Dawson // *Corros. Sci.* – 1981. – V. 21. – № 4. – P. 317-322.
30. Dawson, J.L. Corrosion monitoring of steel in concrete / J.L. Dawson // *Proceeding of Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction.* – 1983. – P. 175-191.
31. Dawson, J.L. Electrochemical noise – some new developments in corrosion monitoring / J.L. Dawson, K. Hladky, D.A. Eden // *Proceeding of The Conference UK Corrosion'83.* – 1983. – P. 99-108.
32. Bertocci, U. Electrochemical noise measurements for the study of localized corrosion and passivity breakdown / U. Bertocci, J.L. Mullen, Y.-X. Ye // *Proceeding of Passivity of Metals and Semiconductors.* – 1983. – P. 229-234.
33. Gabrielli, C. Application of Electrochemical Noise Measurements to the Study of Localized and Uniform Corrosions / C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, H. Takenouti // *Proceeding of The 8th European Congress on Corrosion* // 1985. – V. 2. – № 37.

34. Stewart, J. The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel: on the role and importance of sulphide inclusions / J. Stewart, D.E. Williams // *Corros. Sci.* – 1992. – V. 33. – № 3. – P. 457-474.
35. Eden, D.A. Corrosion Monitoring / D.A. Eden, D.G. John and J.L. Dawson // UK Patent 8611518 (1986), US Patent 5139627 (filed 1987, granted 1992).
36. Turgoose, S. Corrosion testing made easy: electrochemical impedance and noise / S. Turgoose, R.A. Cottis / Houston, TX: NACE. – 1999. – 200 p.
37. Roberge, P.R. Electrochemical Noise Measurements for Field Applications / P.R. Roberge, R. Beaudoin, V.S. Sastri // *Corros. Sci.* – 1989. – V. 29. – № 10. – P. 1231-1233.
38. Cottis, R.A. Interpretation of electrochemical noise data / R.A. Cottis // *Corrosion.* – 2001. – V. 57. – № 3. – P. 265-285.
39. Hassibi, A. Comprehensive study of noise processes in electrode electrolyte interfaces / A. Hassibi, R. Navid, R.W. Dutton, T.H. Lee // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 96. – № 1074.
40. Al-Mazeedi, H.A.A. A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type / H.A.A. Al-Mazeedi, R.A. Cottis // *Electrochim. Acta.* – 2004. – V. 49. – P. 2787-2793.
41. Mansfeld, F. Electrochemical noise and impedance analysis of iron in chloride media / F. Mansfeld, H. Xiao // *Proceedings of the First International Symposium on Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications.* – 1994. – P. 59-78.
42. Mickalonis, J.I. The use of electrochemical noise measurements with nuclear waste tanks / J.I. Mickalonis, R.J. Jacko, G.P. Quirk, D.A. Eden // *Proceedings of the First International Symposium on Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications.* – 1994. – P. 201-213.
43. Debruyn, H.J. On-line monitoring using electrochemical noise measurement in CO-CO₂-H₂O systems / H.J. Debruyn, K. Lawson, E.E. Heaver //

Proceedings of the First International Symposium on Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications. – 1994. – P. 214-229.

44. Winters, M.A. Simultaneous corrosion and fouling monitoring under heat transfer in cooling water systems / M.A. Winters, P.S.N. Stokes, H.F. Nichols // Proceedings of the First International Symposium on Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications. – 1994. – P. 230-246.

45. Brennenstuhl, A.M. A progress report on the use of electrochemical noise to investigate the effects of zebra mussel attachment on the corrosion resistance of AISI type 304 stainless steel and carbon steel in lake water / A.M. Brennenstuhl, B. Sim, R. Claudi // Proceedings of the First International Symposium on Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications. – 1994. – P. 186-200.

46. Macdonald, D.D. Electrochemical noise measurements on carbon and stainless steels in high subcritical and supercritical aqueous environments / D.D. Macdonald, C. Liu, M.P. Manahan // Proceedings of the First International Symposium on Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications. – 1994. – P. 247-265.

47. Doherty, P.E. The use of electrochemical noise measurement in the evaluation of materials for steam generators / P.E. Doherty, M.J. Psaila-Dombrowski, S.L. Harper, W.G. Schneider // Proceedings of the First International Symposium on Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications. – 1994. – P. 288-306.

48. Pride, S.T. Analysis of electrochemical noise from metastable pitting in aluminum, aged Al-2% Cu, and AA 2024-T3 / S.T. Pride, J.R. Scully, J.L. Hudson // Proceedings of the First International Symposium on Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications. – 1994. – P. 307-331.

49. Gorse, D. Effect of metallurgical factors on the electrochemical noise measured on AISI type 430 stainless steels in chloride-containing media / D. Gorse, C. Boulleret, B. Barolix // Proceedings of the First International Symposium on

Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications. – 1994. – P. 332-342.

50. Pistorius, P.C. The effect of some fundamental aspects of the pitting corrosion of stainless steel on electrochemical noise measurements / P.C. Pistorius // Proceedings of the First International Symposium on Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications. – 1994. – P. 343-360.

51. Timashev, S.F. Review of Flicker-noise spectroscopy in electrochemistry / S.F. Timashev, Y.S. Polyakov // Fluct. Noise Lett. – 2007. – V. 7. – № 2. – P. R15–R47.

52. Лоскутов, А.Ю. Математические основы хаотических динамических систем / А.Ю. Лоскутов / Москва: МГУ. – 2007. – 78 с.

53. Takens, F. Detecting strange attractors in turbulence: In Lectures Notes in Mathematics / Takens F. / Berlin: Springer. – 1981. – V. 898. – P. 336-381

54. Мандельброт, Б. Фрактальная геометрия природы / Б. Мандельброт. – М.: Институт компьютерных исследований. – 2002. – 656 с.

55. Федер, Е. Фракталы / Е. Федер: Пер. с англ. – М.: Мир. – 1991. – 254 с.

56. Иудин, Д.И. Фракталы: от простого к сложному / Д.И. Иудин, Е.В. Копосов. – Н. Новгород: ННГАСУ. – 2012. – 200 с.

57. Олемской, А.И. Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды / А.И. Олемской, А.Я. Флат // Успехи физ. наук. – 1993. – Т. 163. – № 12. – С. 1-50.

58. Смирнов, Б.М. Физика фрактальных кластеров / Б.М. Смирнов / М.: Наука. – 1991. – 134 с.

59. Горичев, И.Г. Анализ кинетических данных растворения оксидов металлов с позиций фрактальной геометрии / И.Г. Горичев, А.Д. Изотов, А.И. Горичев, О.В. Ильюхин, А.М. Кутепов // Журн. физ. химии. – 1999. – Т. 71. – № 10. – С. 1802-1808.

60. Горичев, А.И. Влияние неводных растворителей на кинетику растворения магнетита в хлороводородной кислоте / А.И. Горичев, Б.Е. Зайцев, А.Д. Изотов // Журн. физ. химии. – 1999. – Т. 73. – № 7. – С.1220-1226.
61. Иванов, В.К. О влиянии фрактальных свойств поверхности CeO_2 на кинетику взаимодействия диоксида церия с нитратом бария / В.К. Иванов, Н.Н. Олейников, Ю.Д. Третьяков // Журн. неорган. химии. – 2003. – Т. 48. – № 4. – С. 533-537.
62. Farin, D. Thermal analysis and self-similarity law in particle size distribution of powder samples. Part 4 / D. Farin, D. Avnir // *Thermochim. Acta.* – 1993. – V. 220. – P.191-201.
63. Schmalzried, H. Chemical kinetics of solids / H. Schmalzried / Weinheim: VCH. – 1995. – 433 p.
64. Farin, D. Reactive Fractal Surfaces / D. Farin, D. Avnir // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91. – № 22. – P. 5517-5521.
65. Дресвянников, А.Ф. Формально-кинетический анализ редокс-процесса $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(0)}$ на алюминии с учетом фрактальной размерности поверхности / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков // Журн. физич. химии. – 2006. – Т. 80. – № 2. – С. 321-327.
66. Смирнов, Б.М. Физика фрактальных кластеров / Б.М. Смирнов / М.: Наука. – 1991. – 133 с.
67. Кроновер, Р. Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории / Р. Кроновер / М.: Постмаркет. – 2000. – 352 с.
68. Терехов, С.В. Фракталы и физика подобия / С.В. Терехов / Донецк: Цифровая типография. – 2011. – 255 с.
69. Чумак, О.В. Энтропии и фракталы в анализе данных / О.В. Чумак / М.-Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, Институт компьютерных исследований. – 2011. – 164 с.
70. Кирсанов, Д.О. Потенциометрические мультисенсорные системы на основе фосфор- и азотсодержащих экстрагентов и их аналитические

возможности: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.02 / Кирсанов Дмитрий Олегович. – Санкт-Петербург, 2014. – 180 с.

71. Макарова, Н.М. Потенциометрические сенсоры на основе новых активных компонентов в мультисенсорном анализе анионных и неионных поверхностно-активных веществ: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.02 / Макарова Наталья Михайловна. – Саратов, 2015. – 353 с.

72. Сидельников, А.В. Новые вольтамперометрические системы типа «электронный язык» и их аналитические возможности: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.02 / Сидельников Артем Викторович. – Уфа, 2016. – 213 с.

73. Кучменко, Т.А. Метод пьезокварцевого микровзвешивания в газовом органическом анализе: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.02 / Кучменко Татьяна Анатольевна. – Воронеж, 2003. – 475 с.

74. Калач, А.В. Новые поверхностно-модифицированные пьезорезонаторы и мультисенсорные системы на их основе для определения низкомолекулярных органических соединений: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.02 / Калач Андрей Владимирович. – Воронеж, 2011. – 336 с.

75. Zhang, Y. Synthesis and characterization of ferromagnetic polyaniline with conductivity in an applied magnetic field / Y. Zhang, C. Zhu, J. Kan // J. Appl. Polym. Sci. – 2008. – V. 109. – № 5. – P. 3024-3029.

76. Куликов, А.В. Изучение природы парамагнитных центров в полианилине методом СКВИД-магнитометрии / А.В. Куликов, М.Н. Шишлов // Изв. АН. Сер. хим. – 2010. – № 5. – С. 890-894.

77. Pyarasani, R.D. Polyaniline-based conducting hydrogels / R.D. Pyarasani, T. Jayaramudu, A. John // J. Mater. Sci. – 2019. – V. 54. – P. 974-996.

78. Pundir, C.S. Determination of sulfite with emphasis on biosensing methods: a review / C.S. Pundir, R. Rawal // Anal. Bioanal. Chem. – 2013. – V. 405. – № 10. – P. 3049-3062.

79. Bahmani, B. A sulfite biosensor fabricated by immobilization of sulfite oxidase on aluminum electrode modified with electropolymerized conducting film

(polyaniline) / B. Bahmani, F. Moztarzadeh, M. Hossini, M. Rabiee, M. Tahriri, M. Rezvannia, M. Alizadeh // *Asian J. Chem.* – 2009. – V. 21. – № 2. – P. 923-930.

80. Yang, Y. Investigation of a polyaniline-coated copper hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode as a sulfite sensor / Y. Yang, Y. Yan, X. Chen, W. Zhai, Y. Xu, Y. Liu // *Electrocatalysis.* – 2014. – V. 5. – № 4. – P. 344-353.

81. Rawal, R. Polyphenol biosensor based on laccase immobilized onto silver nanoparticles/multiwalled carbon nanotube/polyaniline gold electrode / R. Rawal, S. Chawla, C. Pundir // *Anal. Biochem.* – 2011. – V. 419. – № 2. – P. 196-204.

82. Chawla, S. An amperometric biosensor based on laccase immobilized onto nickel nanoparticles/carboxylated multiwalled carbon nanotubes/ polyaniline modified gold electrode for determination of phenolic content in fruit juices / S. Chawla, R. Rawal, S. Sharma, C.S. Pundir // *Biochem. Eng. J.* – 2012. – V. 68. – P. 76-84.

83. Huang, S. An electrochemical biosensor based on single-stranded DNA modified gold electrode for acrylamide determination / S. Huang, S. Lu, C. Huang, J. Sheng, L. Zhang, W. Su, Q. Xiao // *Sens Actuators B.* – 2016. – V. 224. – P. 22-30.

84. Hu, Q. Rapid methods for detecting acrylamide in thermally processed foods: A review / Q. Hu, X. Xu, Y. Fu, Y. Li // *Food Control.* – 2015. – V. 56. – P. 135-146.

85. Shoaie, N. Electrochemical sensors and biosensors based on the use of polyaniline and its nanocomposites: a review on recent advances / N. Shoaie, M. Daneshpour, M. Azimzadeh, S. Mahshid, S.M. Khoshfetrat, F. Jahanpeyma, A. Gholaminejad, K. Omidfar, M. Foruzandeh // *Microchim. Acta.* – 2019. – V. 186. – № 7: 465.

86. Batra, B. An acrylamide biosensor based on immobilization of hemoglobin onto multiwalled carbon nanotube/copper nanoparticles/polyaniline hybrid film / B. Batra, S. Lata, M. Sharma, C. Pundir // *Anal. Biochem.* – 2013. – V. 433. – P. 210-217.

87. Sun, X. A novel immunosensor based on Au nanoparticles and polyaniline/multiwall carbon nanotubes/chitosan nanocomposite film functionalized interface / X. Sun, L. Qiao, X. Wang // *Nano-Micro Lett.* – 2013. – V. 5. – P. 191-201.
88. Cesarino, I. Electrochemical detection of carbamate pesticides in fruit and vegetables with a biosensor based on acetylcholinesterase immobilised on a composite of polyaniline–carbon nanotubes / I. Cesarino, F.C. Moraes, M.R. Lanza, S.A. Machado // *Food Chem.* – 2012. – V. 135. – P. 873-879.
89. Bolat, G. Non-Enzymatic Electrochemical Sensing of Malathion Pesticide in Tomato and Apple Samples Based on Gold Nanoparticles-Chitosan-Ionic Liquid Hybrid Nanocomposite / G. Bolat, S. Abaci // *Sensors.* – 2018. – V. 18. – № 773.
90. He, L. Novel electrochemical biosensor based on core-shell nanostructured composite of hollow carbon spheres and polyaniline for sensitively detecting malathion / L. He, B. Cui, J. Liu, Y. Song, M. Wang, D. Peng, Z. Zhang // *Sens. Actuators B.* – 2018. – V. 258. – P. 813-821.
91. Khan, I. Fabrication of electrochemical nanosensor based on polyaniline film-coated AgNP-MWCNT-modified GCE and its application for trace analysis of fenitrothion / I. Khan, U.J. Pandit, S. Wankar, R. Das, S.N. Limaye // *Ionics.* – 2017. – V. 23. – P. 1293-1308.
92. Rao, H. Electroanalytical investigation of p-nitrophenol with dual electroactive groups on a reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode / I. Khan, U.J. Pandit, S. Wankar, R. Das, S.N. Limaye // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2017. – V. 12. – P. 1052-1063.
93. Zhang, C. AgNWs-PANI nanocomposite based electrochemical sensor for detection of 4-nitrophenol / C. Zhang, S. Govindaraju, K. Giribabu, Y.S. Huh, K. Yun // *Sens. Actuators B.* – 2017. – V. 252. – P. 616-623.
94. Saadati, F. Synthesis and characterization of nanostructure molecularly imprinted polyaniline/graphene oxide composite as highly selective electrochemical

sensor for detection of p-nitrophenol / F. Saadati, F. Ghahramani, H. Shayani-jam, F. Piri, M.R. Yaftian // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – V. 86. – P. 213-221.

95. Rapini, R. Acetamiprid multidetection by disposable electrochemical DNA aptasensor / R. Rapini, A. Cincinelli, G. Marrazza // *Talanta.* – 2016. – V. 161. – P. 15-21.

96. Zhou, W. Aptamer-based biosensors for biomedical diagnostics / W. Zhou, P.-JJ. Huang, J. Ding, J. Liu // *Analyst.* – 2014. – V. 139. – P. 2627-2640.

97. Jiwan, S. Effects of heavy metals on soil, plants, human health and aquatic life / S. Jiwan // *IJRCE.* – 2011. – V. 1. – P. 15-21.

98. Singh, R. Heavy metals and living systems: an overview / R. Singh, N. Gautam, A. Mishra, R. Gupta // *Indian J Pharm.* – 2011. – V. 43. – № 246.

99. Yang, Y. Electrochemical biosensor based on three-dimensional reduced graphene oxide and polyaniline nanocomposite for selective detection of mercury ions / Y. Yang, M. Kang, S. Fang, M. Wang, L. He, J. Zhao, H. Zhang, Z. Zhang // *Sens. Actuators B.* – 2015. – V. 214. – P. 63-69.

100. Kumar, S.A. Recent advances in DNA biosensor / S.A. Kumar // *Sensors & Transducers.* – 2008. – V. 92. – P. 122-133.

101. Dong, Y. Sensitive detection of Pb(II) at gold nanoparticle/polyaniline/graphene modified electrode using differential pulse anodic stripping voltammetry / Y. Dong, Y. Zhou, Y. Ding, X. Chu, C. Wang // *Anal. Methods.* – 2014. – V. 6. P. 9367-9374.

102. De Barros, A. High performance of electrochemical sensors based on LbL films of gold nanoparticles, polyaniline and sodium montmorillonite clay mineral for simultaneous detection of metal ions / A. de Barros, C.J.L. Constantino, N.C. da Cruz, J.R.R. Bortoleto, M. Ferreira // *Electrochim. Acta.* – 2017. – V. 235. – P. 700-708.

103. Kong, Y. An electrochemical sensor based on Fe₃O₄/PANI nanocomposites for sensitive detection of Pb²⁺ and Cd²⁺ / Y. Kong, T. Wu, D. Wu, Y. Zhang, Y. Wang, B. Du, Q. Wei // *Anal. Methods.* – 2018. – V. 10. – P. 4784-4792.

104. Deshmukh, M.A. EDTA modified PANI/SWNTs nanocomposite for differential pulse voltammetry based determination of Cu (II) ions / Deshmukh MA, Patil HK, Bodkhe GA, Yasuzawa M, Koinkar P, Ramanaviciene A, Shirsat MD, Ramanavicius A. // *Sens. Actuators B.* – 2018. – V. 260. – P. 331-338.
105. Vural, T. Electrochemical immunoassay for detection of prostate specific antigen based on peptide nanotube-gold nanoparticle-polyaniline immobilized pencil graphite electrode / T. Vural, Y.T. Yaman, S. Ozturk, S. Abaci, E.B. Denkbaz // *J. Colloid. Interface Sci.* – 2018. – V. 510. – P. 318-326.
106. Tezerjani, M.D. An impedimetric biosensor based on a composite of graphene nanosheets and polyaniline as a suitable platform for prostate cancer sensing / M.D. Tezerjani, A. Benvidi, M. Rezaeinasab, S. Jahanbani, S.M. Moshtaghioun, M. Youssefi, K. Zarrini // *Anal. Methods.* – 2016. – V. 8. – P. 7507-7515.
107. Dey, A. Mediator free highly sensitive polyaniline-gold hybrid nanocomposite based immunosensor for prostate-specific antigen (PSA) detection / A. Dey, A. Kaushik, S.K. Arya, S. Bhansali // *J Mater Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 14763-14772.
108. Salahandish, R. Nano-biosensor for highly sensitive detection of HER2 positive breast cancer / R. Salahandish, A. Ghaffarinejad, S.M. Naghib, K. Majidzadeh-A, H. Zargartalebi, A. Sanati-Nezhad // *Biosens. Bioelectron.* – 2018. – V. 117. – P. 104-111.
109. Zheng, Y. A nanocomposite containing Prussian Blue, platinum nanoparticles and polyaniline for multi-amplification of the signal of voltammetric immunosensors: highly sensitive detection of carcinoma antigen 125 / Y. Zheng, H. Wang, Z. Ma // *Microchim. Acta.* – 2017. – V. 184. – P. 4269-4277.
110. Liu, S. Enhanced electrochemical biosensing of alpha-fetoprotein based on three-dimensional macroporous conducting polymer polyaniline / S. Liu, Y. Ma, M. Cui, X. Luo // *Sens. Actuators B.* – 2018. – V. 255. – P. 2568-2574.
111. Hui, N. Gold nanoparticles and polyethylene glycols functionalized conducting polyaniline nanowires for ultrasensitive and low fouling immunosensing

of alpha-fetoprotein / N. Hui, X. Sun, Z. Song, S. Niu, X. Luo // *Biosens. Bioelectron.* – 2016. – V. 86. – P. 143-149.

112. Wang, J. Ultrasensitive electrochemical detection of tumor cells based on multiple layer CdS quantum dots-functionalized polystyrene microspheres and graphene oxide-polyaniline composite / J. Wang, X. Wang, H. Tang, Z. Gao, S. He, J. Li, S. Han // *Biosens. Bioelectron.* – 2018. – V. 100. – P. 1-7.

113. Wang, J. A nonfouling voltammetric immunosensor for the carcinoembryonic antigen based on the use of polyaniline nanowires wrapped with hyaluronic acid / J. Wang, N. Hui // *Microchim. Acta.* – 2018. – V. 185. – № 329.

114. Fu, J. Label-free detection of chondroitin sulphate proteoglycan 4 by a polyaniline/graphene nanocomposite functionalized impedimetric immunosensor. / J. Fu, Z. Shi, M. Li, Y. Wang, L. Yu // *J. of Nanomaterials.* – 2016. – № 2.

115. Shoaie1, N. Electrochemical sensors and biosensors based on the use of polyaniline and its nanocomposites: a review on recent advances / N. Shoaie, M. Daneshpour, M. Azimzadeh, S. Mahshid, S.M. Khoshfetrat, F. Jahanpeyma, A. Gholaminejad, K. Omidfar, M. Foruzandeh // *Microchim. Acta.* – 2019. – V. 186. – № 465.

116. Sin, M.L. Advances and challenges in biosensor-based diagnosis of infectious diseases / M.L. Sin, K.E. Mach, P.K. Wong, J.C. Liao // *Expert Rev. Mol. Diagn.* – 2014. – V. 14. – P. 225-244

117. Lazcka, O. Pathogen detection: A perspective of traditional methods and biosensors / O. Lazcka, F.J. Del Campo, F.X. Munoz // *Biosens. Bioelectron.* – 2007. – V. 22. – P. 1205-1217.

118. Zourob, M. Principles of bacterial detection: biosensors, recognition receptors and microsystems / M. Zourob, S. Elwary, A.P.F. Turner / New York: Springer-Verlag. – 2008. – 970 p.

119. Hashemi, E. Designing a new biosensor “DNAELISA” to detect *Escherichia coli* using genomic DNA and comparison of this method to PCR-ELISA / E. Hashemi, M. Foruzandeh // *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* – 2018. – V. 33. – P. 722-725.

120. Chen, Y. A polyaniline-reduced graphene oxide nanocomposite as a redox nanoprobe in a voltammetric DNA biosensor for *Mycobacterium tuberculosis* / Y. Chen, Y. Li, Y. Yang, F. Wu, J. Cao, L. Bai // *Microchim. Acta.* – 2017. – V. 184. – P. 1801-1808.
121. Liu, C. An electrochemical DNA biosensor for the detection of *Mycobacterium tuberculosis*, based on signal amplification of graphene and a gold nanoparticle-polyaniline nanocomposite / C. Liu, D. Jiang, G. Xiang, L. Liu, F. Liu, X. Pu // *Analyst.* – 2014. – V. 139. – P. 5460-5465.
122. Rodovalho, V. Biosensors Applied to Diagnosis of Infectious Diseases—An Update / V. Rodovalho, L. Alves, A. Castro, J. Madurro, A. Brito-Madurro, A. Santos // *Austin J. Biosens. & Bioelectron.* – 2015. – V. 1. – № 1015.
123. Mohd Azmi, U. Sandwich electrochemical immunosensor for early detection of tuberculosis based on graphene/polyaniline-modified screenprinted gold electrode / U. Mohd Azmi, N. Yusof, N. Kusnin, J. Abdullah, S. Suraiya, P. Ong, N. Ahmad Raston, S. Abd Rahman, M. Mohamad Fathil // *Sensors.* – 2018. – V. 18. – № 3926.
124. Kumar, H. Enzyme-based electrochemical biosensors for food safety: A review / H. Kumar, R. Neelam // *Nanobiosens. Dis. Diagn.* – 2016. – V. 5. – P. 29-39.
125. Singh, R. Polyaniline/carbon nanotubes platform for sexually transmitted disease detection / R. Singh, C. Dhand, G. Sumana, R. Verma, S. Sood, R.K. Gupta, B.D. Malhotra // *J. Mol. Recognit.* – 2010. – V. 23. – P. 472-479.
126. Singh, R. Nanobiocomposite platform based on polyaniline-iron oxide-carbon nanotubes for bacterial detection / R. Singh, R. Verma, G. Sumana, A.K. Srivastava, S. Sood, R.K. Gupta, B. Malhotra // *Bioelectrochemistry.* – 2012. – V. 86. – P. 30-37.
127. Spain, E. High sensitivity DNA detection using gold nanoparticle functionalised polyaniline nanofibers / E. Spain, R. Kojima, R.B. Kaner, G.G. Wallace, J. O'Grady, K. Lacey, T. Barry, T.E. Keyes, R.J. Forster // *Biosens. Bioelectron.* – 2011. – V. 26. – P. 2613-2618.

128. Shoaie, N. Voltammetric determination of the Escherichia coli DNA using a screen-printed carbon electrode modified with polyaniline and gold nanoparticles / N. Shoaie, M. Forouzandeh, K. Omidfar // *Microchim. Acta.* – 2018. – V. 185. – № 217.
129. Dhand, C. Electrophoretically deposited nano-structured polyaniline film for glucose sensing / C. Dhand, G. Sumana, M. Datta, B.D. Malhotra // *Thin Solid Films.* – 2010. – V. 519. – № 3. – P. 1145-1150.
130. Dhand, C. Recent advances in polyaniline based biosensors / C. Dhand, M. Das, M. Datta, B.D. Malhotra // *Biosens. Bioelectron.* – 2011. – V. 26. – № 6. – P. 2811-2821.
131. Zhong, H. In situ chemo-synthesized multi-wall carbon nanotube-conductive polyaniline nanocomposites: Characterization and application for a glucose amperometric biosensor / H. Zhong, R. Yuan, Y. Chai, W. Li, X. Zhong, Y. Zhang // *Talanta.* – 2011. – V. 85. – № 1. – P. 104-111.
132. Feng, X. Development of glucose biosensors based on nanostructured graphene-conducting polyaniline composite / X. Feng, H. Cheng, Y. Pan, H. Zheng // *Biosensors and Bioelectronics.* – 2015. – V. 70. – P. 411-417.
133. Gvozdrenović, M.M. Electrochemical determination of glucose using polyaniline electrode modified by glucose oxidase / M.M. Gvozdrenović, B.Z. Jugović, D.I. Bezbradica, M.G. Antov, Z.D. Knežević-Jugović, B.N. Grgur // *Food Chemistry.* – 2011. – V. 124. – № 1. – P. 396-400.
134. Bhambi, M.C. An amperometric uric acid biosensor based on immobilization of uricase onto polyaniline-multiwalled carbon nanotube composite film / M. Bhambi, G. Sumana, B. Malhotra, C. Pundir // *Artif. Cells Blood Substit. Biotechnol.* – 2010. – V. 38. – P. 178-185.
135. Rawal, R. Construction of amperometric uric acid biosensor based on uricase immobilized on PBNPs/cMWCNT/PANI/Au composite / R. Rawal, S. Chawla, N. Chauhan, T. Dahiya, C. Pundir // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2012. – V. 50. – P. 112-118.

136. Devi, R. Construction and application of an amperometric uric acid biosensor based on covalent immobilization of uricase on iron oxide nanoparticles/chitosan-g-polyaniline composite film electrodeposited on Pt electrode / R. Devi, C. Pundir // *Sens. Actuators B.* – 2014. – V. 193. – P. 608-615
137. Xu, L. An Au nanocomposite based biosensor for determination of cholesterol / L. Xu, M. Zhang, Y. Hou, W. Huang, C. Yao, Q. Wu // *Anal. Methods.* – 2015. – V. 7. – P. 3480-3485.
138. Muhammet, S.M. Amperometric cholesterol biosensors based on the electropolymerization of pyrrole and aniline in sulphuric acid for the determination of cholesterol in serum / S.M. Muhammet, S. Çete, F. Arslan, A. Yaşar // *Artif. Cells Blood Substit. Biotechnol.* – 2009. – V. 37. – P. 273-278.
139. Singh, K. Development of Impedimetric Biosensor for Total Cholesterol Estimation Based on Polypyrrole and Platinum Nanoparticle MultiLayer Nanocomposite / Singh K, Chauhan R, Solanki PR, Basu T // *J. Org. Chem.* – 2013. – V. 3. – № 262.
140. Khan, R. Cholesterol biosensor based on electrochemically prepared polyaniline conducting polymer film in presence of a nonionic surfactant / R. Khan, P.R. Solanki, A. Kaushik, S. Singh, S. Ahmad, B. Malhotra // *J. Polym. Res.* – 2009. – V. 16. – P. 363-373.
141. Srivastava, M. A chitosan-based polyaniline-Au nanocomposite biosensor for determination of cholesterol / M. Srivastava, S. Srivastava, N. Nirala, R. Prakash // *Anal Methods.* – 2014. – V. 6. – P. 817-824.
142. Dhand, C. Polyaniline– carbon nanotube composite film for cholesterol biosensor / C. Dhand, S.K. Arya, M. Datta, B. Malhotra // *Anal. Biochem.* – 2008. – V. 383. – P. 194-199.
143. Gao, J. Pharmaceutical properties of calycosin, the major bioactive isoflavonoid in the dry root extract of *Radix astragali* / Gao J, Liu ZJ, Chen T, Zhao D. // *Pharm. Biol.* – 2014. – V. 52. – P. 1217-1222.
144. Cai, J. A novel way for analysis of calycosin via polyaniline functionalized graphene quantum dots fabricated electrochemical sensor / J. Cai, B.

Sun, X. Gou, Y. Gou, W. Li, F. Hu // *J. Electroanal. Chem.* – 2018. – V. 816. – P. 123-131.

145. Prasad, B.B. Development of uracil and 5-fluorouracil sensors based on molecularly imprinted polymer-modified hanging mercury drop electrode / B.B. Prasad, S. Srivastava, K. Tiwari, P.S. Sharma // *Sensor Mater.* – 2009. – V. 21. – № 6. – P. 291-306.

146. Zahed, F.M. Silver nanoparticles decorated polyaniline nanocomposite based electrochemical sensor for the determination of anticancer drug 5-fluorouracil / F.M. Zahed, B. Hatamluyi, F. Lorestani, Z. Es'haghi // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2018. – V. 161. – P. 12-19.

147. Mostafavi, M. A new diclofenac molecularly imprinted electrochemical sensor based upon a polyaniline/reduced graphene oxide nano-composite / M. Mostafavi, M.R. Yaftian, F. Piri, H. Shayani-Jam // *Biosens. Bioelectron.* – 2018. – V. 122. – P. 160-167.

148. Wong, A. Monitoring of diclofenac with biomimetic sensor in batch and FIA systems / A. Wong, L.D. Marestoni, M.D. Sotomayor // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2014. – V. 25. – P. 1283-1291.

149. Chen, L. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications / L. Chen, S. Xu, J. Li // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 2922-2942.

150. Rajpurohit, A.S. Application of carbon paste electrode modified with carbon nanofibres/polyaniline/platinum nanoparticles as an electrochemical sensor for the determination of bezafibrate / A.S. Rajpurohit, N.S. Punde, C.R. Rawool, A.K. Srivastava // *Electroanalysis.* – 2018. – V. 30. – P. 571-582.

151. Rezazadeh, F. A quercetin biosensor based on chitosan-entrapped carbon nanotube paste electrode coated with DNA / F. Rezazadeh, M. Mohamadi, D. Afzali, T. Shamspur, A. Mostafavi // *J. AOAC Int.* – 2015. – V. 98. – P. 1375-1381.

152. Jiang, W. Quercetin-coated Fe₃O₄ nanoparticle sensors based on low-field NMR for determination and removal of Pb²⁺ and Cu²⁺ in biological samples /

W. Jiang, S. Yang, X. Sun, W. Lu, D. Jiang, L. Xu, H. Xu, B. Gao, M. Ma, F. Cao // *Anal. Methods.* – 2018. – V. 10. – P. 2494-2502.

153. Ponnaiah, S.K. A glassy carbon electrode modified with a copper tungstate and polyaniline nanocomposite for voltammetric determination of quercetin / S.K. Ponnaiah, P. Periakaruppan // *Microchim. Acta.* – 2018. – V. 185. – № 524.

154. Fatahi, A. Electrocatalytic oxidation and determination of dexamethasone at an Fe₃O₄/PANI–Cu II microsphere modified carbon ionic liquid electrode / A. Fatahi, R. Malakooti, M. Shahlaei // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – P. 11322-11330.

155. Mehennaoui, S. Selection of high affinity aptamer-ligand for dexamethasone and its electrochemical biosensor / S. Mehennaoui, S. Poorahong, G.C. Jimenez, M. Siaj // *Sci. Rep.* – 2019. – V. 9. – № 6600.

156. Wang, Q. A highly selective electrochemical sensor for nifedipine based on layer-by-layer assembly films from polyaniline and multiwalled carbon nanotube / Q. Wang, R. Zhao, S. Wang, H. Guo, J. Li, H. Zhou, X. Wang, X. Wu, Y. Wang, W. Chen // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2016. – № 21. – P. 1-9.

157. Mantas, A. Immediate-release nifedipine binary dry powder mixtures with nanocellulose featuring enhanced solubility and dissolution rate / A. Mantas, A. Mihranyan // *Pharmaceutics.* – 2019. – V. 11. – № 37.

158. Dehghani, M. Determination of cefixime using a novel electrochemical sensor produced with gold nanowires/graphene oxide/ electropolymerized molecular imprinted polymer / M. Dehghani, N. Nasirizadeh, M.E. Yazdanshenas // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2019. – V. 96. – P. 654-660.

159. Fakhri, A. Electrocatalytic oxidation behavior of cefixime antibiotic at bimetallic Pt-W nanoparticle- decorated multi-walled carbon nanotubes modified glassy Carbon electrode and its determination / A. Fakhri, S. Shahidi, S. Agarwal, V.K. Gupta // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2016. – V. 11. – P. 1530-1540.

160. Jafari, S. An azithromycin electrochemical sensor based on an aniline MIP film electropolymerized on a gold nanourchins/graphene oxide modified glassy

carbon electrode / S. Jafari, M. Dehghani, N. Nasirizadeh, M. Azimzadeh // J. Electroanal. Chem. – 2018. – V. 829. – P. 27-34.

161. Scholz, F. Electroanalytical methods, guide to experiments and applications / F. Scholz (Ed.) / Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. – 2010. – 359 p.

162. Compton, R.G. Understanding voltammetry, Second edition / R.G. Compton, C.E. Banks / London: Imperial College Press. – 2011. – 429 p.

163. Massart, D.L. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A / D.L. Massart, B.G. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. De Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke / Amsterdam: Elsevier. – 1997. – 867 p.

164. Vandeginste, B.G. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B / B.G. Vandeginste, D.L. Massart, L.M.C. Buydens, S. De Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke / Amsterdam: Elsevier. – 1998. – 713 p.

165. Henze, G. Polarographie und Voltammetrie / G. Henze / Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. – 2001. – 263 p.

166. Holmin, S. Drift correction of electronic tongue responses / S. Holmin, C. Krantz-Rülcker, I. Lundström, F. Winquist // Meas. Sci. Technol. – 2001. – V. 12. – № 8. – P. 1348–1354

167. Nigmatullin, R.R. New Approach for Voltammetry Near Limit of Detection: Integrated Voltammograms and Reduction of Measurements to an “Ideal” Experiment / R.R. Nigmatullin, H.C. Budnikov, A.V. Sidelnikov // Electroanalysis. – 2015. – V. 27. – № 6. – P. 1416-1426.

168. Nigmatullin, R.R. New quantitative methods of electrode evaluation under continuous voltammetric conditions / R.R. Nigmatullin, H.C. Budnikov, A.V. Sidelnikov, Y.A. Yarkaeva // New J. Chem. – 2017. – V. 41. – № 7. – P. 2561-2573.

169. Nigmatullin, R.R. Quantitative "Reading" of the Score Matrix Components in the PCA: New General Tool for Electrochemical Data Analysis / R.R. Nigmatullin, H.K. Budnikov, A.V. Sidelnikov, E.I. Maksyutova // Comp. Commun. Collab. – 2017. – V. 5. – № 3. – P. 12-32.

170. Chesnokov, N.V. Synthesis and Properties of Carbonaceous and Composite Materials from Natural Graphite / N.V. Chesnokov, B.N. Kuznetsov, N.M. Mikova // J. Siber. Fed. Univ.: Chemistry. – 2013. – V. 6. – № 1. – P. 11-22.

171. Nigmatullin, R.R. Application of the discrete geometrical invariants to the quantitative monitoring of the electrochemical background / R.R. Nigmatullin, H.C. Budnikov, A.V. Sidelnikov, E.I. Maksyutova // RJMCS. – 2017. – V. 1. – № 1. – P. 1-16.

172. Budnikov, H.C. Term "nano" in electroanalysis: a trendy prefix or a new stage of its development? / H.C. Budnikov, V.I. Shirokova // J. Anal. Chem. – 2013. – V. 68. – № 8. – P. 663-670.

173. Damaskin, B.B. Adsorption of Organic Compounds on Electrodes / B.B. Damaskin, O.A. Petrii, V.V. Batrakov / New York: Plenum Press. – 1971. – 499 p.

174. Damaskin, B.B. The Principles of Current Methods for the Study of Electrochemical Reactions / B.B. Damaskin / New York: McGraw-Hill. – 1967. – 112 p.

175. Ulrich, C. Simultaneous estimation of soot and diesel contamination in engine oil using electrochemical impedance spectroscopy / C. Ulrich, H. Petersson, H. Sundgren, F. Bjorefors, C. Krantz-Rulcker // Sens. Actuators B Chem. – 2007. – V. 127. – P. 613-618.

176. Kissinger, P.T. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry / P.T. Kissinger, W.R. Heineman / New York: Marcel Dekker Inc. – 1996. – 986 p.

177. Ríos, Á. Miniaturization through lab-on-a-chip: Utopia or reality for routine laboratories? A review / Á. Ríos, M. Zougagh, M. Avila // Anal. Chim. Acta. – 2012. – V. 740. – P. 1-11.

178. Gupta, S. Lab-on-Chip Technology: A Review on Design Trends and Future Scope in Biomedical Applications / S. Gupta, K. Ramesh, S. Ahmed, V. Kakkar // Int. J. Bio-Sci. Bio-Technol. – 2016. – V. 8. – P. 311-322.

179. Ghasemi-Varnamkhashti, M. Potential use of electronic noses, electronic tongues and biosensors as multisensor systems for spoilage examination in foods /

M. Ghasemi-Varnamkhasti, C. Apetrei, J. Lozano, A. Anyogu // Trends Food Sci. Technol. – 2018. – V. 80. – P. 71-92.

180. Peris, M. On-line monitoring of food fermentation processes using electronic noses and electronic tongues: A review / M. Peris, L. Escuder-Gilabert // Anal. Chim. Acta. – 2013. – V. 804. – P. 29-36.

181. Corsi, C. Smart Sensors / C. Corsi // Infrared Phys. Technol. – 2007. – V. 49. – P. 192–197.

182. Meixner, H. Sensors: Micro- and Nanosensor Technology Trends in Sensor Markets / H. Meixner, R. Jones / Hoboken: Wiley-VCH. – 2008. – V. 8. – 579 p.

183. Jameson, L. Error Estimation Using Wavelet Analysis for Data Assimilation: EEWADA / L. Jameson, T. Waseda // Am. Meteorol. Soc. J. Atmos. Ocean. Technol. – 2000. – V. 17. – P. 1235-1246.

184. Nigmatullin, R.R. Temporal multi-sensor system for voltammetric recognition of L- and D-tryptophan enantiomers based on generalized principal component analysis / R.R. Nigmatullin, H.C. Budnikov, A.A. Khamzin, A.V. Sidelnikov, E.I. Maksyutova // New J. Chem. – 2018. – V. 42. – № 1. – P. 465-475.

185. Будников, Г.К. Современное состояние и перспективы развития вольтамперометрии / Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51. – № 4. – С. 374-383.

186. Лабуда, Я. Химически модифицированные электроды как сенсоры в химическом анализе / Я. Лабуда // Журн. аналит. химии. – 1990. – Т. 45. – № 4. – С. 445-455.

187. Шведене, Н.В. Вольтамперометрическое определение аминокислот с использованием химически модифицированного пастового электрода / Н.В. Шведене, О.Н. Гребнева // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. – 1995. – № 5. – С. 466-470.

188. Эрдегду, Г. Чувствительный вольтамперометрический метод определения инсектицида диазинона / Г. Эрдегду // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58. – № 6. – С. 632-635.

189. Шайдарова, Л.Г. Вольтамперометрия редокс-пары бензохинон/гидрохинон на электроде, модифицированном поливинилпиридиновой пленкой с фталоцианином кобальта / Л.Г. Шайдарова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58. – № 2. – С. 193-198.

190. Брайнина, Х.З. Микрорельеф поверхности и вольтамперометрические характеристики золотых и толстопленочных модифицированных графитсодержащих электродов / Х.З. Брайнина, Н.Ю. Стожко, Ж.В. Шалыгина // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59. – № 8. – С. 843-850.

191. Геворгян, А.М. Инверсионно-вольтамперометрическое определение хрома в природных водах / А.М. Геворгян, С.В. Вахненко, А.Т. Артыков // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59. – № 4. – С. 417-420.

192. Будников, Г.К. Сравнительная оценка электрохимических биосенсоров для определения ингибиторов - загрязнителей окружающей среды / Г.К. Будников, Г.А. Евтюгин, Е.П. Ризаева, А.Н. Иванов, В.З. Латыпова // Журн. аналит. химии. – 1999. – Т. 54. – № 9. – С. 973-982.

193. Moreno-Baron, L. Application of the wavelet transform coupled with artificial neural networks for quantification purposes in a voltammetric electronic tongue / L. Moreno-Baron, R. Cartas, A. Merkos, S. Alegret, M. de Valle, L. Leija, P.R. Hernandez, R. Munoz // Sensor. Actuat. B. – 2006. – V. B 113. – P. 487-499.

194. Кулапина, Е.Г. Ионоселективные электроды для определения антибиотиков пенициллинового ряда в биологических жидкостях и лекарственных формах / Е.Г. Кулапина, В.В. Барагузина, О.И. Кулапина // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59. – № 9. – С. 971-975.

195. Гавриленко, Н.А. Оптический сенсор для определения аскорбиновой кислоты / Н.А. Гавриленко, Г.М. Мокроусов, О.В. Джиганская // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59. – № 9. – С. 967-970.

196. Мостафа, Г.А.Е. Потенциометрический мембранный сенсор для селективного определения пиридоксина (витамина В6) в некоторых

фармацевтических препаратах/ Г.А.Е. Мостафа // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58. – № 11. – С. 1196-1199.

197. Никольский, Б.П. Ионселективные электроды / Б.П. Никольский, Е.А. Матерова. – Л.: Химия. – 1980. – 240 с.

198. Kutyla-Olesiuk, A. Electrochemical sensor arrays for the analysis of wine production / A. Kutyla-Olesiuk, U.E. Wawrzyniak, M. Janczyk, W. Wróblewski // Procedia Engineering. – 2014. – V. 87. – P. 580-583.

199. Cetó, X. Evaluation of red wines antioxidant capacity by means of a voltammetric e-tongue with an optimized sensor array / X. Cetó, C. Apetrei, M. del Valle, M.L. Rodríguez-Méndez // Electrochimica Acta. – 2014. – V. 120. – P. 180-186.

200. Cetó, X. Voltammetric electronic tongue for the qualitative analysis of beers / X. Cetó, J.M. Gutiérrez, A. Mimendia, F. Céspedes, M. del Valle // Electroanalysis. – 2013. – V. 25. – № 7. – P. 1635-1644.

201. Gutiérrez, J.M. Prediction of bitterness and alcoholic strength in beer using an electronic tongue / J.M. Gutiérrez, Z. Haddi, A. Amari, B. Bouchikhi, A. Mimendia, X. Cetó, M. del Valle // Sensor. Actuat. B. – 2013. – V. 177. – P. 989-996.

202. Xiao, H. Electronic tongue technique potential in monitoring quality of bottled water / H. Xiao, J. Wang // J. Food Agric. Environ. – 2012. – V. 10. – P. 227-230.

203. Men, H. Biomimetic Electronic Tongue for Classification of Mineral Water / H. Men, Z. Ge, Y. Guo, L. An, Y. Peng // Proceedings of International Conference on Civil Engineering, Architecture Measuring Technology and Mechatronics Automation. – 2009. – V. 10. – P. 621-624.

204. Sipos, L. Discrimination of mineral waters by electronic tongue, sensory evaluation and chemical analysis / L. Sipos, Z. Kovács, V. Sági-Kiss, T. Csiki, Z. Kókai, A. Fekete, K. Héberger // Food Chem. – 2012. – V. 135. – P. 2947-2953.

205. Winquist, F. Multicomponent analysis of drinking water by a voltammetric electronic tongue / F. Winquist, J. Olsson, M. Eriksson // *Anal. Chim. Acta.* – 2011. – V. 683. – P. 192-197.

206. Campos, I. A voltammetric electronic tongue as tool for water quality monitoring in wastewater treatment plants / I. Campos, M. Alcañiz, D. Aguado, R. Barat, J. Ferrer, L. Gil, M. Marrakchi, R. Martínez-Máñez, J. Soto, J.L. Vivancos // *Water Res.* – 2012. – V. 46. – P. 2605-2614.

207. Campos, I. Ammonium and phosphate quantification in wastewater by using a voltammetric electronic tongue / I. Campos, A. Sangrador, R. Bataller, D. Aguado, R. Barat, J. Soto, R. Martínez-Máñez // *Electroanalysis.* – 2014. – V. 26. – P. 588-595.

208. Liu, N. Classification of green and black teas by PCA and SVM analysis of cyclic voltammetric signals from metallic oxide-modified electrode / N. Liu, Y. Liang, J. Bin, Z. Zhang, J. Huang, R. Shu, K. Yang // *Food Anal. Method.* – 2014. – V. 7. – № 2. – P. 472-480.

209. Yaroshenko, I. On the application of simple matrix methods for electronic tongue data processing: Case study with black tea samples / I. Yaroshenko, D. Kirsanov, L. Kartsova, N. Bhattacharyya, S. Sarkar, A. Legin // *Sensor. Actuat. B.* – 2014. – V. 191. – P. 67-74.

210. Várvolgyi, E. Application of sensory assessment, electronic tongue and GC – MS to characterize coffee samples / E. Várvolgyi, A. Gere, D. Szöllösi, L. Sipos, Z. Kovács, Z. Kókai, M. Csóka, Zs. Mednyánszky, A. Fekete, K. Korány // *Arabian J. Sci. Eng.* – 2015. – V. 40. – № 1. – P. 125-133.

211. Domínguez, R.B. Discrimination between washed Arabica, natural Arabica and Robusta coffees by using near infrared spectroscopy, electronic nose and electronic tongue analysis / S. Buratti, N. Sinelli, E. Bertone, A. Venturello, E. Casiraghi, Francesco Geobaldo // *Sensors.* – 2014. – V. 95. – № 11. – P. 2192-2200.

212. Gutiérrez-Capitán, M. Classification and characterization of different white grape juices by using a hybrid electronic tongue / M. Gutiérrez-Capitán, J.L.

Santiago, J. Vila-Planas, A. Llobera, S. Boso, P. Gago, M.C. Martínez, C. Jiménez-Jorquera // *J. Agric. Food Chem.* – 2013. – V. 61. – P. 9325-9332.

213. Tiwari, K. Identification of monofloral honey using voltammetric electronic tongue / K. Tiwari, B. Tudu, R. Bandyopadhyay, A. Chatterjee // *J. Food Eng.* – 2013. – V. 117. – P. 205-210.

214. Wei, Z. Tracing floral and geographical origins of honeys by potentiometric and voltammetric electronic tongue / Z. Wei, J. Wang // *Comp. Electron. Agr.* – 2014. – V. 108. – P. 112-122.

215. Bougrini, M. Aging time and brand determination of pasteurized milk using a multisensor e-nose combined with a voltammetric e-tongue / M. Bougrini, K. Tahri, Z. Haddi, N. El Bari, E. Llobet, N. Jaffrezic-Renault, B. Bouchikhi // *Mat. Sci. Eng. C.* – 2014. – V. 45. – P. 348-358.

216. Yu, Y. Voltammetric pure milk brands classification by means of a voltammetric electronic tongue and multivariate analysis / Y. Yu, H. Zhao, R. Yang, G. Dong, L. Li, J. Yang, T. Jin, W. Zhang, Y. Liu // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2015. – V. 10. – P. 4381-4392.

217. Legin, A. Chemical sensor array for multicomponent analysis of biological liquids / A. Legin, A. Smirnova, A. Rudnitskaya, L. Lvova, E. Suglobova, Yu. Vlasov // *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – V. 385. – P. 131-135.

218. Apetrei, C. Combination of an e-nose, an e-tongue and an e-eye for the characterisation of olive oils with different degree of bitterness / C. Apetrei, I.M. Apetrei, S. Villanueva, J.A. de Saja, F. Gutierrez-Rosales, M.L. Rodriguez-Mendez // *Analytica Chimica Acta.* – 2010. – V. 663. – P. 91-97.

219. Apetrei, I.M. Detection of virgin olive oil adulteration using a voltammetric e-tongue / I.M. Apetrei, C. Apetrei // *Computers and Electronics in Agriculture.* – 2014. – V. 108. – P. 148-154.

220. Apetrei, I.M. Voltammetric e-tongue for the quantification of total polyphenol content in olive oils / I.M. Apetrei, C. Apetrei // *Food Research International.* – 2013. – V. 54. – P. 2075-2082.

221. Oliveri, P. Development of a voltammetric electronic tongue for discrimination of edible oils / P. Oliveri, M.A. Baldo, S. Daniele, M. Forina // *Anal Bioanal Chem.* – 2009. – V. 395. – №. 4. – P. 1135-1143.

222. Haddi, Z. Geographical classification of virgin olive oils by combining the electronic nose and tongue / Z. Haddi, M. Bougrini, S. Ihlou, A. Amari, S. Mabrouk, H. Barhoumi, A. Maaref, N. El Bari, E. Llobet, N. Jaffrezic-Renault, B. Bouchikhi // *Sensors*, 2012 IEEE. – 2013. – P. 1-4.

223. Bougrini, M. Detection of adulteration in argan oil by using an electronic nose and a voltammetric electronic tongue / M. Bougrini, K. Tahri, Z. Haddi, T. Saidi, N. El Bari, B. Bouchikhi // *J. Sensors.* – 2014. – P. 1-10.

224. Men, H. Data fusion of electronic nose and electronic tongue for detection of mixed edible-oil / H. Men, D. Chen, X. Zhang, J. Liu, K. Ning // *J. Sensors.* – 2014. – P. 1-7.

225. Nigmatullin, R.R. General approach for quantitative description of the background voltammograms / R.R. Nigmatullin, H.C. Budnikov, A.V. Sidelnikov, E.I. Maksyutova // *Madridge J. Anal. Sci. Instrum.* – 2017. – V. 2. – № 1. – P. 47-55.

226. Nigmatullin, R.R. Description of complex fluids electrochemical data in the frame of percolation model / R.R. Nigmatullin, A.V. Sidelnikov, H.C. Budnikov, E.I. Maksyutova // *Electroanalysis.* – 2018. – V. 30. – № 9. – P. 2053-2065.

227. Nigmatullin, R.R. Mesoscopic theory of percolation currents associated with quantitative description of VAGs: confirmation on real data / R.R. Nigmatullin, H.C. Budnikov, A.V. Sidelnikov // *Chaos Soliton. Fract.* – 2018. – V. 106. – P. 171-183.

228. Moyano, M.J. The Color of Olive Oils: The Pigments and Their Likely Health Benefits and Visual and Instrumental Methods of Analysis / M.J. Moyano, F.J. Heredia, A.J. Merendez-Martinez // *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* – 2010. – V. 9. – № 3. – P. 278-291.

229. Diab, N. Sequential-injection stripping analysis of nifuroxime using DNA-modified glassy carbon electrodes / N. Diab, A. AbuZuhri, W. Schuhmann // *Bioelectrochem.* – 2003. – V. 61. – № 1-2. – P. 57-63.
230. Moss, R. Electrochemical response of titania, zirconia, and alumina electrodes to phosphate adsorption / R. Moss, R. Pérez-Roa, M. Anderson // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 104. – P. 314-321.
231. Battistel, D. Determination of trace bismuth by under-potential deposition-stripping voltammetry at mesoporous platinum microelectrodes: application to pharmaceutical products / D. Battistel, S. Daniele // *J. Solid. State. Electrochem.* – 2013. – V. 17. – № 6. – P. 1509-1516.
232. Wang, J. Pencil-based renewable biosensor for label-free electrochemical detection of DNA hybridization / J. Wang, A. Kawde // *Anal. Chim. Acta.* – 2001. – V. 431. – № 2. – P. 219-224.
233. Biallozor, S. Conducting polymers electrodeposited on active metals / S. Biallozor, A. Kupniewska // *Synth. Met.* – 2005. – V. 155. – № 3. – P. 443-449.
234. Mu, S. Spectral characteristics of polyaniline nanostructures synthesized by using cyclic voltammetry at different scan rates / S. Mu, Y. Yang // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. – № 37. – P. 11558-11563.
235. Nigmatullin, R.R. Process of electrochemical electrode modification by polyaniline in the frame of percolation model / R.R. Nigmatullin, H.C. Budnikov, A.G. Mustafin, A.V. Sidelnikov, A.N. Andriianova, A.R. Shigapova // *J. Solid State Electrochem.* – 2019. – V. 23. – № 4. – P. 1221-1235.
236. Gvozdrenović, M. Electrochemical synthesis of electroconducting polymers / M. Gvozdrenović, B. Jugović, J. Stevanović, B. Grgur // *Hem. Ind.* – 2014. – V. 68. – № 6. – P. 673-684.
237. Abrantes, L.M. Structural modifications during conducting polymer formation – an ellipsometric study / L.M. Abrantes, J.P. Correia, M. Savic, G. Jin // *Electrochim. Acta.* – 2001. – V. 46. – № 20-21. – P. 3181-3187.
238. Rego, L.S. Electrochemical template synthesis of adherent polyaniline thin films with tubular structure / L.S. Rego, J.L. Antonio, C.H. Silva, M.M.

Nobrega, M.L. Temperini, R.M. Torresi, S.I.C. de Torresi // *J. Solid State Electrochem.* – 2016. – V. 20. – № 4. – P. 983-991.

239. Wang, J. Engineered photoelectrochemical platform for the ultrasensitive detection of caffeic acid based on flower-like MoS₂ and PANI nanotubes nanohybrid / J. Wang, K. Zhang, H. Xu, B. Yan, F. Gao, Y. Shi, Y. Du // *Sensors Actuators B Chem.* – 2018. – V. 276. – P. 322-330.

240. Liu, X. Three-dimensional and stable polyaniline-grafted graphene hybrid materials for supercapacitor electrodes / X. Liu, P. Shang, Y. Zhang, X. Wang, Z. Fan, B. Wang, Y. Zheng // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – № 37. – P. 15273-15278.

241. Liu, X. Controllable preparation of polyaniline–graphene nanocomposites using functionalized graphene for supercapacitor electrodes / X. Liu, Y. Zheng, X. Wang // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21. – № 29. – P. 10408-10415.

242. Skotheim, T.A. Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization / T.A. Skotheim, J. Reynolds / Boca Raton: CRC Press. – 2006. – 1024 p.

243. Inzelt, G. Conducting polymers: a new era in electrochemistry / G. Inzelt / Berlin: Springer. – 2012. – 310 p.

244. Wallace, G. Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems / G. Wallace, G. Spinks, L. Kane-Maguire, P. Teasdale / Boca Raton: CRC Press. – 2008. – 263 p.

245. Zotti, G. Electrodeposition of polythiophene, polypyrrole and polyaniline by the cyclic potential sweep method / G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso // *J. Electroanal. Chem.* – 1987. – V. 235. – № 1-2. – P. 259-273.

246. Hussain, A. Electrochemical synthesis and characterization of chloride doped polyaniline / A. Hussain, A. Kumar // *Bull. Mater. Sci.* – 2003. – V. 26. – № 3. – P. 329-334.