

УДК 543.552

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ «ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК» С ПРОТОЧНЫМ ТРУБЧАТЫМ ЭЛЕКТРОДОМ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ СПИРТОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Д.М. Бикмеев, А.В. Сидельников, Ф.Х. Кудашева, В.Н. Майстренко

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет»
Российская Федерация, 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32
bikmeev@gmail.com

Поступила в редакцию 11 апреля 2014 г.,
после доработки – 29 апреля 2014 г.

Изучена возможность вольтамперометрической идентификации спиртосодержащих растворов с проточным трубчатым электродом по вольтамперограммам электровосстановления соединений-маркеров с использованием методов хемометрики. В работе использовали вольтамперометрический анализатор ИВА-5 и вольтамперометрическую ячейку с трубчатым индикаторным электродом из нержавеющей стали. Вольтамперограммы нитросоединений-маркеров (о-нитроанилин, о-нитробензойная кислота, 2,4-динитрофенол) регистрировали при постоянной скорости пропускания исследуемых растворов через трубчатый электрод – 0.6 мл/мин; скорость развертки потенциала – 0.1 В/с; диапазон потенциалов поляризации индикаторного электрода – от 0.0 до -1.0 В. Для идентификации многокомпонентных спиртосодержащих растворов трехкомпонентную смесь нитросоединений-маркеров периодически вводили в электрохимическую ячейку и прокачивали исследуемый раствор через трубчатый электрод. Установлено, что форма вольтамперограмм нитросоединений-маркеров, величины мгновенных токов пиков, их расположение на оси потенциалов изменяются в зависимости от природы маркера и состава спиртосодержащего раствора. С помощью хемометрического метода главных компонент показано, что исследуемые растворы группируются в кластеры на плоскости главных компонент в зависимости от природы и состава спиртосодержащего раствора, а доля объясненной дисперсии при использовании первых трех главных компонент составляет не менее 84 %. Методом формального независимого моделирования аналогий классов показана возможность экспрессной вольтамперометрической идентификации исследуемых образцов с вероятностью не менее 80% для водок и 55 % для вин.

Ключевые слова: вольтамперометрия, «электронный язык», метод главных компонент, трубчатый электрод, идентификация, спиртосодержащие жидкости.

Бикмеев Денис Минигаянович – аспирант кафедры аналитической химии БашГУ.

Сидельников Артем Викторович – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии БашГУ.

Кудашева Флорида Хусаиновна – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии БашГУ.

Майстренко Валерий Николаевич – д.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии БашГУ.

Введение

С 90-х годов прошлого века в электроаналитической химии большой интерес вызывают методы, основанные на использовании химических сенсоров (датчиков) в сочетании с вычислительными устройствами для хемометрической обработки экспериментальных данных [1-4]. Такие устройства получили название «электронный язык», «электронный нос» и широко применяются для оценки качества и обнаружения фальсифицированных лекарственных препаратов, соков, алкогольных напитков, техниче-

ских жидкостей и др. Для обработки сигналов в них обычно используются стандартные программные пакеты, реализующие общие подходы к обработке массивов многомерных данных, такие как нейронные сети и метод главных компонент [5].

При разработке вольтамперометрических «электронных языков» для повышения размерности сигнала применяют либо различные способы модуляции формы поляризующего напряжения, либо в измерительную ячейку вводят несколько электроактивных маркеров (стандартные растворы арома-

тических нитросоединений, ионы металлов и др.) [6-9]. Введение электроактивных соединений-маркеров позволяет проводить идентификацию многокомпонентных растворов, содержащих в своем составе не только электроактивные, но и неэлектроактивные компоненты (соки, вина, водки, моторные масла и др.). Однако измерения, как правило, выполняют в статических условиях, что не позволяет проводить on-line контроль качества продукции. В этом плане интерес представляют вольтамперометрические ячейки с трубчатыми электродами [10-13], которые позволяют регистрировать вольтамперограммы в потоке аналита и проводить экспрессную идентификацию и оценку качества продукции (соков, спиртосодержащих жидкостей и др.) в режиме on-line непосредственно в технологической цепи. Кроме того, применение трубчатых электродов позволяет проводить измерения в условиях проточно-инжекционного анализа и ВЭЖХ с электрохимическими детекторами.

В настоящей работе изучена возможность вольтамперометрической идентификации спиртосодержащих растворов с проточным трубчатым электродом по вольтамперограммам электровос-

становления нитросоединений-маркеров с применением методов хеометрики.

Экспериментальная часть

В качестве электроактивных соединений-маркеров применяли $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л стандартные растворы ароматических нитросоединений: *o*-нитроанилин (**o-НА**), *o*-нитробензойную кислоту (**o-НБ**), 2,4-динитрофенол (**ДНФ**) и их смесь на фоне 0.1 моль/л HCl. Исследовали образцы водок и вин различных марок (табл. 1) и стандартные растворы этилового спирта, приготовленные на дистиллированной воде.

В работе использовали вольтамперометрический анализатор ИВА-5 с программным обеспечением и вольтамперометрическую ячейку с трубчатым электродом из нержавеющей стали диаметром 1 мм (рис. 1). В качестве вспомогательного электрода служил стеклоуглеродный электрод, электрода сравнения – хлоридсеребряный. Вольтамперограммы нитросоединений-маркеров регистрировали при постоянной скорости пропускания исследуемых растворов через трубчатый электрод – 0.6 мл/мин. Скорость развертки потенциала – 0.1 В/с, диапазон потенциалов поляризации рабочего электрода – от 0.0 до -1.0 В. При электровосстановлении нитросоединений-маркеров образуются соответствующие амины [14], которые хорошо растворимы в спиртосодержащих жидкостях и не накапливаются на поверхности индикаторного электрода. Воспроизводимость измерений контролировали регистрацией вольтамперограмм растворов без добавления маркеров. Отсутствие пиков восстановления (окисления) свидетельствовало о чистоте поверхности трубчатого электрода.

При проведении измерений поток исследуемого образца пропускали через ячейку и периодически вводили в него аликвоту (0.2-1 мл) стандартного $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора маркера или смеси маркеров в равных соотношениях на фоне 0.1 моль/л HCl. Массив данных для каждого образца формировали из 5 параллельных измерений (вольтамперограмм),

Таблица 1

Исследуемые образцы спиртосодержащих жидкостей

Обозначение	Название	Производитель
V1	В семейном кругу	Башспирт
V2	Сталковская Премимум Отель	Башспирт
V3	Лесная красавица Люкс	Башспирт
V4	Фёдор Шаляпин	Башспирт
V5	Medoff оригинальная (синяя)	ООО «Компания КапиталСити»
V6	Сталковская «Альфа» (красная)	Башспирт
V7	Разливная водка	Неизвестен
Vin1	Мускат, полусладкое	Болгария, Vinprom
Vin2	Фраскатти супериоре, сухое белое	Италия, «Касса Виникола Калдиrola» Via S. Bartolomeo
Vin3	Казильеро дель Дьябло Шардоне, полусухое белое	Чили, Vina Conchay Toro
Vin4	Барон Д'Ариньяк Блан Муалле, полусладкое белое	Франция, Baron d'Arignac 33720 Landiras
Vin5	Молоко любимой женщины, полусладкое белое	Германия, Peter Mertes
Vin6	Барон Д'Ариньяк Руж де Франц, полусухое красное	Франция, Baron d'Arignac 33720 Landiras

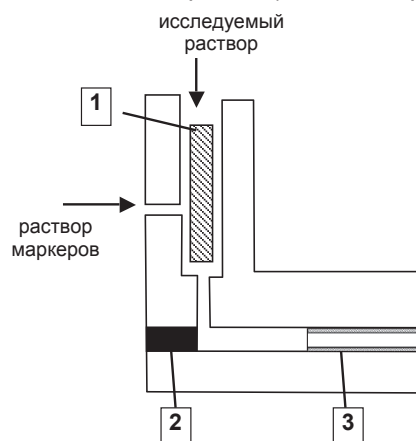


Рис. 1. Схема вольтамперометрической проточной ячейки с трубчатым электродом. 1 – электрод сравнения, 2 – вспомогательный электрод, 3 – трубчатый электрод

включающих 316 значений мгновенных токов на вольтамперограммах при различных потенциалах.

В качестве базового метода обработки многомерных сигналов использовали метод главных компонент [15, 16], который позволяет разделить матрицу экспериментальных данных на две части – содержательную и шумовую. При этом каждую вольтамперограмму в многомерном пространстве потенциалов можно представить в виде точки, после чего ее проецируют на первую главную компоненту, которая построена вдоль максимального изменения данных. Затем строится следующая главная компонента, которая ортогональна другим главным компонентам и лежит в направлении следующего по величине изменения многомерных данных. Таким образом происходит сжатие полученных экспериментальных данных: из 316 значений токов и потенциалов получали набор обобщенных координат x , y , z и т.д. (ГК1, ГК2, ГК3) в зависимости от числа выбранных главных компонент. Число главных компонент, необходимое для моделирования данных, выбирали по проценту объясненной ими дисперсии. При этом не всегда требуется, чтобы процент объясненной дисперсии стремился к 100 %, поскольку в таком случае возможна переоценка математической модели, которая будет включать и шумовую составляющую, что влечет за собой ошибочные выводы. Поэтому при моделировании экспериментальных данных использовали первые три главные компоненты, позволившие описать 84 % объясненной дисперсии. Иначе говоря, с помощью метода главных компонент многомерные данные переводили в новую систему координат – систему главных компонент, начало которой лежит в центре области данных, а направление главных компонент определяется скрытыми закономерностями, характерными для полученных экспериментальных данных. По взаимному расположению кластеров точек на плоскости главных компонент, называемому графиком счетов, устанавливали схожесть и различие между полученными экспериментальными данными и данными для стандартных образцов.

Идентификацию спиртосодержащих жидкостей и оценку достоверности проводили методом формального независимого моделирования аналогий классов (SIMCA) [16], который основан на построении дискриминационной модели с учетом сходства между образцами, отбрасывая их особенности как шум. Для этого каждый класс из обучающего набора образцов независимо моделировали с помощью метода главных компонент. Затем для достоверной вероятности 95 % вычисляли расстояния от нового объекта до каждого класса, которые сравнивали с расстояниями для стандартных растворов, вычисленными для каждой МГК-модели из обучающего набора. Результаты идентификации представляют собой процент (долю) образцов, соотношенных к соответствующим образцам сравнения.

Правильность идентификации оценивали по доле правильно и неправильно распознанных образцов.

Обсуждение результатов

Электроактивные нитросоединения-маркеры восстанавливаются на фоне 0.1 моль/л HCl в проточной ячейке с трубчатым электродом в исследуемом диапазоне потенциалов с образованием одного четкого пика, в случае динитропроизводных наблюдаются два пика (рис. 2). Форма вольтамперограмм, мгновенные токи пиков, их расположение на оси потенциалов изменяются в зависимости от природы нитросоединения и состава анализируемого раствора. Результаты преобразования вольтамперограмм с использованием метода главных компонент представлены на рис. 3, из которого видно, что на графике счетов МГК-моделирования в координатах ГК1-ГК2 вольтамперограммы для различных маркеров группируются в кластеры, при этом вольтамперограммы фонового раствора группируются в виде отдельного кластера.

При проведении измерений с использованием ячейки с трубчатым электродом исследуемые

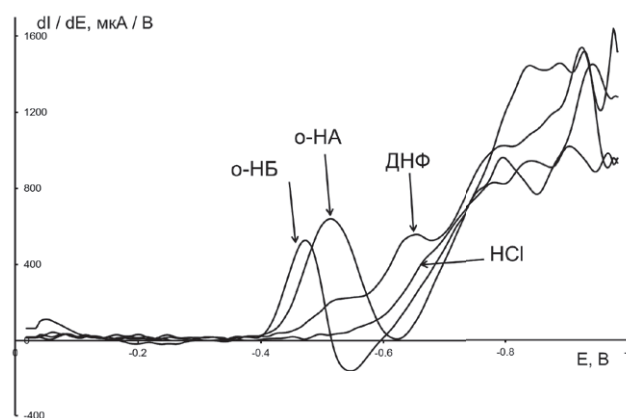


Рис. 2. Вольтамперограммы электровосстановления $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л стандартных растворов о-НА, о-НБ, ДНФ на фоне 0.1 моль/л HCl в проточной ячейке с трубчатым электродом при скорости развертки потенциала 0.1 В/с

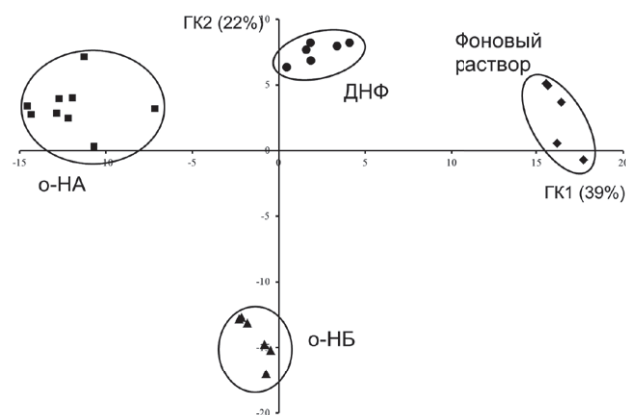


Рис. 3. График счетов ГК1-ГК2 МГК-моделирования вольтамперограмм электровосстановления $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л стандартных растворов о-НА, о-НБ, ДНФ на фоне 0.1 моль/л HCl в проточной системе с трубчатым электродом при скорости развертки потенциала 0.1 В/с

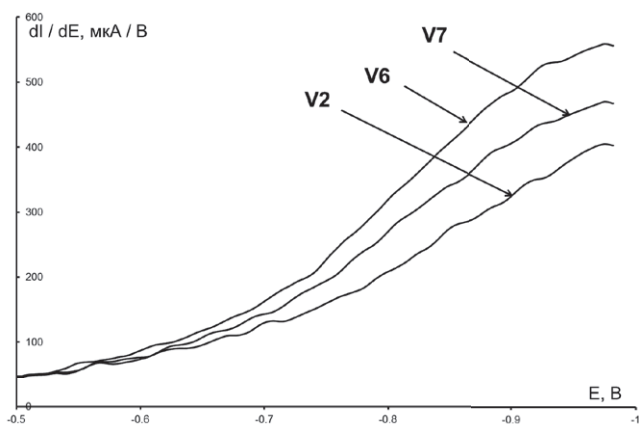


Рис. 4. Вольтамперограммы электровосстановления $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворов смеси о-НА, о-НБ, ДНФ в идентифицируемых образцах при скорости развертки потенциала 0.1 В/с

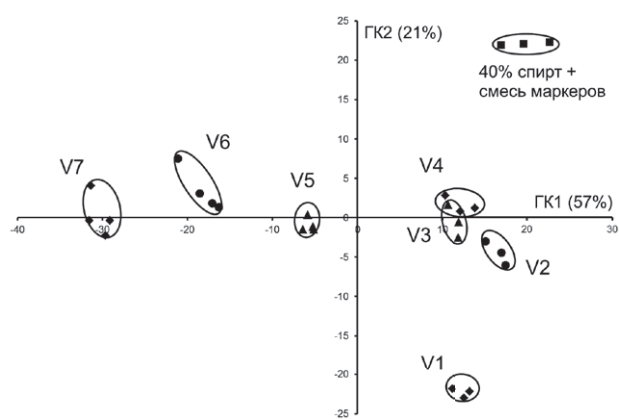


Рис. 5, а

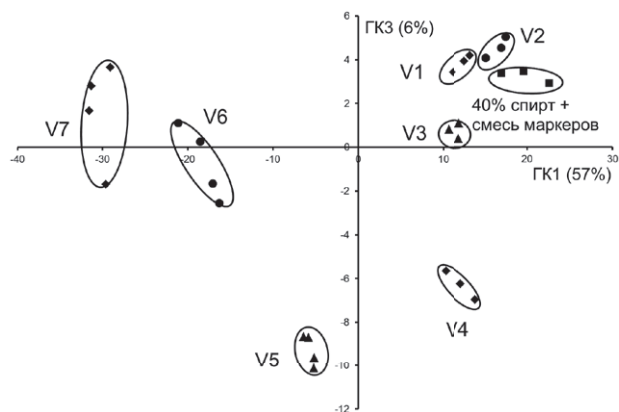


Рис. 5, б

Рис. 5. Графики счетов МГК-моделирования вольтамперограмм электровосстановления $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора смеси о-НА, о-НБ, ДНФ в исследуемых образцах и в 40%-ом растворе этилового спирта в ячейке с трубчатым электродом: а) ГК1-ГК2, б) ГК1-ГК3

растворы прокачивали через трубчатый электрод и периодически вводили в поток либо стандартный раствор одного из маркеров (о-НА, о-НБ, ДНФ) либо их смесь в равном соотношении. Следует заметить, что состав и природа матрицы (водки, вина и др.) исследуемых растворов оказывают влияние на форму вольтамперограмм и их расположение на оси потенциалов вследствие изменения импе-

данса электрохимической ячейки. В качестве примера на рис. 4 представлены вольтамперограммы смеси о-НА, о-НБ и ДНФ для различных образцов.

Из рис. 4 видно также, что вольтамперограммы нитросоединений-маркеров в спиртосодержащих растворах имеют достаточно большие остаточные токи. Кроме того, при высокой концентрации спирта вместо одного пика наблюдаются несколько пиков многоэлектронного восстановления нитросоединений, высота и расположение которых на оси потенциалов изменяются в зависимости от состава и природы исследуемого образца. Такое поведение маркеров позволяет использовать их вольтамперограммы для хемометрической обработки и идентифицировать спиртосодержащие растворы.

Обработка полученных вольтамперограмм нитросоединений-маркеров методом главных компонент позволила с высокой вероятностью установить схожесть и различие между исследуемыми и стандартными образцами. На рис. 5 представлены результаты МГК-моделирования вольтамперограмм электровосстановления смеси маркеров для некоторых спиртосодержащих растворов.

Из рис. 5 видно, что в пространстве первых трех главных компонент наблюдается четкое разделение кластеров для различных образцов водок и стандартного 40 %-го раствора этилового спирта. Объясненная дисперсия по первым трем компонентам составляет 84 %. Это свидетельствует о наличии трех обобщенных переменных (главных компонент), с помощью которых можно отличить исследуемые образцы друг от друга по расположению на графике счетов. В табл. 2, 3 приведены результаты их идентификации с использованием растворов маркера о-НА и трехкомпонентной смеси маркеров о-НА, о-НБ и ДНФ.

При сравнении табл. 2 и 3 видно, что использование однокомпонентного раствора маркера не позволяет проводить идентификацию исследуемых образцов с вероятностью более 50 % (табл. 2), тогда как использование трехкомпонентной смеси маркеров (табл. 3) позволяет безошибочно идентифицировать 5 образцов водок из 7. Ошибки идентификации образцов V2 и V3, по-видимому, обусловлены близким расположением их кластеров на графике счетов. Доля правильно распознанных образцов в случае идентификации водок составляет не менее 80 %. Образцы вин не удается однозначно идентифицировать с помощью предложенного способа из-за их более сложного состава. В этом случае необходимо использовать и аппаратные возможности вольтамперометрии [3]. Тем не менее, вероятность идентификации вин составляет более 55 %.

Заключение

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности вольтамперометрической идентификации спиртосодержащих растворов

Таблица 2

Результаты SIMCA идентификации исследуемых образцов: процент тестовых образцов, отнесенных к образцам сравнения; маркер – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор *o*-нитроанилина ($n = 5, P = 0.95$)

Тестовые образцы	Образцы сравнения												
	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	Vin1	Vin2	Vin3	Vin4	Vin5	Vin6
V1	33	33	22	0	11	0	0	0	0	0	0	0	0
V2	30	30	30	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0
V3	20	30	30	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0
V4	0	17	0	50	0	33	0	0	0	0	0	0	0
V5	38	13	13	0	38	0	0	0	0	0	0	0	0
V6	0	17	33	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0
V7	0	0	0	0	50	0	50	0	0	0	0	0	0
Vin1	0	0	0	0	0	0	0	30	0	20	0	20	30
Vin2	0	0	0	0	0	0	0	14	43	0	29	0	14
Vin3	0	0	0	0	0	0	0	25	0	25	0	25	25
Vin4	0	0	0	0	0	0	0	0	38	0	38	0	25
Vin5	0	0	0	0	0	0	0	27	0	18	0	27	27
Vin6	0	0	0	0	0	0	0	33	0	17	0	0	50

Таблица 3

Результаты SIMCA идентификации исследуемых образцов: процент тестовых образцов, отнесенных к образцам сравнения; маркер – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор смеси *o*-нитроанилина, *o*-нитробензойной кислоты, 2,4-динитрофенола ($n = 5, P = 0.95$)

Тестовые образцы	Образцы сравнения												
	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	Vin1	Vin2	Vin3	Vin4	Vin5	Vin6
V1	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V2	0	80	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V3	22	33	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V4	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V5	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
V6	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
V7	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0
Vin1	0	0	0	0	0	0	0	62	16	2	0	9	12
Vin2	0	0	0	0	0	0	0	12	64	14	10	0	0
Vin3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	60	15	25	0
Vin4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31	55	14	0
Vin5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	28	0	58	14
Vin6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	17	0	22	62

(водки, вина) с проточным трубчатый электродом по вольтамперограммам электровосстановления соединений-маркеров, периодически вводимых в исследуемые образцы, с последующей обработкой данных измерений методами хемометрики.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-03-00274-а).

ЛИТЕРАТУРА

- Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 416 с.
- Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А., Сидельников А.В. Проблемы аналитической химии. Т. 14. Химические сенсоры / Под ред. Ю. Г. Власова. М.: Наука, 2011. С. 285-313.
- Winqvist F. Voltammetric electronic tongues – basic principles and applications // *Microchim. Acta*. 2008. V. 163, №. 1-2. P. 3-10.
- Легин А.В., Рудницкая А.М., Власов Ю.Г. Проблемы аналитической химии. Т. 14. Химические сенсоры / Под ред. Ю. Г. Власова. М.: Наука, 2011. С. 79-126.
- Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Хемометрика: достижения и перспективы // *Успехи химии*. 2006. Т. 75, №. 4. С. 302-321.
- Мультисенсорная система вольтамперометрического определения многокомпонентных смесей ароматических нитросоединений / А.В. Сидельников [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2005. Т. 9, № 1. С. 64-69.
- Вольтамперометрическая идентификация моторных масел с использованием «электронного языка» / А.В. Сидельников [и др.] // *Ж. аналит. химии*. 2013. Т. 68, № 2. С. 153-160.

8. Электронный язык на основе угольно-пастовых электродов для экспрессной идентификации моторных масел / Д.М. Бикмеев [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, № 4. С. 17-19.
9. Voltammetric Identification of Motor Oils Using Electronic Tongue on Carbon-Paste Electrode Basis / D.M. Bikmееv [et al.] // J. Chem. Chem. Eng. 2012. V. 6. P. 1069-1073.
10. Blaedel W.J., Olson C.L., Sharma L.R. The Tubular Platinum Electrode // Anal. Chem. 1963. V. 35, № 13. P. 2100–2103.
11. Kolthoff I.M., Jordan J. Convection Controlled Limiting Currents (Convection Currents). I. The Platinum Wire Convection Electrode // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76, № 14. P. 3843–3845.
12. Jordan J., Javick R.A., Ranz W.E. Hydrodynamic Voltammetry at Solid Indicator Electrodes // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80, № 15. P. 3846–3852.
13. Вольтамперометрическая идентификация моторных масел с использованием трубчатых электродов / А.В. Сидельников [и др.] // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17, № 3, С. 1258-1261.
14. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. 592 с.
15. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных. Черноголовка: Изд-во ИПХФ РАН, 2005. 158 с.
16. Brereton R.G. Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant. Chichester, West Sussex, England: John Wiley, 2003. 489 p.

VOLTAMMETRIC “ELECTRONIC TONGUE” WITH FLOW-TUBULAR ELECTRODE FOR IDENTIFICATION OF ALCOHOL SOLUTIONS

D.M. Bikmееv, A.V. Sidel'nikov, F. Kh. Kudasheva, V.N. Maistrenko

*Federal State Budgetary Educational Institution of
Higher Professional Education Bashkir State University
Z. Validie Street, 32, Ufa, Bashkortostan, 450076, Russian Federation
bikmееv@gmail.com*

The possibility of on-line voltammetric identification of non-electroactive alcohol solutions by voltammograms of markers reduction on flow-tubular electrode being processed using chemometrics methods has been studied. The voltammetric analyzer IVA-5 and voltammetric cell with tubular work electrode made of stainless steel have been used in the work. Voltammograms of nitrocompounds-markers (*o*-nitroaniline, *o*-nitrobenzoic acid, 2,4-dinitrophenol) have been registered at a constant flow rate of the test solutions through the tubular electrode – 0.6 ml/min; potential scan rate – 0.1 V/s; potential range of the electrode polarization – from 0.0 to -1.0 V. The investigation of multicomponent alcoholic solutions comprising the following steps: three-component mixture of standard markers periodically has been injected into the electrochemical cell and the test solution has been pumped through the tubular electrode. It has been determined that the shape of the voltammograms of nitrocompounds-markers reduction, magnitudes of instantaneous current peaks, their location on the potential axis vary depending on the nature of marker and composition of multicomponent solution under study. Using principal component analysis it has been shown that alcoholic solutions are grouped in clusters on the principal component plane depending on the nature and composition of multicomponent alcohol-containing solution, and the explained variance when using the first three principal components is not less than 84%. Soft independent modeling of class analogies has been shown the possibility of express voltammetric identification of samples with a probability of at least 80% for vodkas and 55% for wines.

Keywords: voltammetry, “electronic tongue”, principal component analysis, tubular electrode, identification, alcohol solutions.

REFERENCES

1. Budnikov G.K., Evtiugin G.A., Maistrenko V.N. [Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology and medicine]. Moscow, Binom. Laboratoriia znaniia, 2010. 416 p. (in Russian).
2. Maistrenko V.N., Evtiugin G.A., Sidel'nikov A.V. [Problems of analytical chemistry. V. 14. Chemical sensors. Iu.G. Vlasov ed.]. Moscow, Nauka, 2011, pp. 285-313 (in Russian).
3. Winqvist F. Voltammetric electronic tongues – basic principles and applications. *Microchim. Acta*, 2008, vol. 163, no. 1-2, pp. 3-10.
4. Legin A.V., Rudnitskaia A.M., Vlasov Iu.G. [Problems of analytical chemistry. V. 14. Chemical sensors. Iu.G. Vlasov ed.]. Moscow, Nauka, 2011. pp. 79-126 (in Russian).
5. Rodionova O.E., Pomerantsev A.L. [Chemometrics: achievements and prospects]. *Uspekhi Khimii* [Russ. Chem. Rev.], 2006, vol. 75, no. 4, pp. 302-321 (in Russian).
6. Sidel'nikov A.V., Maistrenko V.N., Kudasheva F.Kh., Kuz'mina N.V., Sapel'nikova S.V. [Multisensor system for voltammetric determination of multicomponent mixtures of aromatic nitrocompounds]. *Analitka i kontrol'* [Analytics and control], 2005, vol. 9, no. 1, pp. 64-69 (in Russian).
7. Sidel'nikov A.V., Bikmееv D.M., Kudasheva F.Kh., Maistrenko V.N. [Voltammetric Identification of Motor Oils Using an “Electronic Tongue”]. *Zhurn. analit. khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2013, vol. 68, no. 2, pp. 140–147 (in Russian).
8. Bikmееv D.M., Sidel'nikov A.V., Kudasheva F.Kh., Maistrenko V.N. [The electronic tongue on carbon-paste electrodes basis for express identification of engine oils]. *Zavodskaiia Lab-*

- oratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory. Diagnostics of materials], 2013, vol. 79, no. 4, pp. 17-19 (in Russian).
9. Bikmeev D.M., Sidel'nikov A.V., Kudasheva F.Kh., Maistrenko V.N. [Voltammetric Identification of Motor Oils Using Electronic Tongue on Carbon-Paste Electrode Basis]. *J. Chem. Chem. Eng.*, 2012, vol. 6, pp. 1069-1073.
 10. Blaedel W.J., Olson C.L., Sharma L.R. [The Tubular Platinum Electrode]. *Anal. Chem.*, 1963, vol. 35, no. 13, pp. 2100–2103.
 11. Kolthoff I.M., Jordan J. [Convection Controlled Limiting Currents (Convection Currents). I. The Platinum Wire Convection Electrode]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, vol. 76, no. 14, pp. 3843-3845.
 12. Jordan J., Javick R.A., Ranz W.E. [Hydrodynamic Voltammetry at Solid Indicator Electrodes]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, vol. 80, no. 15, pp. 3846-3852.
 13. Sidel'nikov A.V., Bikmeev D.M., Kudasheva F.Kh., Maistrenko V.N. [The voltammetric identification of engine oils using tubular electrodes]. *Vestnik Bashkirskogo Universiteta* [Bulletin of Bashkir University], 2012, vol. 17, no. 3, pp. 1258-1261. (in Russian).
 14. Budnikov G.K., Maistrenko V.N., Viaselev M.R. [The basics of modern electrochemical analysis]. Moscow, Mir: Binom LZ, 2003. 592 p. (in Russian). Moscow
 15. Esbensen K. [Analysis of multidimensional data]. Chernogolovka, Izdatel'stvo IPCP RAS. 2005. 158 p. (in Russian).
 16. Brereton R. G. Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant. Chichester, West Sussex, England: John Wiley, 2003. 489 p.