

O ESTUDO MATEMÁTICO DO DESEMPENHO DO SENSOR ELETROQUÍMICO DE NITRITO, BASEADO EM POLI(P-AMINOACETANILIDA)

VOLODYMYR V. TKACH¹, REZA OJANI², VASYL' V. NECHYPORUK¹, PETRÓ I. YAGODYNETS¹

¹ Universidade Nacional de Chernivtsi, Ucrânia

² Universidade de Mazandarã, República Islâmica do Irã

e-mail:nightwatcher2401@gmail.com

Recibido: marzo 2014

Recibido en forma final revisado: marzo 2015

RESUMO

O desempenho do sensor eletroquímico de nitrito, baseado na sua eletrorredução sobre o elétrodo de pasta de carbono, modificado por poli(*p*-aminoacetanilida), foi descrito matematicamente. O modelo correspondente foi descrito por meio de teoria de estabilidade linear e da análise de bifurcações. Os requisitos de estabilidade de estado estacionário, bem como as condições das instabilidades oscilatória e monotônica foram derivados da análise do modelo:

Palavras-chave: polímeros condutores, eletrorredução, sensores eletroquímicos, estado estacionário estável, análise de bifurcações.

THE MATHEMATICAL STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL NITRITE SENSORBASED ON POLY(P-AMINOACETANILIDE)

ABSTRACT

The work of the electrochemical sensor of nitrite based on its electrochemical reduction over poly(*p*-aminoacetanilide modified) carbon paste electrode, was mathematically described. The corresponding model was described by means of the linear stability theory and bifurcation analysis. The steady-state stability requirements and oscillatory and monotonic instabilities' conditions were derived from the analysis of the model.

Keywords: conducting polymers, electrochemical reduction, electrochemical sensors, stable steady-state, bifurcation analysis.

INTRODUÇÃO

Os elétrodos, modicados por polímeros, preparados através da eletro-oxidação (ou eletrorredução) de monômeros correspondentes já são amplamente usados nos métodos de eletroanálise, por terem seletividade, resposta clara, homogeneidade na deposição eletroquímica, terem boa adesão à superfície de elétrodo e a firmeza química do filme (Ohnuki, 1983; Volkov, 1980; de Andrade, 2006; Tosar Rovira, 2008; Ramanavicius, 2006; Singh, 2012; Zane, McQuade, *et. al.*, 2011). Já foi demonstrada a possibilidade de modificar os elétrodos por polímeros condutores (PC), como polipirrol, poli(1-naftilamina), poli(*o*-toluidina), bem como os outros, por meio da eletropolimerização(Ojani, 2006, 2008, 2013;Roncali, *et.al.*, 1992).

Por outro lado, os íons nitrito (NO₂⁻) são nocivos para a saúde humana e existem tanto no ambiente, como na

conservação de alimentos, em que eles previnem a ação de microorganismos, como *Clostridium Botulinum* (Yetim *et. al.*, 2006). O excesso de íons mencionados pode causar câncer, haja vista a formação de N-nitrosocompostos (Yang, 2006; Moorcroft *et. al.*, 2000, 2001). Outrossim, a sua alta concentração no sangue faz com que os íons reajam com o ferro (II) de hemoglobina formando metemoglobina, que não tem capacidade de transportar oxigênio (Morcos, 2001; Titov *et. al.*, 2005). Destarte, o desenvolvimento de sensores críveis e sensíveis para a detecção do nitrito tem recebido uma atenção contínua durante os últimos 10 anos. Foram desenvolvidos vários métodos de determinação de nitrito, como espectrofotometria (Greenway, 1999; Bru *et. al.*, 2006), chemoluminescência (Mikuska, 2006), cromatografia (Ferreira, 2008; Helaleh *et. al.*, 2000), eletroforese capilar (Morcos, 2001, Szoko *et. al.*, 2004) e métodos eletroquímicos (Cai, 1988; Newbry, 1985; Trojano wicz, 1992; Wen, 2004; Thamae, 1999; Obirai, 2004; Davis *et.*

al, 2000, 2001). Muitos dos procedimentos mencionados são lentos, porém os métodos eletroquímicos são mais rápidos, baratos e eficientes. A eletrorredução direta de íons nitrito requer a aplicação do grande sobrepotencial nas superfícies dos elétrodos planos. Uma boa maneira de reduzir o potencial é a modificação da superfície de elétrodos. Além disso, alguns elétrodos modificados quimicamente foram usados para a catálise de eletrorredução de nitrito (Ruhlmann, 2004; Keita, 2001; Chad, 2004; Liu *et. al.*, 2006).

Já tem sido detectada a capacidade de ferrocianida, poli(*o*-toluidina), heteropoliânionse poli(*p*-acetanilida) [Ojani *et. al.*, 2006, 2008] de promover a eletrorredução de nitrito. Porém, os processos do desempenho de sensores, baseados em polímeros condutores (Ohnuki, 1983; Volkov, 1980, de Andrade, 2006; Tosar Rovira, 2008; Ramanavicius, 2006; Singh, 2012; Zane, McQuade, *et. al.*, 2011), bem como os da eletropolimerização (Das, 2008, 2009, 2010, 2012, Bazzouai, 2002, Lemos Castagno, 2007, Ba-Shammakh *et. al.*, 2003), podem acompanhar-se pelas instabilidades eletroquímicas, que podem influenciar fortemente a resposta dos sensores.

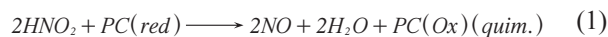
Antes, tal comportamento só recebia interpretação fenomenológica, que não tinha forte fundamento teórico, geralmente fornecido por um modelo matemático, capaz de descrever adequadamente o comportamento do sistema e por sua análise.

O objetivo deste trabalho será desenvolver e analisar o modelo matemático do desempenho de sensor eletroquímico de nitrito, baseado em poliacetanilida, descrito em (Ojani *et. al.*, 2011), pois a modelagem vai contribuir muito para a detecção do mecanismo do desempenho.

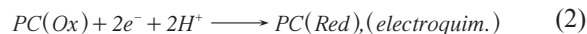
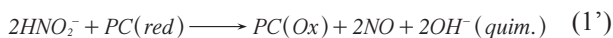
Nós já temos feito várias tentativas de descrever os sensores de vários tipos de desempenho, baseados em PC (Tkach *et. al.*, 2011, 2012, 2013) (também foi feita a análise matemática da dependência do seu funcionamento do pH). Mas em todos os casos foram os sensores, baseados em processos anódicos (por serem maioria). Agora vem descrito o modelo do sensor, baseado no processo catódico. Destarte, este trabalho segue como continuação da pesquisa, descrita nos trabalhos (Ojani, 2011; Tkach *et. al.*, 2011, 2012, 2013) e deixa, por meio matemático, comparar o desempenho dos sensores catódico e anódico e a sua dependência do pH.

O SISTEMA E O SEU MODELO

O desempenho do sensor pode ser esquematicamente representado como:



ou, no caso do sal:



sendo $PC(Ox)$ e $PC(Red)$ as formas oxidada e reduzida do polímero condutor, neste caso, poliacetanilida, depositado no cátodo. Reverter-se-á o processo eletroquímico, sendo mudada a polarização do elétrodo.

No meio fortemente ácido, os sais sofrem hidrólise, formando-se o ácido nitroso:



por isso será observado o caso de o analito ser o próprio ácido e considerar-se-ão, no modelo, as equações químicas (1) e (2).

Como se vê, os prótons participam do processo de redução, ou seja, o desempenho do sensor depende fortemente do pH. Por isso, para a descrição matemática do funcionamento do sensor, introduzir-se-ão as 3 variáveis:

N – a concentração da substância que contém nitrito na camada pré-superficial;

θ – o grau de oxidação do polímero condutor depositado no cátodo (grau de posicionamento de sítios ativos na superfície);

h – a concentração de prótons na camada pré-superficial.

Para simplificar a modelagem, supõe-se que o líquido esteja agitando-se intensamente (para menosprezar o fluxo de convecção), que o eletrólito de suporte esteja em excesso (para menosprezar o fluxo de migração). A camada de difusão é suposta a ser de espessura constante, igual a δ e o perfil concentracional nela é suposto a ser linear.

O analito (neste caso, o ácido nitroso) entra na camada pré-superficial por meio da difusão e sai dela por meio da reação da redução química. Posto assim, a equação de balanço será descrita como:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (N_i - N) - r_i \right) \quad (4)$$

Sendo Δ o coeficiente de difusão, N_i a concentração do

ácido nitroso no interior da solução, r_1 a velocidade da etapa química.

A forma oxidada do polímero condutor forma-se aquando da reação (1) e desaparece aquando da (2). Assim sendo, a equação de balanço dela será descrita como:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{\Gamma_{\max}}(r_1 - r_2) \quad (5)$$

Sendo Γ_{\max} a concentração máxima do polímero condutor oxidado, r_2 a velocidade da eletrorredução.

Os prótons entram na camada pré-superficial por meio da sua difusão e deixam-na aquando da eletrorredução (haja vista a equação (1)). Assim sendo (como eles não reagem com o ácido nitroso), a equação de balanço será descrita como:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta}(h_1 - h) - r_2 \right) \quad (6)$$

Sendo D o coeficiente de difusão de prótons, h_1 a sua concentração no interior da solução.

As velocidades das reações química e eletroquímica podem descrever-se como:

$$r_1 = k_1 N(1 - \theta), \quad r_2 = k_2 \theta h^2 \exp\left(\frac{zF\varphi_0}{RT}\right) \quad (7-8)$$

Sendo z a quantidade de elétrons transferidos, $F = e * N_A$, o número de Faraday, φ_0 o salto do potencial na dupla camada elétrica (DCE), relativo ao potencial de carga zero.

Comparado aos modelos, descritos em (Tkach *et. al.*), o presente modelo é diferente. Como o processo é catódico, o signo da expressão dentro do expoente, é positivo (para um processo anódico seria negativo). Outrossim, como os prótons tomam parte da etapa eletroquímica (e não se formam nela, como no caso do polímero condutor, modificado pelo fator PQQ), a sua concentração é inclusa na expressão (8). Além disso, a ordem de reação dos prótons é igual a 2, disso surge a dependência quadrática da velocidade da reação eletroquímica da concentração de prótons.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a análise numérica quantitativa do modelo, é preciso ter conhecimento de valores detodos os parâmetros do sistema (inclusive as capacitâncias da DCE). Não os havendo a nossodispor, utilizamos os métodos analíticos.

O comportamento do sistema será descrito por meio da teoria de estabilidade linear. A matriz funcional de Jacobi, cujos elementos são calculados para o estado estacionário, pode ser descrita como:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Em que:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\Delta}{\delta} - k_1(1 - \theta) \right) \quad (10)$$

$$a_{12} = \frac{2}{\delta} (k_1 N) \quad (11)$$

$$a_{13} = 0 \quad (12)$$

$$a_{21} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} (k_1(1 - \theta)) \quad (13)$$

$$a_{22} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} \left(-k_1 N - k_2 h^2 \exp\left(\frac{zF\varphi_0}{RT}\right) - k_2 \theta h^2 \exp\left(\frac{zF\varphi_0}{RT}\right) \alpha \right) \quad (14)$$

$$a_{23} = \frac{2}{\Gamma_{\max}} k_2 \theta h \exp\left(\frac{zF\varphi_0}{RT}\right) \quad (15)$$

$$a_{31} = 0 \quad (16)$$

$$a_{32} = \frac{2}{\delta} \left(-k_2 \exp\left(\frac{zF\varphi_0}{RT}\right) - k_2 \theta h^2 \exp\left(\frac{zF\varphi_0}{RT}\right) \alpha \right) \quad (17)$$

$$a_{33} = \frac{2}{\delta} \left(-2k_2 \theta h \exp\left(\frac{zF\varphi_0}{RT}\right) - \frac{D}{\delta} \right) \quad (18)$$

Para simplificar a análise do jacobiano, vamos introduzir as novas variáveis de modo que o determinante da matriz se descreve como:

$$\frac{4}{\delta^2 \Gamma_{\max}} \begin{vmatrix} -\kappa - \Omega & \Xi & 0 \\ \Omega & -\Xi - E & -\Sigma \\ 0 & -E & -\Sigma - \kappa_2 \end{vmatrix} \quad (19)$$

Usando o critério de Routh-Hurwitz e resolvendo a inequação $\text{Det } J < 0$, obter-se-á o requisito de estabilidade de estado estacionário como:

$$(-\chi_1 - \Omega)(E\Sigma + \chi_2 \Xi + \chi_2 E) - \Omega(\Xi\Sigma + \Xi\chi_2) < 0 \quad (20)$$

A estabilidade do estado estacionário mantém-se pela rapidez da difusão do analito e a sua oxidação (altos valores de κ_1 e Ω). Outrossim, a positividade de E (única variável da equação (20), capaz de ter valores negativos), que descreve a ausência de quaisquer influências do processo de eletrorredução à dupla camada, junto aos altos valores de κ_2 (difusão rápida de prótons) e Σ (entrada deles na reação de eletrorredução) faz o estado estacionário mais estável e, em consequência, a resposta mais clara (a região de estabilidade de estado estacionário corresponde à região

da dependência linear entre o parâmetro eletroquímico e concentração do analito).

Ao contrário do observado para os sensores com eletro-oxidação, neste caso a diminuição do pH faz o estado estacionário mais estável. Isto vai ao encontro do observado em (Ojaniet. *al.*, 2011), em que o desempenho do sensor foi testado em várias soluções-tampão com pH de 0 a 10 e a melhor resposta foi observada com o pH=0. Com os valores negativos do pH, a resposta iria ser até melhor que a observada com o pH nulo, por causa da maior velocidade da eletrorredução e, assim, da formação de sítios ativos de reação com o analito.

A igualdade de influências da eletrorredução à dupla camada às doutros processos (só com os valores negativos da E) pode causar a instabilidade monotônica, cuja condição para o caso é:

$$(-\chi_1 - \Omega)(E\Sigma + \chi_2 \Xi + \chi_2 E) - \Omega(\Xi\Sigma + \Xi\chi_2) = 0 \quad (21)$$

Ela pode ser observada no trejo “N-formado” do voltamperograma, significando que nesta região a um valor da corrente elétrica são correspondentes os 3 valores de potencial, sendo que cada um corresponde a um estado estacionário instável.

Para a aparição do comportamento oscilatório, é necessário (mas não bastante) haver elementos positivos na diagonal principal da matriz funcional de Jacobi, responsáveis pela positiva “conexão de retorno”.

A única causa do comportamento oscilatório, na ausência de etapas autocatalíticas, podem ser a influência da eletrorredução à dupla camada, no caso da positividade de φ_0 e a negativa do parâmetro E.

Posto que o valor preciso tenha outro signo, comparado ao dos casos, descritos em (Tkach *et. al.*), a causa do comportamento oscilatório segue sendo a mesma.

As oscilações de pequena amplitude foram observadas no trabalho (Ojaniet. *al.*) e o modelo vem explicar a sua aparição.

Caso da reação de analito com prótons (descrição resumida das alterações no modelo). O modelo apresentado serve para descrever a detecção eletroquímica pH-dependente dos analitos que não reagem com os prótons ou não são as suas fontes (o exemplo apresentado era um ácido fraco). No caso de o analito reagir com os prótons, as equações (5) e (6) são alteradas haja vista a reação.

A forma da expressão, descrevendo a reação, depende da sua natureza. Com esta reação, a influência de prótons à estabilidade do estado estacionário não será uniforme, pois a reação deles com o analito vai apertar o estado estacionário à margem de estabilidade.

No caso de tal reação ser autocatalítica, ela será mais uma causa do comportamento oscilatório no sistema, como também foi observado nos modelos para os sensores de eletro-oxidação.

Caso da reação de analito, não dependente do pH (descrição resumida das alterações no modelo). No caso de o processo da detecção do analito não ser dependente do pH, a terceira variável exclui-se do sistema de equações diferenciais e este simplifica-se até as (4 – 5). A expressão da velocidade r_2 também vem sendo alterada.

O modelo analógico foi descrito matematicamente nos trabalhos anteriores para os sensores de eletro-oxidação (Tkach *et. al.*), portanto a sua descrição vem sendo resumida. Como no caso anterior, o comportamento oscilatório será causado pelos fatores eletroquímico e autocatalítico (caso o haja).

CONCLUSÕES

1. O comportamento do sensor de eletrorredução de nitrito foi descrito matematicamente. Embora semelhante, tem divergências, comparado aos sensores de eletro-oxidação.
2. Ao contrário dos sensores de eletro-oxidação, a diminuição de pH favorece a estabilidade do estado estacionário. O único fator a não favorecer a estabilidade do estado estacionário podem ser as influências da eletrorredução à dupla camada elétrica e, caso haja, as reações entre os prótons e o analito.
3. Foi confirmada a presença de estruturas dissipativas temporais, os fatores de cujo manutenção são os mesmos que para os sistemas semelhantes. O comportamento oscilatório é causado pelos fatores eletroquímico e autocatalítico (se o houver).
4. As conclusões da modelagem vêm ao encontro das do experimento, completando-as.

REFERÊNCIAS

- A. RAMANAVICIUS, A. RAMANAVICIENE, A. MALINAUSKAS, 2006, Electrochemical sensors, based on conducting polymer polypyrrole, *Electrochimica Acta*, 51, 6025
- A.S.LIU, M.A.S. OLIVEIRA., 2007, Electrodeposition of polypyrrole films on aluminium from tartrate aqueous solution, *Journal of Brazilian Chemical Society*, 18, 143
- B. KEITA, I. M. MBOMEKALLE, L. NADJO, R. CONTANT, $[H_4AsW_{18}O_{62}]^{7-}$, A novel Dawson heteropolyanion and two of its sandwich-type derivatives $[Zn_4(H_2O)_2(H_4AsW_{15}O_{56})_2]^{18-}$, $[Cu_4(H_2O)_2(H_4AsW_{15}O_{56})_2]^{18-}$: cyclic voltammetry and electrocatalytic properties towards nitrite and nitrate, 2001, *Electrochemistry Communications*, 3, 267
- C. YANG, Q. LU, S. HU., 2006 A novel nitrite amperometric sensor and its application in food analysis, *Electroanalysis*, 18,
- D. ZANE, G. B. APPETECCHI, C. BIANCHINI ET.AL, 2011, An impedimetric glucose biosensor, based on overoxidized thin film, *Electroanalysis*, 23, 1134
- DE ANDRADE V.M., "Confeção de biossensores através da imobilização de biocomponentes por eletropolimerização de pirrol", Tés. M. Eng. UFRGS., Porto Alegre, 2006
- E. MORCOS, N.P. WIKLUND, Nitrite and nitrate measurement in human urine by capillary electrophoresis, 2001, *Electrophoresis*, 22, 2763
- E. SZOKO, T. TABI, A.S. HALASZ ET. AL. High sensitivity analysis of nitrite and nitrate in biological samples by capillary zone electrophoresis with transient isotachophoretic sample stacking, 2004, *Journal of Chromatography A.*, 1051, 177
- G.M. GREENWAY, S.J. HASWELL, P.H. PETSUL, Characterisation of a micro-total analytical system for the determination of nitrite with spectrophotometric detection, *Analytica Chimica Acta*, 1999, 387, 1
- H. YETIM, A. KAYACIER, Z. KESMEN, O. SAGDIC, The effects of nitrite on the survival of *Clostridium sporogenes* and the autoxidation properties of the Kavurma, *Meat Science*, 2006, 72, 206
- I. CHAD, B. MEKKI, B.EMEK ET. AL., Electrocatalytic Reductions of Nitrite, Nitric Oxide, and Nitrous Oxide by Thermophilic Cytochrome P450 CYP119 in Film-Modified Electrodes and an Analytical Comparison of Its Catalytic Activities with Myoglobin, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126, 4934
- I.DAS, N. GOEL, N.R. AGRAWAL, S. K. GUPTA, Growth patterns of dendrimers and electric potential oscillations during electropolymerization of pyrrole using mono- and mixed surfactants, *Journal of Physical Chemistry*, 2010, 114, 12888
- I.DAS, N. GOEL, S. K. GUPTA, N.R. AGRAWAL, Electropolymerization of pyrrole: Dendrimers, nano-sized patterns and oscillations in potential in presence of aromatic and aliphatic surfactants, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 670, 1
- I.DAS, N.R.AGRRAWAL, S.A.ANSARI, S.K.GUPTA, Pattern Formation and Oscillatory Polymerization of Thiophene, *Indian Journal of Chemistry*, 2008, 47A, 1798-1803.
- I.M.P.L.V.O.FERREIRA, S. SILVA, Quantification of residual nitrite and nitrate in ham by reverse-phase high performance liquid chromatography/diode array detector, *Talanta*, 2008, 74, 1598
- J. DAVIS, M.J. MOORCROFT, S.J. WILKINS ET. AL., Electrochemical detection of nitrate and nitrite at a copper modified electrode, *Analyst*, 2000, 125, 737
- J. OBIRAI, T. NYOKONG, Electrochemical and catalytic properties of chromium tetraaminophthalocyanine, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 573, 77
- J. RONCALI, Conjugated Poly(thiophenes): synthesis, functionalization and application, *Chemical Reviews*, 1992, 92, 711
- J.B. RAOOF, R. OJANI, M. RAMINE, Voltammetric sensor for nitrite determination based on its electrocatalytic reduction at the surface of p- duroquinone modified carbon paste electrode, *Journal of Solid. State Electrochemistry*, 2009, 13, 1311
- J.B. RAOOF, R. OJANI, S.R. NADIMI, Preparation of polypyrrole/ferricyanide modified carbon paste electrode and its application on the electrocatalytic determination of ascorbic acid, *Electrochimica Acta*, 2004, 49, 271
- J.B. RAOOF, R. OJANI, S.R. NADIMI, Voltammetric determination of ascorbic acid and dopamine in the same sample at the surface of a carbon paste electrode modified

- with polypyrrole/ferrocyanide films, *Electrochimica Acta*, 2005, 50, 4694
- J.E. NEWBRY, M.P.L. HADDAD, Amperometric determination of nitrite by oxidation at a glassy carbon electrode, *Analyst*, 1985, 110, 81
- J.P.TOSARROVIRA. Estudio de la inmovilización de oligonucleótidos a electrodos modificados de oro: polipirrol, y detección electroquímica de secuencias complementarias, Tes. Lic. Bioquím., Universidad de la República, Montevideo, 2008
- K.AOKI, I. MUKOYAMA, J.CHEN, Competition between polymerization and dissolution of poly(3-methylthiophene) films, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2004, 40, 319
- L. LIU L. TIAN, H. XU, N. LU, Electrochemical properties of organo-titanium substituted heteropolytungstate and its electrocatalytic reduction of nitrite, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, 587, 213
- L. RUHLMANN, G. GENET, WELLS-DAWSON-derived tetrameric complexes $\{K_{28}H_8[P_2W_{15}Ti_3O_{60.5}]_4\}$ electrochemical behaviour and electrocatalytic reduction of nitrite and of nitric oxide, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 568, 315
- M. BAZZAOU, E.A. BAZZAOU, L. MARTINS, J.I. MARTINS, Electropolymerization of pyrrole on zinc-lead-silver alloys' electrodes in neutral and acid organic media, *Synthetic Metals*. 2002, 130, 73
- M. BRU, M.I. BURGUETE, F. GALINDO *et al.* Cross-linked poly(2-hydroxyethylmethacrylate) films doped with 1,2-diaminoanthraquinone (DAQ) as efficient materials for the colorimetric sensing of nitric oxide and nitrite anion, *Tetrahedron Letters* 2006, 47, 1787
- M. THAMAE, T. NYOKONG, Cobalt(II) porphyrzinecatalysed reduction of nitrite, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 470, 126
- M.TROJANOWICZ, W.MATUSZEWSKI, B.SZOSTEK Simultaneous determination of nitrite and nitrate in water using flow-injection biamperometry, *Analytica Chimica Acta*, 1992, 261, 391
- M.H. POURNAGHI-AZAR, R. OJANI, Electrochemistry and Electrocatalytic Activity of polypyrrole/ferrocyanide films on a glassy carbon electrode, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2000, 4, 75
- M.I.H. HELALEH, T. KORENAGA, Ion chromatographic method for simultaneous determination of nitrate and nitrite in human saliva, *Journal of Chromatography B.*, 2000, 744, 433
- M.J. MOORCROFT, J. DAVIS, R.G. COMPTON, Detection and determination of nitrate and nitrite: a review, *Talanta*, 2001, 54, 785
- M.S. BA-SHAMMAKH. "Electropolymerization of pyrrole on mild steel for corrosion protection", Thes. Ph. D. King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dharan, Saudi Arabia, 2002
- OHNUKI Y., OHSAKA T., MATSUDA H., OYAMA N. Permselectivity of films, prepared by electrochemical oxidation of phenol and amino-aromatic compounds, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1983, 158, 55
- P. MIKUSKA, Z. VECERA, Simultaneous determination of nitrite and nitrate in water by chemiluminescent flow-injection analysis, *Analitica Chimica Acta*, 2003, 495, 225
- R. OJANI, J.B. RAOOF, A. AHMADY, S.R. HOSSEINI, High improved methanol oxidation onto carbon paste electrode modified by nickel particles dispersed into poly(2,5-dimethylamine) film, *Caspian Journal of Chemistry*, 2013, 2, 45
- R. OJANI, J.B. RAOOF, E. ZAREI, Electrocatalytic Reduction of Nitrite Using Ferricyanide; Application for Its Simple and Selective Determination, *Electrochimica Acta*, 2006, 52, 753
- R. OJANI, J.B. RAOOF, E. ZAREI, Poly(ortho-Toluidine) Modified Carbon Paste Electrode: A Sensor for Electrocatalytic Reduction of Nitrite Electroanalysis, 2008, 20, 379
- R. OJANI, J.B. RAOOF, P.S. AFAGH, Electrocatalytic Oxidation of some carbohydrates by poly(1-naphthylamine)/nickel modified electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 571, 1
- R. OJANI, J.B. RAOOF, S.R. HOSSEINI, Electrochemical oxidation of methanol on carbon paste electrode modified by nickel ions dispersed into poly(1,5-diaminonaphthalene) film, *Electrochimica Acta*, 2008, 53, 2402

- R. OJANI, J.B. RAOOF, V. RAHEMI, A simple and efficient electrochemical sensor for electrocatalytic reduction of nitrite, based on poly(4-aminoacetanilide), *Journal of Chinese Chemical Society*, 2011, 58, 247
- R. OJANI, M.A. RAHMANIFAR, P. NADERI, Electrocatalytic Reduction of Nitrite by Phosphotungstic Heteropolyanion. Application for Its Simple and Selective Determination, *Electroanalysis*, 2008, 20, 1092
- R. SINGH. Prospects of organic conducting polymer modified electrodes. *Enzymosensors, International Journal of Electrochemistry*, 2012, 502707
- SAZOU D. The dynamic behavior of the electrochemical polymerization of indole in acetonitrile – water mixtures, *Synthetic Metals*, 2002, 130, 45
- T. MCQUADE, A. PULLEN, T.M. SWAGER, Conjugated polymer based chemical sensors, *Chemical Reviews*, 2000, 100, 2537
- TKACH V.V., NECHYPORUK V.V., YAGODYNETS' P.I., MESLYUK YU. V., Mathematical model of the work of the mediated conducting polymer sensors with the use of the polymers of heterocyclic compounds, *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 2011, 77, 259
- TKACH, V. NECHYPORUK, P.YAGODYNETS', I. Rusnak., Los biosensores, basados en los polímeros conductores, y la descripción matemática de su desempeño, *Orbital Electronic Journal of Chemistry*, 2012, 4, 136
- V.M. NALWA. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, V.8, Conducting polymers, Wiley & Sons Ltd, 1997.
- V.TKACH, V. NECHYPORUK, P.YAGODYNETS', El estudio de estabilidad en el proceso del desempeño de los sensores y biosensores, basados en los polímeros conductores en medio fuertemente ácido, *Revista Colombiana de Ciencias Químico Farmacéuticas*, 2013, 42, 30
- V.TKACH, V. NECHYPORUK, P.YAGODYNETS', A descrição matemática do processo da detecção de duas substâncias com um grupo funcional comum pelos sensores e biosensores eletroquímicos, baseados nos polímeros condutores, *Revista Colombiana de Ciências Químico Farmacéuticas*, 2013, 42, 215
- V.TKACH, V. NECHYPORUK, P.YAGODYNETS', A investigação matemática do desempenho de biosensores eletroquímicos enzimáticos, baseados nos polímeros condutores, *Revista Colombiana de Ciências Químico Farmacéuticas*, 2012, 41, 203
- V.Y. TITOV, Y.M. PETRENKO, Proposed Mechanism of Nitrite-Induced Methemoglobinemia, *Biochemistry*, 2005, 70, 473
- VOLKOV A., TOURILLON G., LACAZE P. C., DUBOIS J.E., Electrochemical Polymerization of Aromatic Amines. IR, XPS and PMT study of thin film formation at Pt electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1980, 115, 279
- X. CAI, Z. ZHAO, Determination of trace nitrite by catalytic polarography in ferrous iron thiocyanate medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1988, 252, 361
- Z.H.WEN, T.F. KANG, Determination of nitrite using sensors based on nickel phthalocyanine polymer modified electrodes, *Talanta*, 2004, 62, 351