

УДК 544.653.2

**Ярослав КОВАЛИШИН¹, Іванна ТЕРЕНЯК¹, Михайло ГОНЧАР²,
Олександр РЕШЕТНЯК¹, Іван САЛДАН¹**

ОКИСНЕННЯ АЛЬДЕГІДІВ НА ПАН–ВНТ-ЕЛЕКТРОДІ ДЕКОРОВАНОМУ ДРІБНОДИСПЕРСНИМИ ЧАСТИНКАМИ ПЛАТИНИ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: kovalyshyn@yahoo.com

²Інститут біології клітини НАН України,
вул. Драгоманова 14-16, 79005 Львів, Україна

Досліджено електрохімічний процес окиснення ряду альдегідів і мурашиної кислоти за різних значень потенціалу робочого електрода покритого композитом пАН–мВНТ–Pt. Вихідні ВНТ модифікували шляхом обробки паранітрофенілдіазоній тетрафторборатом у присутності відновника і наступним відновленням паранітрофенільних груп до параамінофенільних. Композит поліаніліну з модифікованими ВНТ синтезували хімічним методом. Електрохімічне осадження дрібнодисперсної платини проводили за двоелектродною схемою на електроді, покритому шаром пАН–мВНТ. Для хроноамперометричних досліджень використано триелектродну схему з робочим графітовим електродом, покритим композитом пАН–мВНТ–Pt, допоміжним – платиновим, порівняння – насиченим хлорсрібним електродом. Дослідження проводили у 0,067 М водному розчині дигідрофосфату натрію та фосфатної кислоти з рН=3. Потенціали робочого електрода становили +0,5 В; +0,4 В; +0,3 В; +0,2 В; +0,1 В; 0,0 В; -0,1 В.

Порівняння чутливостей процесів окиснення альдегідів виявило, що альдегіди окиснюються зі співмірними швидкостями в області потенціалів від -0,1 В до +0,3 В. За вищих потенціалів швидкість окиснення ацетальдегіду та пропаналь різко зменшується. Чутливість відклику на пропаналь децю нижча, ніж у випадку ФА та АА. За вищих потенціалів +0,4 В та +0,5 В чутливість сенсора істотно знижується, хоча не відбувається ніяких електрохімічних процесів, які б могли перешкоджати процесу окиснення альдегідів. Варто зазначити про особливий характер окиснення МК – за потенціалів вищих +0,1 В чутливість відклику досліджуваного електрода на додані кількості субстрату досить мала. А зі зменшенням потенціалу від 0,0 В до -0,1 В чутливість відклику зростає.

Ключові слова: поліанілін, вуглецеві нанотрубки, хроноамперометрія, формальдегід, ацетальдегід, пропаналь, мурашина кислота.

Будь-яке хімічне перетворення супроводжується змінами кількостей речовин: зменшенням кількостей реагентів і нагромадженням продуктів. За величинами зміни концентрацій компонентів хімічної системи можна визначати її динамічні

властивості, механізм перебігу процесу, розраховувати кінетичні параметри реакції. Сенсор – це пристрій, який вибірково реагує на певні хімічні з'єднання (чи групу з'єднань) завдяки взаємодії визначуваного з'єднання з розпізнаваючим елементом чутливого шару і перетворює результат реакції в сигнал з допомогою трансдюсера. Очевидно, що сенсори мають високі шанси стати важливою і невід'ємною частиною нових мікроаналітичних систем, завдяки унікальним властивостям: мініатюрності, експресності аналізу, селективності. Серед можливих галузей застосування сенсорів варто виділити такі: клінічна діагностика, контроль на виробництві, охорона навколишнього середовища [1]. Важливою проблемою є виявлення альдегідів, які шкідливі для здоров'я людини, проте широко їх використовують для виробництва полімерів, барвників, фармацевтичних препаратів та ін.

Поліанілін (пАн) і його похідні (поліаміноарени) вважають одними з найбільш перспективних спряжених полімерів внаслідок високої стабільності, досить низької собівартості та різноманітності електронних та оптичних властивостей. Тому саме ці електропровідні полімери становлять великий інтерес для отримання функціональних композитів [2]. Інтерес до застосування пАн в сенсорах зумовлений передусім тим, що він є ефективним медіатором перенесення електрона в окисно-відновних хімічних і ферментативних реакціях. Добрі адсорбційні властивості пАн, електропровідність і досить висока швидкість перенесення заряду забезпечують підвищення чутливості сенсорів. З часу відкриття вуглецевих нанотрубок (ВНТ), вони стали об'єктом інтенсивного дослідження завдяки особливим структурним, електронним, механічним, оптичним і потенційним прикладним можливостям у нанотехнологіях. Висока провідність, велика питома поверхня, придатність до модифікації бічних стінок та біосумісність робить їх ідеальними матеріалами у конструюванні електрохімічних сенсорів [3]. Дрібнодисперсні частинки Pt володіють унікальними електрокаталітичними властивостями [4], тому в сенсоріці їх часто використовують у композитних матеріалах, де вони сприяють пониженьню межі виявлення та підвищенню чутливості визначення субстратів.

Мета нашої праці – дослідити електрохімічний процес окиснення ряду альдегідів і мурашиної кислоти за різних значень потенціалу робочого електрода покритого композитом пАн–мВНТ–Pt.

Для досліджень використовували анілін (Ан) $C_6H_5NH_2$ (х.ч.) виробництва “Aldrich”. Вуглецеві нанотрубки – багатостінні, зовнішній діаметр 10–40 нм, питома поверхня 200–400 m^2/g виробництва ООО “ТМ Спецмаш” м. Київ. ВНТ синтезовано методом хімічного осадження з парової фази на поверхні каталізатора в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України.

Вихідні ВНТ модифікували, обробляючи паранітрофенілдіазоній тетрафторборатом у присутності відновника (гіпофосфіту натрію) і наступним відновленням паранітрофенільних груп до параамінофенільних (кип'ятіння протягом 4 год в 35 % HCl, додаючи металічний цинк). Отримані модифіковані ВНТ (мВНТ) використано для синтезу композита поліаніліну з вуглецевими нанотрубками, який виконували хімічним методом. Композити пАн з модифікованими ВНТ мають ліпші електрохімічні властивості (електрохімічна ємність, провідність) порівняно з композитами, в яких використовують немодифіковані ВНТ [5, 6]. Початково готували суміш Ан з мВНТ (вміст ВНТ становив 20 % від загальної маси вихідної суміші Ан з мВНТ) у розчині HCl. Синтез проводили з розчину, що містив 1,95 М аніліну, 2,93 М хлоридної кислоти та відповідну кількість мВНТ. Вихідну суміш

піддавали ультразвуковій обробці протягом 3 хвилин, після чого додавали 1,25-кратний (щодо кількості аніліну) надлишок пероксодисульфату натрію. Отриманий композит відфільтровували, промивали дистильованою водою та висушували. Такий композит має добрі електрохімічні властивості та розвинену поверхню [6].

На графітовий електрод наносили 1 мг композита пАн-мВНТ. Далі на поверхню крапували 10 мкл ацетону, 10 мкл розчину 1 % нітроцелюлози в ацетоні та знову додавали 10 мкл ацетону, після чого сушили на повітрі.

Електрохімічне осадження дрібнодисперсної платини проводили за двоелектродною схемою на електроді, покритому шаром пАн-мВНТ, допоміжним електродом слугувала Pt пластинка. На електрод крапували 20 мкл розчину, що містив 2 мас. % H_2PtCl_6 та 0,1 % $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Розчин такого складу використовується при осадженні платинової черні з розмірами частинок 20–40 мкм, при цьому на два електроди подається напруга 4 В і періодично поляризація електродів по чергово змінюється [7]. Ми виконували осадження металевої платини за допомогою методу циклічної вольтамперометрії, скануючи потенціал у межах від $-2,50$ В до $+1,00$ В. Таким чином зменшувався час перебігу побічних процесів виділення водню при катодній поляризації електрода та кисню – при анодній і усувалась небезпека руйнування композитного покриття під дією великої кількості газоподібних продуктів. Швидкість розгортки потенціалу була рівна 50 мВ/с. Перед використанням електрод, покритий композитом пАн-мВНТ-Pt, промивали дистильованою водою.

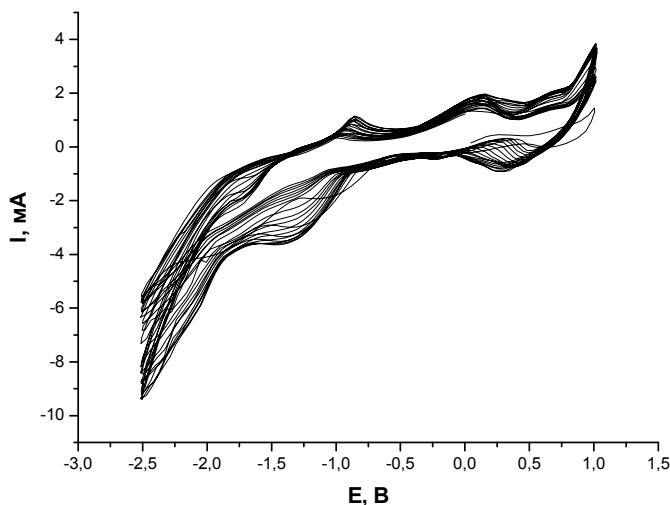


Рис. 1. ЦВА графітового електрода покритого композитом пАн-мВНТ у водному розчині, що містив 2 мас. % H_2PtCl_6 та 0,1 мас. % $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Fig. 1. CVA of a graphite electrode coated with a composite of pAn-mCNT in an aqueous solution containing 2 wt. % H_2PtCl_6 and 0.1 wt. % $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

На одержаній ЦВА-кривій спостерігаємо ряд піків, які відповідають процесам окиснення та відновлення.

Процеси, які відбуваються в області потенціалів $-0,3$ В – $+1,0$ В, відповідають редокс-перетворенням поліаніліну. За нижчих потенціалів, а саме за потенціалів близько $-0,8$ В та $-1,3$ В, які, очевидно, відповідають процесам виділення Рb та Рt, спостерігаються піки відновлення.

За потенціалів нижчих $-1,6$ В спостерігається різке зростання катодних струмів. В цій області потенціалів відбувається виділення газоподібного водню. У повторних скануваннях потенціалу струми виділення водню поступово зростають. Це можна пояснити тим, що в ході процесу збільшується кількість осадженої Рt, тобто зростає ефективна площа поверхні, на якій виділяється водень.

Хроноамперометричні дослідження проводили у $1/15$ М водному розчині дигідрофосфату натрію, в який прикrapували фосфатну кислоту до досягнення рН=3. Об'єм розчину становив 25 мл. Для досліджень використано триелектродну схему з робочим графітовим електродом, покритим композитом пАН-мВНТ-Рt, допоміжним – платиновим, порівняння – насиченим хлорсрібним електродом. Вибрали потенціали $+0,5$ В; $+0,4$ В; $+0,3$ В; $+0,2$ В; $+0,1$ В; $0,0$ В; $-0,1$ В [8]. Чутливість відклику визначали як тангенс кута нахилу лінійної ділянки залежності струму відклику від концентрації субстрату.

Приклад результатів хроноамперометричних досліджень відклику величини струму окиснення на додані кількості формальдегіду (ФА) за потенціалу $+0,2$ В зображено на рис. 2.

У дослідженому діапазоні потенціалів відбувається окиснення формальдегіду. Зі зміною потенціалів від $-0,1$ В до $+0,5$ В чутливість відклику спочатку дещо зростає, а далі поступово зменшується. Найбільші чутливості та струми окиснення формальдегіду спостерігаються в області потенціалів від $-0,1$ В до $+0,2$ В. Лінійний діапазон кривої відклику (залежності струму окиснення від концентрації субстрату) найширший у діапазоні потенціалів від $+0,1$ В до $+0,5$ В (див. табл.). Тобто, оптимальним для роботи відповідного хемосенсора є діапазон потенціалів від $+0,1$ В до $+0,2$ В.

Залежність чутливості від потенціалу робочого електрода для процесу окиснення ФА зображено на рис. 3.

Проведено аналогічні хроноамперометричні дослідження залежності сили струму окиснення від доданих кількостей ацетальдегіду (АА), пропаналю (ПА) та мурашиної кислоти (МК).

Залежність чутливості процесу окиснення АА від потенціалу робочого електрода показано на рис. 4.

Процес окиснення ацетальдегіду відбувається в діапазоні потенціалів від $-0,1$ В до $+0,3$ В. При потенціалах $+0,5$ В та $+0,4$ В процес окиснення не відбувається. Зі зміною потенціалу від $-0,1$ В до $+0,5$ В чутливість відклику спочатку дещо зростає, а далі поступово зменшується до нуля. Найбільші чутливості і струми окиснення ацетальдегіду простежуються в області потенціалів від $0,0$ В до $+0,3$ В. Лінійний діапазон залежності струму окиснення від концентрації субстрату (див. табл.) для ацетальдегіду є вузьким, і слабо змінюється в діапазоні потенціалів від $-0,1$ В до $+0,3$ В. Тобто, оптимальним для роботи відповідного хемосенсора є діапазон потенціалів від $0,0$ В до $+0,3$ В.

Залежність чутливості від потенціалу робочого електрода для процесу окиснення ПА зображено на рис. 5.

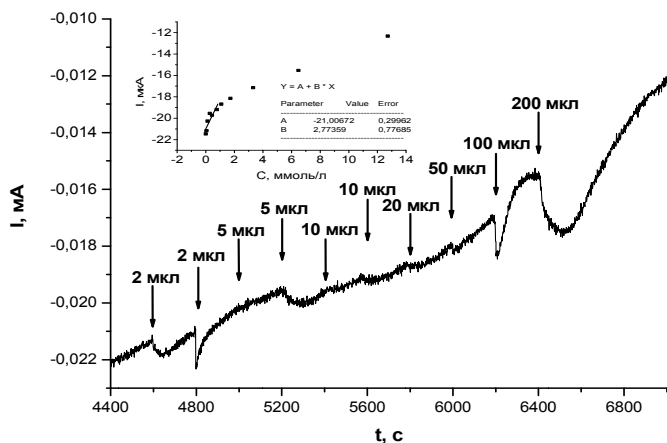


Рис. 2. Хроноамперометричний відклик графітового електрода, покритого композитом пАн-мВНТ-Рт на додані кількості формальдегіду (цифри над стрілками позначено об'єм в мкл доданого 0,8 М розчину ФА) у кислому розчині (pH=3). Потенціал робочого електрода +0,2 В щодо насиченого хлорсрібного. На вставці подано залежність струму окиснення від концентрації ФА.

Fig. 2. Chronoamperometric response of the graphite electrode coated with pAn-mCNT-Pt composite with added amounts of formaldehyde (figures above the arrows indicate the volume in μl of 0.8 M solution of FA) in acid solution (pH = 3). Potential of the working electrode + 0.2 V relative to saturated chlorine silver. The insert shows the dependence of oxidation current on the concentration of FA.

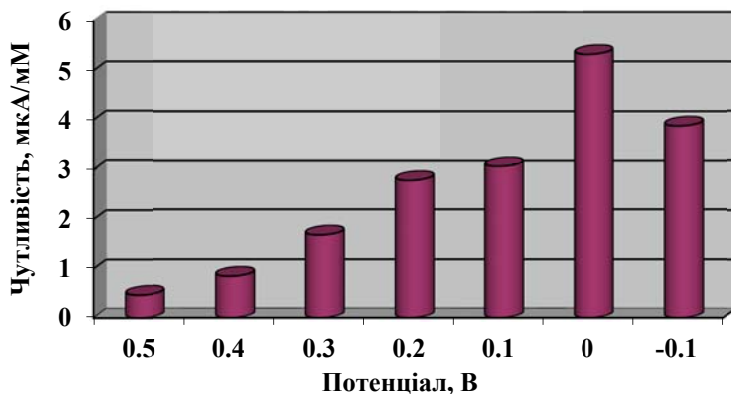


Рис. 3. Чутливість графітового електрода, покритого композитом пАн-мВНТ-Рт на додані кількості ФА за різних потенціалів робочого електрода.

Fig. 3. Sensitivity of graphite electrode coated with composite pAn-mCNT-Pt on added quantities of formaldehyde at different potentials of the working electrode.

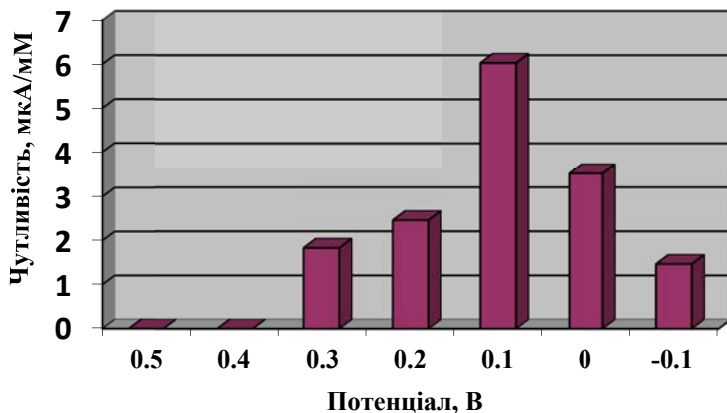


Рис. 4. Чутливість графітового електрода, покритого композитом пАн-мВНТ-Рт на додані кількості АА за різних потенціалів робочого електрода.

Fig. 4. Sensitivity of graphite electrode coated with composite pAn-mCNT-Pt on added quantities of acetaldehyde at different potentials of the working electrode.

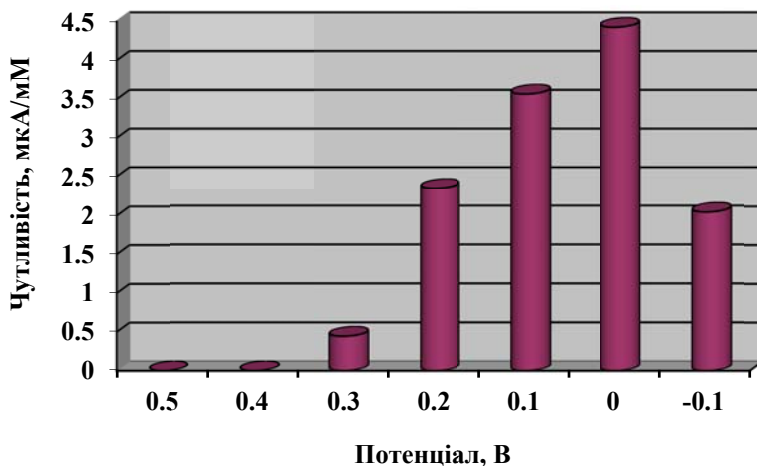


Рис. 5. Чутливість графітового електрода, покритого композитом пАн-мВНТ-Рт на додані кількості ПА за різних потенціалів робочого електрода.

Fig. 5. Sensitivity of graphite electrode coated with composite pAn-mCNT-Pt on added quantities of propionaldehyde at different potentials of the working electrode.

Процес окиснення пропаналю спостерігається в діапазоні потенціалів від $-0,1$ В до $+0,3$ В. При потенціалах $+0,5$ В та $+0,4$ В окиснення не відбувається. Найбільші чутливості і струми окиснення пропаналю простежуються в області потенціалів

від $-0,1$ В до $+0,2$ В. Лінійний діапазон залежності струму окиснення від концентрації субстрату найширший при потенціалах $-0,1$ В, $+0,2$ В та $+0,3$ В. Тобто, оптимальним для роботи відповідного хемосенсора є діапазон потенціалів від $-0,1$ В до $+0,2$ В.

Мурашину кислоту можна розглядати як похідне формальдегіду і вона виявляє властивості альдегідів. Крім того, вона є проміжним продуктом окиснення формальдегіду. Тому також досліджували відклик сконструйованого електрода на додані кількості МК. Залежність чутливості процесу окиснення МК від потенціалу робочого електрода зображено на рис. 6.

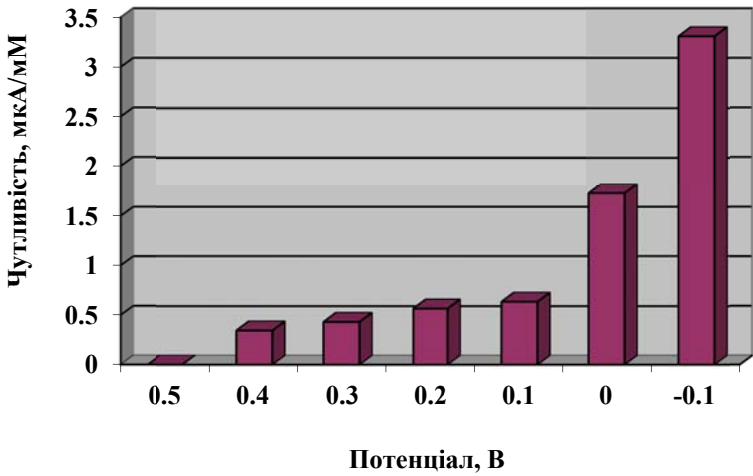


Рис. 6. Чутливість графітового електрода, покритого композитом пАн-мВНТ-Рt на додані кількості МК при різних потенціалах робочого електрода.

Fig. 6. Sensitivity of graphite electrode coated with composite pAn-mCNT-Pt on added quantities of formic acid at different potentials of the working electrode.

Таблиця

Лінійний діапазон відклику на додані кількості субстратів

Table

Linear range response on added amounts of substrates

Потенціал, В	Лінійний діапазон, М			
	ФА	АА	ПА	МК
+0,5	0,0 – 0,0064	–	–	–
+0,4	0,0 – 0,0034	–	–	0,0 – 0,0032
+0,3	0,00011 – 0,0032	0,0 – 0,0002	0,0001 – 0,0021	0,0 – 0,0033
+0,2	0,0 – 0,0011	0,0 – 0,0004	0,0005 – 0,0017	0,0 – 0,0012
+0,1	0,0 – 0,0036	0,0 – 0,0004	0,0 – 0,0008	0,0 – 0,0065
0,0	0,0 – 0,0004	0,0 – 0,0002	0,0 – 0,0005	0,0 – 0,0019
-0,1	0,0 – 0,0008	0,0 – 0,0003	0,0 – 0,0012	0,0 – 0,0013

Процес окиснення мурашиної кислоти відбувається в доволі широкому діапазоні потенціалів від $-0,1$ В до $+0,4$ В. Зі зміною потенціалів від $-0,1$ В до $+0,5$ В чутливість відклику поступово зменшується до нуля. Найбільші чутливості і струми окиснення мурашиної кислоти спостерігаються при потенціалах $-0,1$ В та $0,0$ В. При потенціалах вище $+0,1$ В чутливість відклику досить мала. Лінійний діапазон кривої відклику найширший в області потенціалів від $+0,1$ В до $+0,4$ В. Тобто, оптимальним для роботи відповідного хемосенсора є діапазон потенціалів від $-0,1$ В до $0,0$ В.

Порівняння чутливостей процесів окиснення альдегідів виявляє, що альдегіди окиснюються зі сумірними швидкостями в області потенціалів від $-0,1$ В до $+0,3$ В. За вищих потенціалів швидкість окиснення ацетальдегіду та пропаналю різко зменшується.

Цей факт можна використати для роздільного виявлення формальдегіду й ацетальдегіду або формальдегіду та пропаналю. Наприклад, при роботі в області потенціалів нижчих $+0,3$ В хемосенсор на базі синтезованого композиту даватиме сумарний відклик на ФА та АА, а при потенціалах вище $+0,3$ В лише на ФА. Чутливість відклику на пропаналь дещо нижча, ніж у випадку ФА та АА. Цей факт можна пояснити тим, що зі збільшенням розмірів молекул альдегідів зменшуватиметься їхня швидкість дифузії до поверхні електрода. У підсумку процес окиснення відбувається повільніше.

Згідно з літературними даними, в області потенціалів від $+0,3$ В до $0,0$ В відбувається перехід емеральдинової форми пАН в лейкоемеральдин і навпаки [2], тому можна припустити, що висока ефективність окиснення альдегідів у цьому діапазоні потенціалів буде зумовлена участю пАН як медіатора у процесі окиснення альдегіду.

При вищих потенціалах $+0,4$ В та $+0,5$ В чутливість сенсора знижується, хоча не відбувається ніяких електрохімічних процесів, які б могли перешкоджати процесу окиснення альдегідів. Очевидно, що це пов'язано з неможливістю перебігу редокс процесів пАН у цьому діапазоні потенціалів. При потенціалах нижчих 0 В зменшується чутливість відклику. Це можна пояснити відсутністю редокс процесів пАН і переходом його в непровідну лейкоемеральдинову форму та малою швидкістю окиснення альдегідів внаслідок низького потенціалу електрода.

Варто зазначити про особливий характер окиснення мурашиної кислоти. Оскільки при потенціалах вищих $+0,1$ В чутливість відклику досліджуваного електрода на додані кількості субстрату досить мала. А зі зменшенням потенціалу від $0,0$ В до $-0,1$ В чутливість відклику збільшується.

Така легкість окиснення МК може бути пов'язана з можливістю взаємодії кислоти та поліаніліну. ПАН у формі емеральдинової основи здатний взаємодіяти з кислотами, утворюючи сіль емеральдину, переходячи в провідний стан. Аніон кислоти у цьому випадку є йоном-допантом, який утворює йонні зв'язки з полімером. Перебіг такого процесу можливо полегшує процеси електронного перенесення між молекулами МК та електродною поверхнею, що відображається у великій швидкості окиснення субстрату за низьких значень потенціалу.

Наведені у цій статті результати досліджень отримали за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема ХФ56-Ф "Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями", № держреєстрації: 0117U001235).

ЛІТЕРАТУРА

1. Chemical and biological sensors / B. Eggins. Moscow. 2005. 366 p. (in Russian).
2. *Yatsyshyn M. M., Kovalchuk E. P.* Polyaniline: Chemical synthesis, mechanism of synthesis, structure and properties, doping // *Pratsi NTSh*. 2008. Vol. 21. P. 87–102 (in Ukrainian).
3. *Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M.* Chemistry of Carbon Nanotubes // *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106. P. 1105–1136 (<https://doi.org/10.1021/cr050569o>).
4. *Ciric-Marjanovic G.* Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals // *Synthetic Metals*. 2015. P. 31–56 (<http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.synthmet.2013.02.028>).
5. *Koval'chuk E. P., Tomilov A. P., Krupak A. I. and Kovalyshyn Ya. S.* Synthesis and Electrochemical Properties of Composites Based on Carbon Nanotubes and Polyaniline // *Russ. J. Electrochem.* 2011. Vol. 47, No. 10. P. 1125–1128. (DOI: 10.1134/S10231935111 00077).
6. *Kovalyshyn Y., Konovska M., Krupak A., Milanese C., Saldan I. and Reshetnyak O.* Surface Modification of MWCNT and their Reaction with Aniline by Oxidative Condensation // *Res. & Rev.: J. Chem.* 2016. Vol. 5, Is. 3. P. 75–83.
7. Manual on inorganic synthesis / Brauer G., Glemzer O., Grube G.-L. at all. Moscow. 1985. Vol. 5. 360 p. (in Russian).
8. *Kovalyshyn Ya., Konov's'ka M., Kostiv V.* Composite based on polyaniline, carbon nanotubes and platinum as sensitive material of sensors for the formaldehyde determination // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Iss. 59 (2). P. 506–511 (in Ukrainian). (<http://dx.doi.org/10.30970/vch.5902.506>).

SUMMARY

**Yaroslav KOVALYSHYN¹, Ivanna TEREANYAK¹, Mykhailo GONCHAR²,
Oleksandr RESHETNYAK¹, Ivan SALDAN¹**

ALDEHYDES OXIDATION ON PAN-CNT-ELECTRODE DECORATED WITH EXTRAFINE PLATINUM PARTICLES

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: kovalyshyn@yahoo.com*

²*Institute of Cell Biology NAS of Ukraine,
Drahomanova Str., 14-16, 79005 Lviv, Ukraine*

The purpose of this work is to investigate the electrochemical process of oxidation of a number of aldehydes and formic acid on a working electrode coated with pAn-mCNT-Pt composite at various values of potentials. Initial CNT were modified by treatment with paranitrophenyldiazonium tetrafluoroborate in presence of a reducing agent and subsequent reduction of paranitrophenyl groups to paraaminophenyl groups. Polyaniline and modified BNT composite was synthesized by chemical method. Electrochemical deposition of extrafine platinum particles was carried out according to a two-electrode scheme on an electrode coated with a layer of pAn-mCNT. For chronoamperometric studies, a three-electrode scheme with a working graphite electrode coated with pAn-mCNT-Pt, an auxiliary platinum electrode and saturated chlorine silver as reference electrode was used. The studies were carried out in a 1/15 M aqueous dibasic sodium phosphate solution, which was added to phosphoric acid to reach pH = 3. Potentials of the working electrode were equal to +0.5 V; +0.4 V; +0.3 V; +0.2 V; +0.1 V; 0.0 V; -0.1 V.

Comparison of sensitivities of aldehydes oxidation processes reveals that aldehydes are oxidized at comparable speeds in the potential region from -0.1 V to +0.3 V. At higher potentials the oxidation rate of acetaldehyde and propanal decreases sharply.

This fact can be used for the separate detection of formaldehyde (FA) and acetaldehyde (AA) or formaldehyde (FA) and propanal (PA). For example, in the field of potentials lower than +0.3 V, a

chemosensor, on the base of the synthesized composite, will give a total response on FA and AA, at potentials higher than + 0.3 V – only on FA. The sensitivity of the response to propanal is slightly lower than in the case of FA and AA.

At potentials higher of +0.4 V, sensitivity of the sensor is significantly reduced, although no electrochemical processes that could interfere with aldehydes oxidation.

It should be noted special nature of oxidation formic acid. At potentials higher than + 0.1 V, sensitivity of the test electrode to added amounts of substrate is rather small. And when the potential is reduced to 0.0 V to - 0.1 V, the sensitivity increases.

Keywords: polyaniline, carbon nanotubes, chronoamperometry, formaldehyde, acetaldehyde, propanal, formic acid.

Стаття надійшла: 25.06.2019.
Після доопрацювання: 21.07.2019.
Прийнята до друку: 28.08.2019.