

Спектральные оптические свойства керамических нанопористых мембран на основе анодного оксида алюминия и покрытия из серебра в парах аммиака

© М.Ю. Васильков^{1,2}✉, И.Н. Михайлов^{1,2}, Ю.В. Никулин^{1,3}, С.С. Волчков², Д.А. Зимняков², Н.М. Ушаков^{1,3}

¹ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Саратовский филиал, 410019 Саратов, Россия

² Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., 410008 Саратов, Россия

³ Национальный исследовательский университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

✉ e-mail: vasilk.mikhail@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.04.2021 г.

В окончательной редакции 22.06.2021 г.

Принята к публикации 08.11.2021 г.

Экспериментально исследованы спектральные оптические свойства синтезированных керамических нанопористых мембран на основе анодного оксида алюминия и покрытия из серебра в насыщенном газовом потоке аммиака. На основе измеренных спектров пропускания и выявленной интерференционной части спектров в диапазоне длин волн от 550 до 900 нм получены временные и спектральные зависимости эффективной оптической толщины и её изменений в неравновесных условиях за счет адсорбции молекул аммиака на поверхности серебряной плёнки. По обнаруженным и измеренным сдвигам интерференционных максимумов до 14 нм в спектрах пропускания мембраны в газовом потоке аммиака показана возможность построения оптических селективных сенсоров интерференционного типа с временем отклика 10–15 мин.

Ключевые слова: пористый анодный оксид алюминия, мембрана, плёнка серебра, интерференция света, аммиак, эффективная оптическая толщина, сдвиг интерференционных максимумов.

DOI: 10.21883/OS.2022.02.52000.2244-21

Введение

Пористый анодный оксид алюминия (ПАОА), полученный простым методом электрохимического анодирования и характеризующийся большой площадью удельной поверхности, высокой упорядоченностью и возможностью контроля параметров структур, привлекает значительное внимание в последние десятилетия [1]. Пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) широко исследованы для создания на их основе оптических сенсоров на явлениях флуоресценции, поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света (SERS) и поверхностного плазмонного резонанса (SPR), а также с помощью отражательной интерферометрической спектроскопии (RiFS) [2,3]. Метод отражательной интерферометрической спектроскопии основан на отражении белого света от двух границ пористых структур, что приводит к усилению отраженного светового сигнала на длинах волн, соответствующих оптическим модам резонатора Фабри–Перо (FP), образованного системой тонкая пленка — окружающая среда (эффект Фабри–Перо) [4]. Адсорбция молекулярных частиц на поверхности поры вызывает изменение показателя преломления в структуре и сдвиг длины волны интерферометрических полос, которые можно обнаружить и количественно оценить [5]. Существенные преимуще-

ства нанопористой платформы АОА по сравнению с плоскими полимерными пленками, ранее применяемыми для метода RiFS, заключаются в обеспечении уникальной трехмерной морфологии структур пор, позволяющей проводить её модификацию различными материалами и создавать селективные высокочувствительные активные поверхности для биомолекулярных и газовых сенсорных применений [6]. Первые работы по использованию метода RiFS с использованием ПАОА были посвящены чувствительному биомолекулярному обнаружению примесей в водных растворах [7,8], но его применение для обнаружения молекул газа или пара было реализовано только в последнее десятилетие [9,10]. Предполагается, что смещение интерференционных полос при взаимодействии с молекулами газа вызвано двумя явлениями: адсорбцией газа на пористой поверхности и заполнением пор за счет капиллярной конденсации [11]. Оба эти эффекта потенциально могут применяться для обнаружения газа или пара в зависимости от физических и химических свойств детектируемых молекул. Однако большинство газов не конденсируется внутри пор. Для обнаружения этих газов необходимо добиться их связывания с поверхностью ПАОА. Сильная адсорбция молекул газа на границе раздела ПАОА/воздух способна изменить оптические свойства пористого слоя и вызвать сдвиг интерференционного сигнала. Для достижения

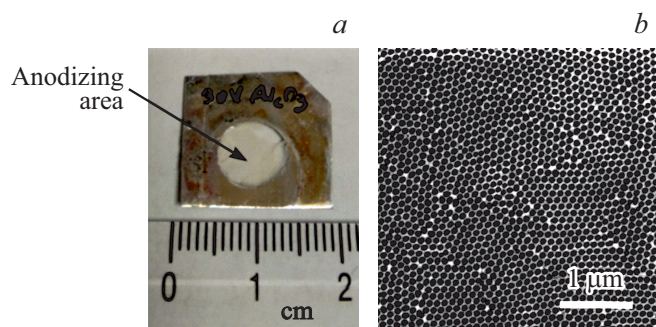


Рис. 1. Внешний вид (а) и СЭМ-микрофотография поверхности мембраны ПАОА (b), полученной анодированием в 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при температуре 2–4°C и напряжении 30 В.

этого условия необходимо сенсibilизировать поверхность пор ПАОА тонкими металлическими пленками, которые обладают хорошим сродством к адсорбции определенных молекул газа и не оказывают значительного влияния на оптические свойства исходной структуры. Для демонстрации этой концепции в работе [9] были нанесены две различные металлические пленки (Au и Pt) на ПАОА и показано обнаружение с их помощью водорода (H_2) и сероводорода (H_2S). В подтверждение этой концепции необходимо выбрать пару металл-газ с высоким сродством к адсорбции молекул газа на поверхности металла. При этом в работе изучались интерференционные свойства мембран ПАОА в равновесном установившемся режиме адсорбции газов. Интерес также представляет изучение неравновесных интерференционных свойств мембраны ПАОА с разным сочетанием пары металлическая пленка-газ. Одной из таких пар, на наш взгляд, могут служить тонкая пленка серебра и аммиак. Следует отметить, что работ по исследованию сенсорных устройств к аммиаку, построенных на различных физических (оптических) принципах, опубликовано незначительное количество. Известна работа [12], в которой исследовались сенсорные устройства, изготовленные из гибридных композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MW-CNT-PhCOOH}$ с различным содержанием железной окалина при низкой температуре, а также некоторые другие [13,14].

Целью данной работы является экспериментальное исследование зависимости интерференционных свойств мембраны ПАОА, покрытой тонкой пленкой серебра, от времени нахождения в динамическом газовом потоке аммиака.

Материалы и методы

Исходным материалом для получения композита ПАОА + Ag являлась алюминиевая фольга (99.9%) толщиной $\sim 100 \mu\text{m}$. Для подготовки и структурирования поверхности субстрата с целью формирования упорядоченной системы пористых каналов проводилось первичное анодное окисление алюминия. Процесс осуществлялся в 0.3 М растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в электрохимической

ячейке из инертного материала при температуре 2–4°C в двухэлектродном режиме. Рабочий образец из алюминия подключался к положительному полюсу источника тока (аноду), стальной перфорированный электрод равной площади — к отрицательному полюсу (катоде). На электроды, расстояние между которыми составляло 10–15 мм, подавалось постоянное напряжение в диапазоне $(30 \pm 1) \text{V}$ и выдерживалось в течение 15–20 ч. Полученный после первичного анодирования тонкий слой Al_2O_3 на поверхности металла имел неупорядоченную пористую структуру („жертвенный слой“) и подвергался удалению с помощью химического травления при 85–90°C в водном растворе CrO_3 (puriss.) и H_3PO_4 (80%) с концентрацией компонентов 20 г/л и 35 мл/л соответственно.

Подготовленный после химического травления металл подвергался второму анодированию в течение 1 h в условиях, аналогичных первичному анодному окислению, в результате чего была сформирована упорядоченная пористая структура Al_2O_3 на поверхности Al. Для придания образцу ПАОА оптической прозрачности металлический подслои при комнатной температуре растворялся в смеси, содержащей 45 мл/л HCl (38%) с добавкой 67.5 г/л CuCl_2 . В результате были получены тонкие мембраны ПАОА (рис. 1, а), одна сторона которых имела „открытую“ пористую структуру (рис. 1, б), а другая была покрыта сплошным слоем Al_2O_3 . Для формирования матрицы полых каналов сплошной оксидный слой растворялся в 5% растворе H_3PO_4 (80%). Толщина мембраны ПАОА, найденная методом профилометрии, не превышала $4.0 \mu\text{m}$. Средний внутренний диаметр нанопор Al_2O_3 составлял $(40.4 \pm 3.6) \text{nm}$ с плотностью упаковки структур $1.8 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$.

Для нанесения серебра применялся метод магнетронного распыления на постоянном токе при следующих рабочих параметрах: $U = 364 \text{V}$, $I = 100 \text{mA}$, $L = 60 \text{mm}$, $P_{\text{база}} \sim 4 \cdot 10^{-6} \text{Тorr}$, $P_{\text{Ag}} \sim 10^{-3} \text{Тorr}$, скорость осаждения $\text{Ag} \sim 20 \text{nm/min}$. Оптимальные время распыления и толщина серебряного слоя, найденные в ходе предварительных экспериментов, составили 10 s и 3.6 nm соответственно.

Газочувствительные свойства ПАОА + Ag были изучены на измерительной установке, состоящей из камеры с образцом, газосмесительной и оптической части. Схема оптической части измерительной установки показана на рис. 2. Камера для образца была изготовлена из инертного материала (тефлон) и представляла собой герметичную емкость объемом $\sim 500 \text{ml}$, в стенках которой перпендикулярно друг другу располагались попарно 4 отверстия для подачи и отвода газа и прохождения излучения. В камере находился держатель для образцов (куветодержатель CUV-UV, Ocean Optics), в который ортогонально излучению помещался плоский образец ПАОА + Ag, и вдоль поверхности образца задавался газовый поток. Для обеспечения газового потока использовался электрический газовый компрессор Omron NE-C28, который постоянным потоком лабораторного

воздуха через тройной кран подключался к скоростному барботеру Рихтера, заполненному насыщенным водным раствором аммиака (20°C). Регулирование скорости подачи газовой смеси (воздух с насыщенными парами аммиака) проводилось с помощью тройного крана, один выход которого был соединен с барботером Рихтера, а другой выходил в атмосферу. Подбирая определенную степень открывания выхода на атмосферу, добивались барботирования воздуха через склянку Рихтера с частотой $\sim 100 \text{ min}^{-1}$, что соответствовало скорости поступления газо-воздушной смеси в измерительную камеру с образцом $\sim 170 \text{ ml/min}$. Концентрация паров аммиака $c(\text{NH}_3)$ в подаваемой газо-воздушной смеси составляла $\sim 440 \text{ kppm}$, $p(\text{NH}_3) = 335.5 \text{ mm Hg}$ (20°C, 101.3 kPa, 25% водный раствор NH_3).

Спектральные интерференционные измерения оптически прозрачной мембраны ПАОА+Ag были выполнены на спектрометре Ocean Optics QE65000B с галоген-деутериевой лампой DH-2000-BAL (Ocean Optics) под управляющей программой spectrasuite при времени интегрирования 100 ms. Скорость спектральной развертки составляла 7.5 nm/ms. Метод интерференционной спектроскопии основан на взаимодействии света с оптическими структурами, при котором отраженный или проходящий свет усиливается на определенных длинах волн, создавая характерные интерферометрические спектры за счет эффекта Фабри-Перо. В ПАОА+Ag эффект Фабри-Перо можно описать уравнением

$$EOT = 2n_{\text{eff}}L \cos \theta = m\lambda, \quad (1)$$

где EOT — эффективная оптическая толщина мембраны ПАОА+Ag, n_{eff} — эффективный показатель преломления, L — физическая толщина мембраны, m — порядок интерференционных полос, λ — длина волны света, θ —

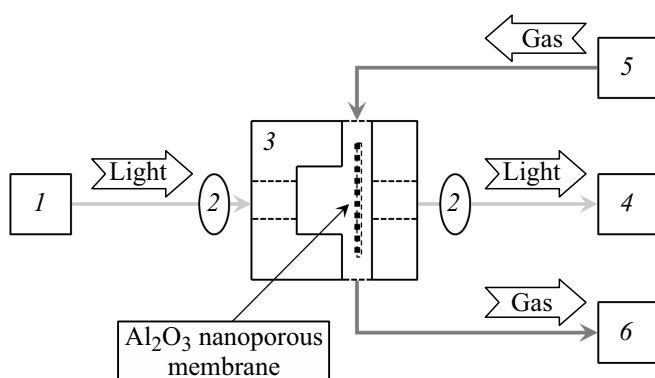


Рис. 2. Схема измерительного стенда для изучения оптических характеристик ПАОА+Ag при воздействии газовой смеси с насыщенными парами аммиака: 1 — источник излучения (lamp), 2 — коллиматор (collimator), 3 — рабочая камера с образцом ПАОА+Ag (samples chamber), 4 — спектрометр (spectrometer), 5 — газосмесительная часть (gas mixing part), 6 — выход в атмосферу (in air). Свет падает нормально на образец в камере.

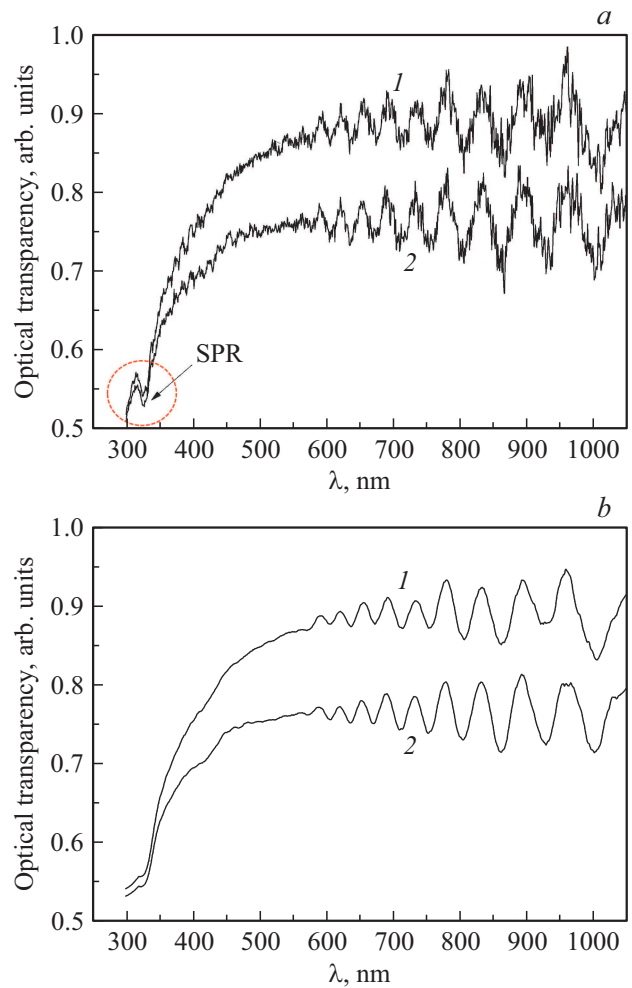


Рис. 3. Спектры прозрачности (пропускания) ПАОА+Ag, измеренные на воздухе и в камере перед напуском газа (a) и те же спектры после обработки (b): измерение на воздухе (1), измерение в камере в момент напуска газа (2).

угол падения света. Для нормального падения света в нашем случае $\cos \theta = 1$.

Выражение (1) можно использовать для количественной оценки изменений в оптических свойствах мембраны, используя изменения эффективной оптической толщины ($DEOT$) в качестве параметра измерения [15]. Величина $DEOT$ зависит от изменения толщины мембраны за счёт адсорбции молекулярной плёнки на её поверхности и зависимости эффективного показателя преломления мембраны от длины волны падающего света за счёт его дисперсии:

$$DEOT(t, \lambda) = 2 \cos \theta (\Delta d(t)n(\lambda) + d(t)\Delta n(\lambda)). \quad (2)$$

Если предположить, что $\Delta d(t)n(\lambda) \ll d(t)\Delta n(\lambda)$, то изменения эффективной оптической толщины $DEOT$ будут в основном определяться эффективным показателем преломления структуры ПАОА+Ag+молекулярная плёнка адсорбированного газа.

В качестве характеристики обнаружения аммиака на поверхности мембраны ПАОА+Ag оценивалась $DEOT$

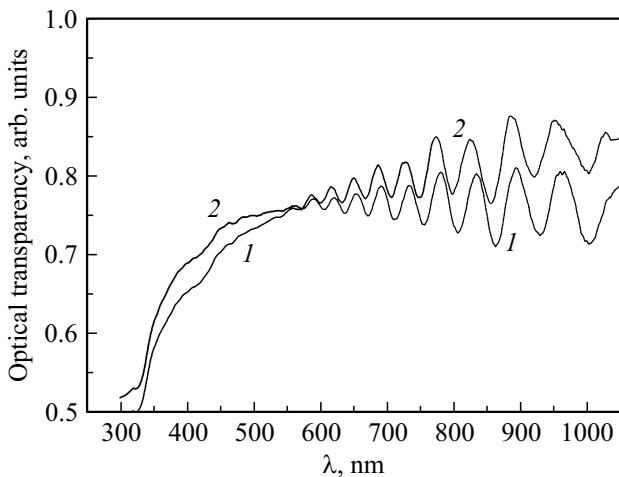


Рис. 4. Спектры прозрачности (пропускания) ПАОА–Ag для разных значений времени напуска газа в измерительную камеру: измерение в камере спустя 2 min (1), 30 min (2).

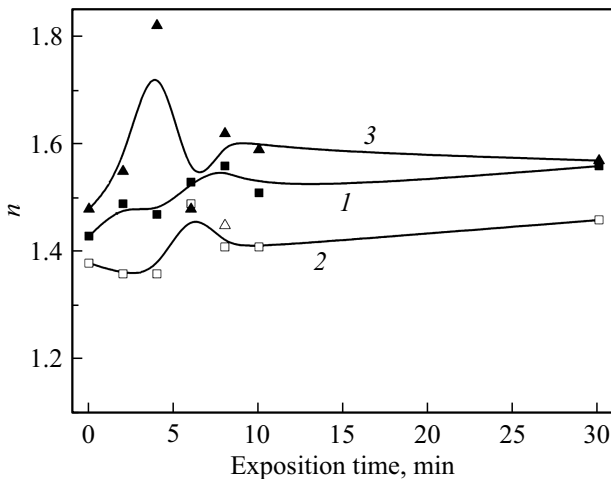


Рис. 5. Зависимости эффективного показателя преломления мембраны ПАОА + Ag от времени напуска газа в измерительную камеру на длинах волн 650 (1), 750 (2), 850 nm (3).

в определенный момент времени и на выбранных длинах волн: 650, 750, 850 nm. Общее время экспозиции образцов мембраны ПАОА+Ag в газовом потоке аммиака составляло 30 min. При дискретной временной выборке 0, 2, 4, 6, 8, 10, 30 min проводилось измерение интерферометрических спектров пропускания оптически прозрачной мембраны ПАОА + Ag. При этом время измерения спектра с шириной от 200 до 900 nm было значительно меньше временного интервала выборки. В предположении малости оптического поглощения в мембране ПАОА + Ag спектры пропускания $T(\lambda)$ легко трансформировать в спектры отражения $R(\lambda)$, как $R(\lambda) = -1 - T(\lambda)$. Применение быстрого фурье-преобразования (БФП) при обработке спектров отражения позволяет получить информацию о процессах адсорбции в данный момент времени.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Были получены зависимости пропускания образца ПАОА + Ag в диапазоне от 200 до 900 nm в атмосфере воздуха и в присутствии насыщенных паров аммиака. На рис. 3, а приведены спектры пропускания, измеренные вне камеры на воздухе (кривая 1) и в камере до напуска газа (кривая 2). В окрестности длины волны 330 nm отмечена особенность — локальное уменьшение пропускания (прозрачности), связанное с проявлением поверхностного плазмонного резонанса (SPR) на тонкой плёнке серебра ($d \sim 3.6$ nm). Для снижения зашумленности спектров была проведена их обработка с помощью графического пакета Origin 8 (рис. 3, б). Уменьшение спектрального пропускания образца при его расположении в камере связано с дополнительным отражением света от входного окна камеры. Как видно, для всех спектральных линий в диапазоне длин волн от 550 до 900 nm отчетливо проявляется интерференция света.

При воздействии паров аммиака регистрация данных проводилась каждые две минуты. С увеличением времени экспозиции оптическая прозрачность мембраны ПАОА + Ag незначительно возростала, особенно на длинных волнах. На рис. 4 приведены спектры оптического пропускания, измеренные через 2 min (кривая 1) и 30 min (кривая 2) нахождения образца в потоке аммиака. Рост просветления образца на длинных волнах связан с увеличением оптического согласования по импедансу структуры с падающими электромагнитными волнами.

С помощью полученной интерференционной картины нетрудно определить показатель преломления мембраны для выбранной длины волны падающего света. Для двух соседних максимумов нормально падающего света соотношение (1) можно представить как

$$2n_{\text{eff}}L = m\lambda_1, \quad 2n_{\text{eff}}L = (m + 1)\lambda_2. \quad (3)$$

Из соотношения (3) легко исключить порядок интерференционных полос m и получить соотношение для эффективного показателя преломления n_{eff}

$$n_{\text{eff}} = \frac{\lambda_1\lambda_2}{2L(\lambda_2 - \lambda_1)}. \quad (4)$$

С помощью соотношения (4) в узких спектральных частях интерференционного измеренного спектра для трёх выбранных длин волн (650, 750, 850 nm) определялись значения эффективного показателя преломления мембраны $n_{\text{eff}}(\lambda)$. Полученные зависимости показателя преломления мембраны ПАОА + Ag от времени напуска газа в измерительную камеру приведены на рис. 5. Следует отметить тенденцию на рост показателя преломления для трёх длин волн — 650, 750, 850 nm. Молекулярная пленка адсорбированного газа постепенно растёт со временем, что отражается в увеличении эффективного показателя преломления на длинах волн 650–850 nm.

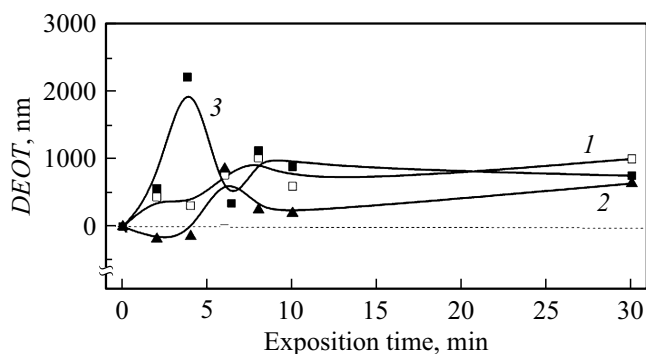


Рис. 6. Зависимости эффективной оптической толщины мембраны ПАОА+Ag от времени напуска газа в измерительную камеру на длинах волн 650 (1), 750 (2), 850 nm (3).

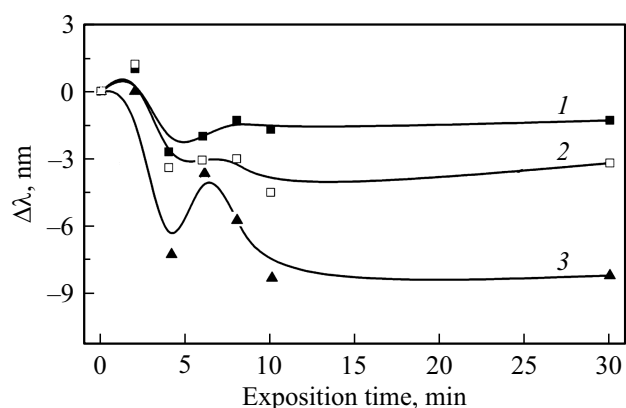


Рис. 7. Спектральный сдвиг положения максимума (минимума) в зависимости от времени напуска газа в измерительную камеру на длинах волн 650 (1), 750 (2), 850 nm (3).

Аналогичная тенденция проявляется в изменении эффективной толщины мембраны. На рис. 6 приведены зависимости $DEOT$ мембраны ПАОА + Ag от времени напуска газа в измерительную камеру при различных длинах волн. Как видно из приведенных зависимостей, характер поведения $DEOT$ подобен временным зависимостям эффективного показателя преломления для разных длин волн падающего света, что подтверждает правильность предположения для соотношения (2).

В подтверждение сказанному было проведено БФП интерференционных сигналов, измеренных в различные моменты времени на выбранных ранее длинах волн. Увеличение интенсивности фурье-спектра для волн 650–850 nm свидетельствует о росте толщины молекулярного адсорбированного слоя аммиака, в то время как снижение интенсивности спектра указывает на процессы десорбции газа на поверхности серебра. Следует отметить, что интенсивность неравновесных процессов адсорбции и десорбции максимальна в интервале времени от 4 до 10 min.

В ходе воздействия газа на ПАОА + Ag наблюдается сдвиг интерференционных максимумов в коротковолновую область (синий сдвиг) на величину до 14 nm по

сравнению с аналогичным значением при воздействии воздуха (рис. 7). Величина сдвига зависит от времени экспозиции и практически не меняется после 15 min выдержки рабочего образца в газовом потоке. Время в 15 min, при котором наблюдается максимальный сдвиг интерференционных полос, можно отнести к времени установления равновесия или постоянной времени отклика оптического сенсора на основе использованного материала ПАОА + Ag.

Газочувствительные свойства полученного Ag/Al₂O₃-композиата были протестированы по отношению к насыщенным парам летучих органических веществ (этанол, ацетон, изопропанол) в смеси с воздухом, однако существенного отклика получено не было. Значительный сенсорный отклик мембраны ПАОА + Ag был получен по отношению к насыщенным парам аммиака и объясняется высокой селективностью синтезированного материала к данному газу за счет комплексобразования [16] и подтверждается литературными сведениями [17,18].

Заключение

Приведены результаты экспериментального исследования изменения интерференционных свойств оптически прозрачной мембраны ПАОА толщиной 4 мкм со сквозными порами, покрытой тонкой (3.6 nm) туннельно прозрачной плёнкой серебра, в зависимости от времени нахождения в насыщенном газовом потоке аммиака с концентрацией ~ 440 kppm и скоростью 170 ml/min. Изменения интерференционных свойств оптически прозрачной мембранной структуры ПАОА + Ag + молекулярная пленка исследовались в диапазоне длин волн от 550 до 900 nm. При этом в качестве основной характеристики таких изменений была использована эффективная оптическая толщина мембраны, значения которой оценивались в течение 30 min с дискретной выборкой в 2 min на условно выбранных длинах волн 650, 750, 850 nm. На основе измеренных спектров пропускания были получены временные и спектральные зависимости показателя преломления и изменения эффективной оптической толщины. Для полученных зависимостей показателя преломления мембраны ПАОА + Ag от времени напуска газа в измерительную камеру следует отметить тенденцию на рост показателя преломления для трёх длин волн — 650, 750 и 850 nm. Методом БФП спектров пропускания показано, что интенсивность неравновесных процессов адсорбции максимальна в интервале времени от 4 до 10 min.

В ходе воздействия аммиака на ПАОА + Ag наблюдались сдвиг интерференционных максимумов в коротковолновую область (синий сдвиг) на величину до 14 nm по сравнению с аналогичным значением при воздействии воздуха. Сдвиг практически не менялся после 10–15 min выдержки рабочего образца в атмосфере с газом. Поэтому время в 15 min можно оценивать как время установления равновесия или как постоянную времени

отклика оптического сенсора на основе использованного материала ПАОА + Ag. Следует отметить, что при замене аммиака летучими органическими соединениями (этанол, ацетон, изопропанол) не выявлено изменений в интерференционной части спектра пропускания, что свидетельствует о селективности адсорбции аммиака на поверхности ПАОА + Ag.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания „Сенсор“ и при финансовой поддержке грантов РФФИ № 19-32-90221 и № 20-07-00968.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Kumeria, A. Santos, D. Losic. *Sens.*, **14** (7), 11878 (2014). DOI: 10.3390/s140711878
- [2] A. Yamaguchi, K. Hotta, N. Teramae. *Anal. Chem.*, **81** (1), 105 (2009). DOI: 10.1021/ac8015642
- [3] A.G. Koutsioubas, N. Spiliopoulos, D. Anastassopoulos, A.A. Vradis, G.D. Priftis. *J. Appl. Phys.*, **103**, 094521 (2008). DOI: 10.1063/1.2924436
- [4] V.S.Y. Lin, K. Motesharei, K.P.S. Dancil, M.J. Sailor, M.R. Ghadiri. *Science*, **278** (5339), 840 (1997). DOI: 10.1126/science.278.5339.840
- [5] C. Pacholski, L.A. Perelman, M.S. VanNieuwenhze, M.J. Sailor. *Phys. Stat. Sol. A*, **206** (6), 1318 (2009). DOI: 10.1002/pssa.200881072
- [6] F. Casanova, C.E. Chiang, A.M. Ruminski, M.J. Sailor, I.K. Schuller. *Langmuir*, **28** (17), 832 (2012). DOI: 10.1021/la204933m
- [7] S. Pan, L.J. Rothberg. *Nano Lett.*, **3** (6), 811 (2003). DOI: 10.1021/nl0340551
- [8] S.D. Alvarez, C.-P. Li, C.E. Chiang, I.K. Schuller, M.J. Sailor. *ACS Nano*, **3** (10), 3301 (2003). DOI: 10.1021/nn900825q
- [9] T. Kumeria, D. Losic. *Phys. Stat. Sol. Rapid Res. Lett.*, **5** (10–11), 406 (2011). DOI: 10.1002/pssr.201105425
- [10] S. Kaur, C.S. Law, N.H. Williamson, I.M. Kempson, A. Papat, T. Kumeria, A. Santos. *Anal. Chem.*, **91** (8), 5011 (2019). DOI: 10.1021/acs.analchem.8b04963
- [11] F. Casanova, C.E. Chiang, C.-P. Li, I.V. Roshchin, A.M. Ruminski, M.J. Sailor, I.K. Schuller. *Nanotech.*, **19** (31), 315709 (2008). DOI: 10.1088/0957-4484/19/31/315709/
- [12] A. Pistone, A. Piperno, D. Iannazzo. *Sens. Actuators B*, **186**, 333 (2013). DOI: 10.1016/j.snb.2013.06.027
- [13] H.O. Ali. *Transact. IMF*, **95** (6), 290 (2017). DOI: 10.1080/00202967.2017.1358514
- [14] T. Kumeria, A. Santos. *Electrochemically Engineered Nanoporous Materials* (Springer, Cham, 2015). p. 187–218. DOI: 10.1007/978-3-319-20346-1_7
- [15] M. Nemati, A. Santos, T. Kumeria, D. Losic. *Anal. Chem.*, **87** (17), 9016 (2015). DOI: 10.1021/acs.analchem.5b02225
- [16] А.Ю. Оленин. *Журн. неорг. химии*, **65** (4), 542 (2020). DOI: 10.31857/S0044457X20040157
- [17] B. Wu, X. Zhang, B. Huang, Y. Zhao, C. Cheng, H. Chen. *Sens.*, **17** (9), 2070 (2017). DOI: 10.3390/s17092070
- [18] D. Kwak, Y. Lei, R. Maric. *Talanta*, **204**, 713 (2019). DOI: 10.1016/j.talanta.2019.06.034