

На правах рукописи



**Максютова Эльза Ильдусовна**

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

**Специальность 1.4.4. Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Уфа – 2023**

Работа выполнена на кафедре физической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

#### **Научный**

**руководитель:** доктор химических наук, доцент, **Сидельников Артем Викторович**

#### **Официальные оппоненты:**

**Петрова Екатерина Владимировна**, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества

**Стожко Наталия Юрьевна**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный экономический университет», заведующий кафедрой физики и химии

#### **Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», г. Самара.

Защита диссертации состоится «07» сентября 2023 года в 12<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета 24.2.479.04, на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимского университета науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, email: ismagilovaas@yandex.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте <https://uust.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д. ф.-м.н., доцент



Исмагилова Альбина Сабирьяновна

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

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

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

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

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

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

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

искусственных нейронных сетей, в явном виде получить фрактальные характеристики исследуемого процесса.

С начала 70-х годов фрактальная размерность рассматривалась с геометрической точки зрения как фактор, влияющий на термодинамику и кинетику процессов в гетерогенных системах, но не рассматривалась как фрактальная размерность потока энергии в системе.

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

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

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

**Степень разработанности темы.** Созданию вольтамперометрических мультисенсорных систем типа «электронный язык» посвящены работы Сидельникова А.В., Зильберг Р.А., Бикмеева Д.М. Труды этих авторов содержат исследования по вольтамперометрическому поведению электроактивных веществ с четким пиком окисления/восстановления. Физико-химические параметры, как правило, рассчитывались по токам пиков на вольтамперограммах. Для случаев, когда анализируемое вещество присутствует в следовых количествах или является неэлектроактивным, таких исследований не проводилось.

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

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

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

1. Изучение влияния природы, модификаций электродов/сенсоров на физико-химические свойства электрохимических систем.

2. Изучение влияния природы анализируемого соединения на величину предела обнаружения.

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

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

**Объекты исследования** – электрохимические системы на основе:

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

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

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

**Научная новизна исследования**

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

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

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

**Научная и практическая значимость исследования**

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

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

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

Разработана методика вольтамперометрического распознавания неэлектроактивных компонентов на примере связующего УПЭ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях таких, как Третий съезд аналитиков России (Москва, 2017), республиканская научно-практическая конференция «История, настоящее и будущее химической промышленности республики Башкортостан» (Стерлитамак, 2017), The Eleventh Winter Symposium on Chemometrics «Modern Methods of Data Analysis» (Санкт-Петербург, 2018), XXI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2018), I Міжнародна (IX Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Винница, 2018), III Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2018), XIII Всероссийская научная интернет-конференция «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 2019), V Международная заочная научно-практическая конференция аспирантов, магистрантов и студентов «Современные технологии: актуальные вопросы, достижения и тенденции развития» (Стерлитамак–Актобе, 2019), The Twelfth Winter Symposium on Chemometrics «Modern Methods of Data Analysis» (Саратов, 2020), XXII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2020), V Всероссийская (заочная) молодежная

конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2020), XIII Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники – 2020» (Уфа, 2020), XIV Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники – 2021» (Уфа, 2021).

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

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

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

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

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

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, определена научная новизна и практическая значимость исследования.

В **Главе 1** представлен обзор литературных источников по теме диссертации. В частности, рассмотрены некоторые аспекты развития вольтамперометрических мультисенсорных систем, понятие фрактальных временных рядов, фрактальной размерности и теории перколяции в контексте строения вещества. Освещена проблема «зашумленности» электрохимических данных в случаях, когда можно извлечь полезную информацию об исследуемой системе. Из анализа литературных данных определены направления исследования, обоснованы цель и задачи исследования, а также пути их решения.

В **Главе 2** приведена экспериментальная часть, включающая описание объектов и методов исследования. Для исследования использовали триптофан, неэлектроактивное органическое масло, витамины группы В и электроактивные маркеры (анилин и его аналоги) с применением твердых плоских, трубчатых, угольно-пастовых и пленочных электродов. Основным методом исследования – вольтамперометрия.

В **Главе 3** представлено феноменологическое описание временных структур электрохимических систем с использованием метода главных компонент и их количественное описание по методу ДГИ.

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

В результате его поверхность становится пористой с характерными фрактальными кластерами как на поверхности сенсорного слоя, так и в глубине материала электрода. Экспериментально доказано, что при эволюции системы и основных этапах перехода планарного (плоского) электрода с фрактальной размерностью  $D = 2$  при непрерывном функционировании электрохимической ячейки в условиях протекания электрохимических реакций с участием компонентов сенсорная поверхность приобретает фрактальную размерность в интервале  $D \in (2;3)$  (рис.1).

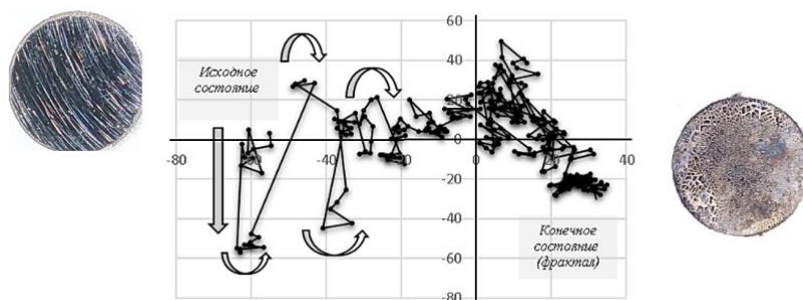


Рисунок 1 – График счетов МГК-моделирования вольтамперометрического поведения сенсора в условиях непрерывной циклической развертки потенциалов (слева – фотография поверхности электрода в начале эксперимента, справа – фотография поверхности электрода по завершении 2000 циклов окисления/восстановления материала электрода)

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

Метод главных компонент является одним из распространенных инструментов для выявления скрытых закономерностей в больших массивах данных. Необходимость его использования для обработки вольтамперограмм (ВАГ) возникает в тех случаях, когда классические подходы к обработке пиков не дают точных результатов в условиях большого дрейфа сигналов или зашумленности данных. Причины зашумленности ВАГ разнообразны: низкое содержание электроактивных веществ или их отсутствие, высокое содержание неэлектроактивных веществ, низкая электропроводность исследуемого раствора, снижение чувствительности сенсора, шумы приборов и др.

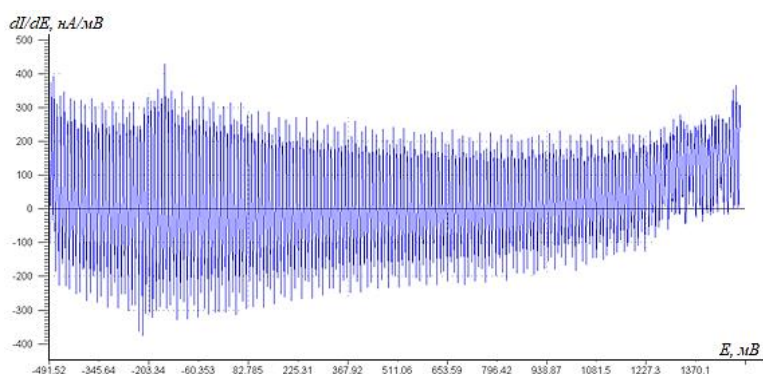


Рисунок 2 – Вид дифференциальных вольтамперограмм (количество измерений  $N=20$ )



На рис. 2 в качестве примера представлены зашумленные дифференциальные вольтамперограммы, регистрируемые с использованием стеклогуглеродного электрода (СУЭ) на фоне фосфатного буферного раствора.

С использованием метода главных компонент каждая вольтамперограмма преобразуется в пространстве главных компонент в одну точку, как показано на рис. 3. Цифры на графике соответствует порядковому номеру регистрации вольтамперограммы во времени.

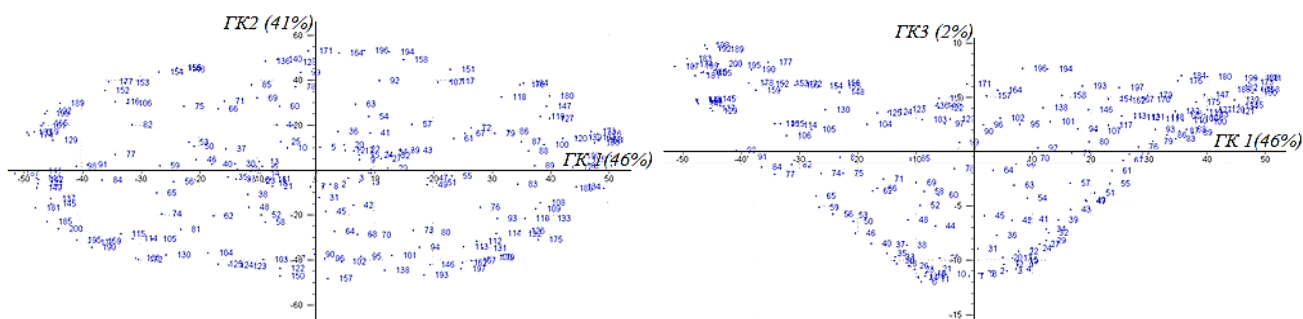


Рисунок 3 – Графики МГК-моделирования дифференциальных вольтамперограмм, полученных для СУЭ (N=1–200) на плоскости главных компонент

Как видно на рис. 4, в пространстве первых трех главных компонент (ГК) массив ВАГ представляет собой куполообразный кластер или «воронку».

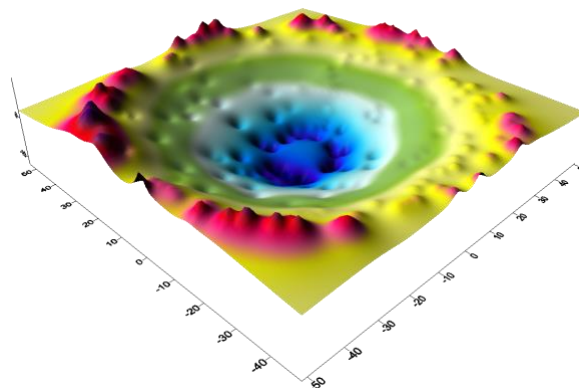


Рисунок 4 – Вид поверхности откликов стеклогуглеродного электрода на фоне фосфатного буферного раствора (рН 6.86)

Синяя (нижняя) часть кластера образована точками начальных моментов регистрации ВАГ, красная часть – конечными вольтамперограммами. Суммарная доля объясненной дисперсии по первым трем ГК составила 89%.

Результаты МГК-анализа показывают:

- дрейф токов во времени, отражаемый в МГК-модели смещением точек вдоль третьей главной компоненты и увеличением радиуса воронки в том же направлении;
- неупорядоченный разброс точек в плоскости первой и второй главной компонент.

МГК-анализ транспонированной матрицы вольтамперограмм позволяет изучить их структуру в пространстве измерений с размерностью 200. Проекции данных представлены на рис. 5.

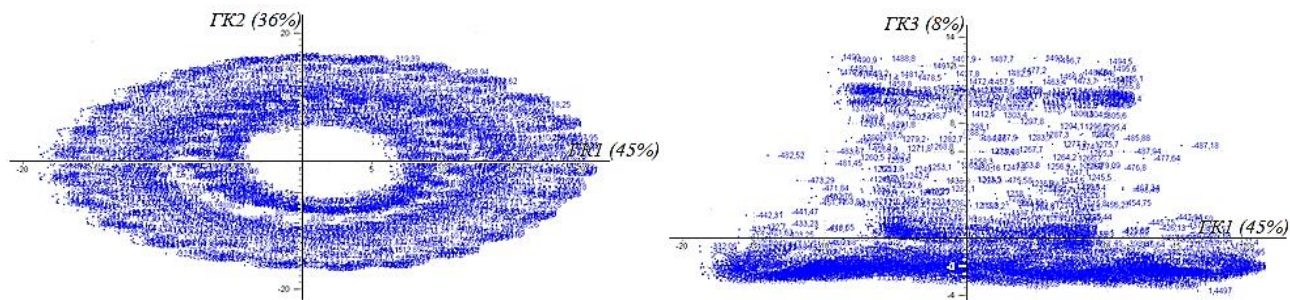


Рисунок 5 – Графики счетов МГК-моделирования вольтамперных рядов фона с использованием СУЭ на плоскости главных компонент

Каждая точка представляет собой проекцию точки тока из пространства измерений на плоскости главных компонент при определенном потенциале (обозначение точек соответствует значению потенциалов в *mV*).

На рис. 5 видно, что в пространстве измерений вольтамперограммы формируются в уникальные кластеры, образующие кольцеобразные структуры, средний радиус которых и расположение вдоль третьей главной компоненты зависят от области потенциалов.

На рис. 6 показаны области потенциалов, при которых проявляются четкие кольца для платинового электрода: в ближней катодной области потенциалов, обусловленные восстановлением воды и в дальней анодной области, обусловленные окислением воды.

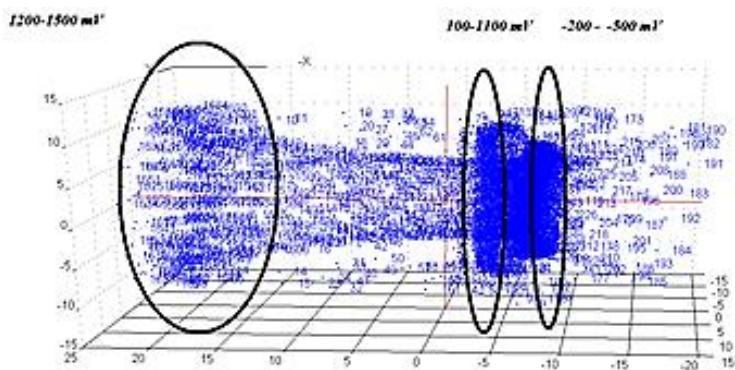


Рисунок 6 – График счетов МГК-моделирования вольтамперных рядов фона с использованием Pt.

Сравнение МГК-моделей вольтамперметрических временных структур СУЭ и Pt показывает влияние природы электрода на протяженность кластера, количество, радиус колец и их взаимное расположение. В первом приближении можно считать МГК-модель своеобразным многомерным «отпечатком пальцев» во временном континууме, так как направление главных компонент определяется дисперсией данных во времени и может быть количественно оценена, и учтена при построении МГК-модели только по темпоральной базе данных. Таким образом, МГК-модели в пространстве данных и в пространстве измерений сохраняет информацию обо всех возможных электрохимических процессах, характерных для данного электрода, и параметры его чувствительности.

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

электродного потенциала, изменение состава границы раздела фаз электрод/раствор и, как следствие, изменение силы диффузионных, емкостных, остаточных, кинетических токов и т.п.

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

Основной хемометрический подход в решении задач интерпретации вольтамперных временных рядов и количественного описания на их основе вольтамперометрического поведения электродов является **РЕГРЕССИОННЫЙ АНАЛИЗ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА КОРРЕЛЯЦИИ И ИНВАРИАНТОВ**, когда каждое последовательное изменение сигналов в массиве вольтамперных данных (при непрерывной последовательной регистрации вольтамперограмм) рассматривается как результат в совокупности всех исторических/предшествующих изменений в системе с текущими изменениями в данный момент времени.

Таким образом, различные форматы выражения коэффициента корреляции в методах многомерного регрессионного анализа и, в частности, в предлагаемом методе ДГИ, определяемом по данным вольтамперных временных рядов, являются качественной и количественной обобщенной характеристикой совокупности всех процессов, происходящих на границе раздела фаз электрод/раствор в условиях многофакторного взаимодействия всех компонентов электрохимических систем (электрод, растворитель, микрокомпоненты фона, макрокомпоненты и т.п.). Близость значения коэффициента корреляции к единице свидетельствует об интенсивном процессе эволюции, о работоспособности функционирования сенсорной системы.

Следует отметить, что в методе дискретного геометрического инварианта, который используется в работе для описания электрохимических процессов, при внешних контролируемых факторах (природа электрода, природа фона, концентрация добавок различной природы/полярности, электроактивности, температуры и др.) таким показателем корреляции является угол корреляции  $\alpha$ .

Для количественного описания выявленных временных структур и установления взаимосвязи ее параметров с химическим составом электрохимических систем (природой электродов и химическим составом раствора) предложен метод дискретных геометрических инвариантов. ДГИ позволяет выявить инварианты темпоральной модели, которые в рамках поставленной физико-химической задачи могут являться *характеристическими* для химических компонентов и электрохимических процессов с их участием.

С целью определения таких параметров исследованы временные ряды «ТОК-ПОТЕНЦИАЛ», которые получены при многократных окислительно-восстановительных процессах в растворе в условиях, когда концентрация одного из электроактивных компонентов возрастает. В качестве такого деполяризатора использовали триптофан. Данная аминокислота участвует в реакции электрохимического окисления, но проявляет различную электроактивность в зависимости от материала электрода: на платиновом электроде на фоне фосфатного буфера (рН 6,86) триптофан не проявляет высокую электрохимическую активность и не образует четкого пика в отличие от процесса электроокисления его на СУЭ при тех же условиях. Исследовали

вольтамперометрическое поведение триптофана с использованием темпорального подхода к регистрации вольтамперограмм в условиях постепенного возрастания микроколичеств триптофана в фоновом растворе: после каждых 100 ВАГ дозатором добавляли в раствор аликвоту раствора триптофана. Общее число добавок  $c = 9$ .

Результаты ДГИ-преобразования ВАГ представлены на рис. 7–9. Погрешность моделирования экспериментальных данных не более 10%, что не превышает инструментальную погрешность вольтамперометрических методов исследования (15-20%).

Сравнительный анализ полученных результатов и данных холостого опыта в отсутствии аминокислоты с темпоральной протяженностью 900 циклов регистрации ВАГ позволили сделать следующие выводы:

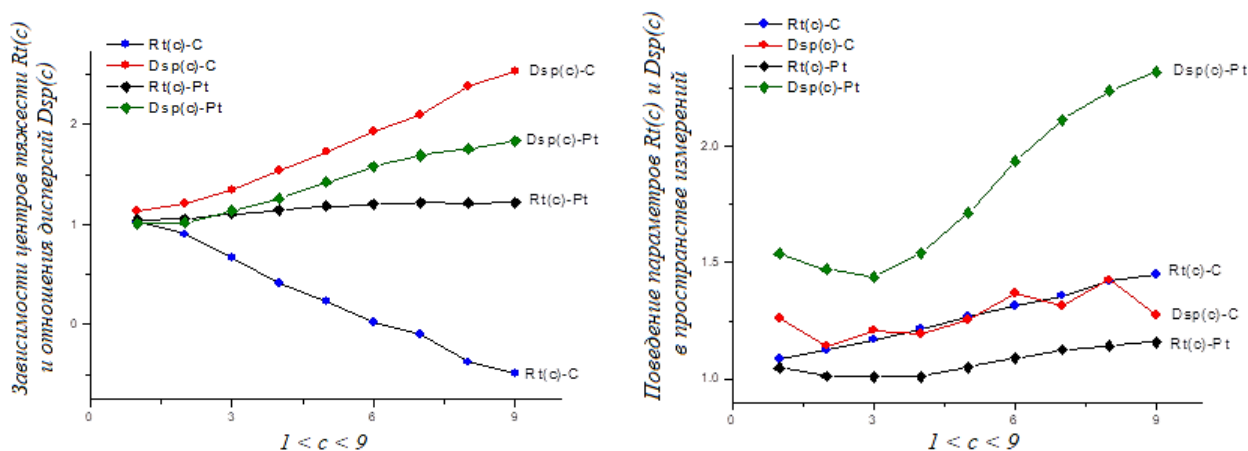
- С- и Pt-электроды в повторяющихся циклах функционирования демонстрируют явление старения, которое, в свою очередь, приводит к временному дрейфу сигнала. Этот дрейф искажает измеренные ВАГ. Данный эффект четко выражен при анализе кривых, связанных с пространством измерений;

- интегральные кривые в пространстве измерений благодаря применению ДГИ демонстрируют чувствительность обоих электродов к изменениям концентрации аминокислоты;

- эффект старения подтверждает наши предыдущие выводы; после достижения активированного состояния поведение электрода при заданной развертке потенциала в меньшей степени зависит от количества циклов. Этот эффект явно выражен для более инертного Pt-электрода. Для С-электрода наблюдается «старение», охватывающее все 1000 измерений;

- параметры  $Rt(c)$  и  $Dsp(c)$ , изображенные на рис. 7а более чувствительны к поверхностным изменениям, вызванным явлением старения. Оба параметра имеют монотонное поведение для С- и Pt-электродов как в присутствии, так и в отсутствии аминокислоты. Для Pt-электрода эта монотонная зависимость слаба; это подтверждает высокую электрохимическую стабильность Pt-электрода. Здесь следует подчеркнуть, что рис. 7а, б более информативны и позволяют охарактеризовать поведение триптофана, а также сравнить его электроактивность на С и Pt-электродах:

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



а) в пространстве данных; б) в пространстве измерений

Рисунок 7 – Поведение параметров  $Rt(c)$  и  $Dsp(c)$  для двух типов электродов

б) в пространстве измерений наблюдается значительная разница для кривой  $Dsp(c)$  (Pt). Это объясняется кинетическим эффектом – проявлением латентной электрохимической активности триптофана на Pt-электроде в результате многократных стадий окисления. Следовательно, можно сделать вывод, что параметры  $Rt(c)$  и  $Dsp(c)$  содержат качественную информацию о природе деполаризатора и соответствующего электрода;

– поведение параметров  $A(c)$  и  $B(c)$  (рис. 8 а, б) более чувствительно к изменениям поверхности; поведение параметра  $A(c)$  для обоих типов электродов характеризуется монотонным поведением, которое увеличивается во времени и не зависит от присутствия аминокислоты.

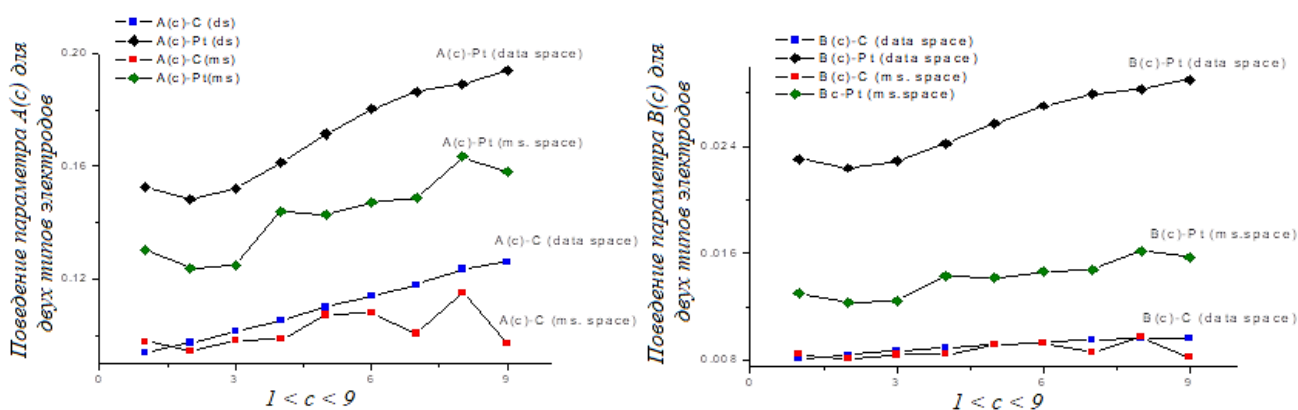


Рисунок 8 – Поведение параметров  $A(c)$  (а) и  $B(c)$  (б) для двух типов электродов, объединенных для пространств данных и измерений

Монотонное поведение кривых  $A(c)$  и  $B(c)$  для С-электрода в пространстве данных четко выражено, в то время как для Pt-электрода расчетные кривые в пространстве данных сохраняли свое монотонное поведение только частично. В пространстве измерений четыре кривые  $A(c)$  и  $B(c)$  для обоих типов электродов полностью утратили свое монотонное поведение;

– угол вращения (корреляции) эллипса  $\alpha$  для С-электрода в отсутствии аминокислоты не коррелирует с числом электрохимических циклов и не зависит от длительности работы сенсора, то есть не связан с явлением старения. Однако, как показано на рис. 9, этот параметр сильно коррелирует с концентрацией триптофана. Рассчитанная кривая является монотонной по отношению к увеличению концентрации D-триптофана. Для Pt-электрода после 300 циклов аминокислоты эта кривая имеет темпоральный тренд. Данный параметр чувствителен, на наш взгляд, с побочными процессами окисления в фоновом растворе. С нашей точки зрения, этот параметр может быть использован для исследования процессов с участием неэлектроактивных компонентов фонового раствора.

Наблюдается монотонное поведение для С- и Pt-электродов в пространстве данных, в то время как для пространства измерений эти кривые для обоих типов электродов полностью утратили свое монотонное поведение;

– параметры, проанализированные выше, отражают специфику электродных процессов. Для электрохимически активного С-электрода, который имеет лучшие характеристики окисления, многие параметры ДГИ изменялись более интенсивно по сравнению с инертным Pt-электродом.

Таким образом, показано, что временная структура вольтамперометрического поведения системы электрод-раствор в рамках методов главных компонент и ДГИ качественно и количественно описывается параметрами, которые определяются природой электрода, природой фоновых электролитов, объемной концентрации электроактивных компонентов. В связи с этим

нами впервые был предложен термин темпоральная мультисенсорная система (ТМС), для которой следует выделить основные положения.

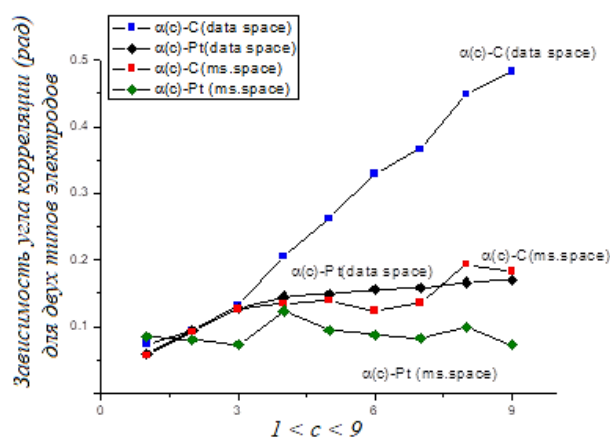


Рисунок 9 – Поведение угла корреляции  $\alpha(c)$  для двух типов электродов в пространствах данных и измерений

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

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

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

В *Главе 4* представлен фрактальный анализ вольтамперометрического поведения неэлектроактивного вещества – связующего УПЭ – на примере оливкового масла.

Как показано в ранних работах физико-химическое исследование объектов органической природы, таких как пищевые и моторные масла с использованием вольтамперометрии возможно, если применить маркерный способ регистрации вольтамперограмм. В его основе лежит влияние состава раствора электрохимической ячейки на вольтамперометрическое поведение угольно-пастового электрода. Для усиления сигнала добавляют специальные вещества – деполяризаторы (нитроанилины, нитрофенолы и т.п.). С использованием феноменологического подхода и МГК показано влияние природы связующего (масла) и общих технических характеристик масел на

емкостные и фарадеевские токи УПЭ. Однако искусственно завышенные значения фарадеевских токов не позволяют полностью охарактеризовать процессы с участием микрокомпонентов связующего и их вклад в вольтамперметрическое поведение УПЭ. В связи с этим для более точного описания электрохимических процессов с участием компонентов масла предложен безмаркерный способ накопления сигналов и их фрактальный анализ в рамках перколяционной модели, параметры которой характеризуются значениями относительной ошибки не более 10%.

Таблица 1. Параметры перколяционной модели для трех областей потенциалов ВАГ

Область	$\ln(\xi)$	$\text{mean}( D_1(x) )$	$\text{mean}( D_2(x) )$	$E_0$	$\text{Range}(A_{\text{tot}})$	$\text{RelErr}(\%)$
Катодная	1,25099	0,00844417	1,8056	0,577468	1,62377	0,645132
Остаточная	0,764741	0,0436967	0,91687	0,0243047	0,243047	0,364642
Анодная	0,47468	0,0186713	1,3154	0,150334	0,64686	0,771532

Рис. 10 и 11 содержат наиболее важную информацию, которую можно получить в рамках предлагаемой модели, а именно распределение перколяционных каналов и фрактальной размерности соответственно. Следует отметить, что часть фрактальной информации отражает пространственное строение активных центров на поверхности сенсора и в перколяционном кластере.

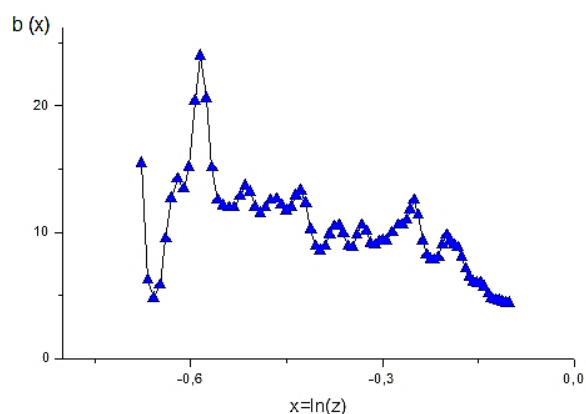


Рисунок 10 – Распределение перколяционных каналов в катодной области потенциалов

Как видно из рис. 10, в катодной области потенциалов УПЭ содержит довольно активные перколяционные области.

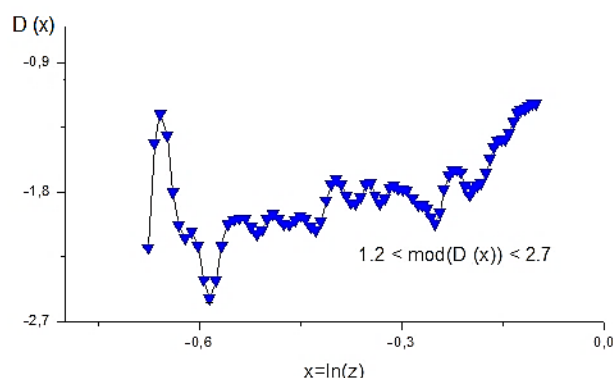


Рисунок 11 – Распределение фрактальной размерности в катодной области потенциалов

Количество перколяционных каналов в области остаточных токов (рис. 12) уменьшается примерно в 8–10 раз по сравнению с катодной областью.

На рис. 13 видно, только фрактальная размерность потока электрической энергии лежит в интервале  $1 < |D(x)| < 1,7$ , а в катодной области (рис. 11) мы наблюдаем высокоразвитые фрактальные структуры с размером  $1 < |D(x)| < 2,7$ .

Количество перколяционных каналов в анодной области (рис. 14) также уменьшается примерно в 10 раз по сравнению с катодной областью.

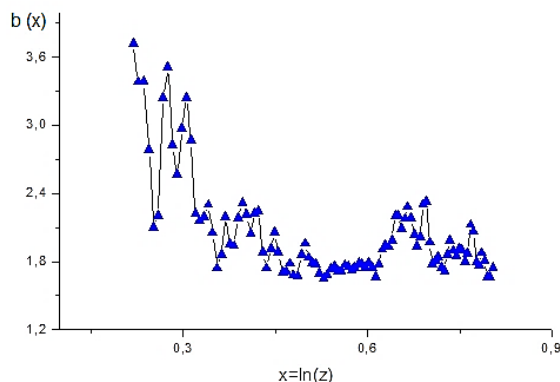


Рисунок 12 – Распределении перколяционных каналов в области остаточных токов

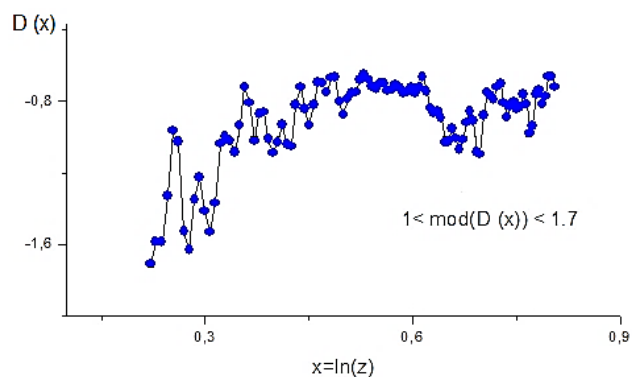


Рисунок 13 – Распределение фрактальной размерности в области остаточных токов.

Анализируя модуль перколяционных параметров  $|D(z)|$ ,  $|b(z)|$ , «оливковые» сенсорные системы характеризуются более высокими значениями фрактальной размерности в области катодных потенциалов ( $\max |D(z)| \cong 2,5$ ), чем для анодной области  $\max |D(z)| < 2,0$ . Наименьшие значения фрактальной размерности наблюдаются в области остаточных токов  $1,1 < |D(z)| < 1,7$ . Количество перколяционных каналов в области восстановления в 10 раз превышает количество каналов, обеспечивающих процесс окисления.

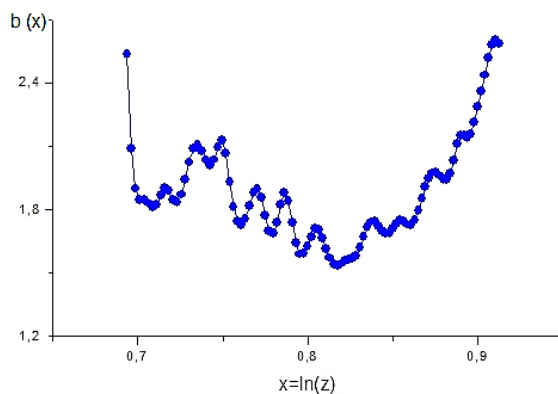


Рисунок 14 – Распределение перколяционных каналов в анодной области потенциалов



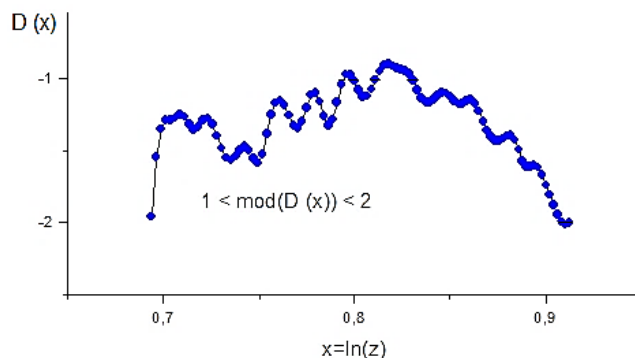


Рисунок 15 – Распределение фрактальной размерности в анодной области потенциалов

Основные выводы по Главе 4 можно сформулировать следующим образом:

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

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

3) Начальная область анодных процессов характеризуется относительно меньшим числом перколяционных каналов; в этом случае мы имеем более сложную структуру границы раздела, участвующей в передаче электронов: углерод / масло / фоновый электролит; в качестве фонового электролита мы использовали стандартный фосфатный буферный раствор (рН 6,86, смесь  $Na_2HPO_4$  и  $KH_2PO_4$ ), который не окисляется на электроде в водном растворе, и относительно небольшое количество легкоокисляемых групп в оливковом масле не влияют на рост числа перколяционных каналов. В результате этого явления масляная пленка служит специфическим барьером, который препятствует электронному переходу. Появление большего количества перколяционных каналов наблюдается в глубокой анодной области, когда приложенный потенциал достаточен для окисления органических молекул масла, воды и самого углерода.

4) промежуточная область отличается от анодной и катодной областей; она имеет два различных состояния с низкими значениями фрактальной размерности  $D > 1$  и  $D < 1$ . В классической интерпретации эта область соответствует остаточным токам, когда четко выраженные пики восстановления / окисления отсутствуют. В этой области величина тока мала и, по-видимому, обеспечивается зарядом ДЭС или обусловлена процессами окисления следов электроактивных компонентов УПЭ. Используемый математический подход позволяет извлечь некоторую дополнительную информацию; можно четко определить две области, где сигналы с большой фрактальной размерностью не формируются, но с достаточной точностью определяются в интервале  $0 < |D(z)| < 1$ , при этом наблюдаются логопериодические колебания, связанные со сложной частью фрактального измерения. Эта область позволяет математически детектировать небольшие аналитические сигналы без использования устройств, имеющих высокое разрешение.

На основании полученных данных предложена следующая интерпретация вольтамперометрического поведения масла в составе УПЭ: электрическая активность масла обусловлена небольшим количеством молекул воды, которые частично растворяются в

диэлектрических жидкостях, таких как органические масла. Изначально электрически нейтральные молекулы органических масел становятся псевдоэлектрически активные – небольшое количество молекул воды покрывает большие органические молекулы в виде электрически активного «одеяла», позволяющего мигрировать протонам и другим ионам на нерегулярную поверхность органических молекул.

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

В *Главе 5* предложен новый подход к термодинамическому анализу электрохимических систем с использованием индикаторных реакций электрополимеризации анилина и его аналогов.

Электрохимическая полимеризация анилина подробно описана в научной литературе и представляет собой многостадийный многоэлектронный процесс окисления/восстановления с образованием различных редокс-форм ПАНИ. В зависимости от природы фонового электролита, рН, состава электродной подложки и других физико-химических и инструментальных факторов образуются различные по строению и свойствам макромолекулы полианилина. В связи с временной протяженностью процесса рабочий электрод, участвующий в электрополимеризации, можно рассматривать как темпоральную сенсорную систему, в которой каждый цикл окисления/восстановления изменяет поверхность сенсора. В работе определены фрактальные характеристики пленочного сенсора и показана его временная структура. Это позволяет использовать разработанные методы для количественного описания электрохимических процессов в условиях температурного эксперимента.

С этой целью разработан новый подход для преобразования многомерных вольтамперных временных рядов путем преобразования вольтамперограмм с использованием ПЛС-t-фактора, хронологически упорядоченного во времени протекания электрохимической полимеризации мономера. Необходимость в применении специального метода обработки связано с отсутствием явных пиков окисления/восстановления мономера, а также вследствие малой концентрации исследуемых компонентов исходного раствора, которые влияют на формирование полимерных глобул.

Суть метода заключается в построении регрессионной модели, связывающей временной фактор с количеством последовательно регистрируемых вольтамперограмм окисления/восстановления мономера.

Результаты ПЛС-моделирования в Аррениусовских координатах представлены на рис. 16.

На графике видно (рис. 16), что наклон температурной зависимости зависит от природы мономера, участвующего в реакции электрополимеризации.

Прямые, полученные при постоянстве температуры, характеризуются малым углом наклона, что подтверждает правильность функционирования электрохимической ячейки.

Для выяснения степени влияния состава раствора на термодинамику электрополимеризации анилина и апробации метода использовали маркеры – витамины группы В и витамин С. Их выбор обусловлен полученными результатами МГК-моделирования, согласно которым информация о схожести и различии в вольтамперометрическом поведении сенсорной системы в присутствии витаминов сохраняется в 7-й главной компоненте (суммарная доля объясненной дисперсии составила 98%, рис. 17).

На рис. 17 видно, что вплоть до 7 главной компоненты каждый кластер отличается взаимным расположением точек.

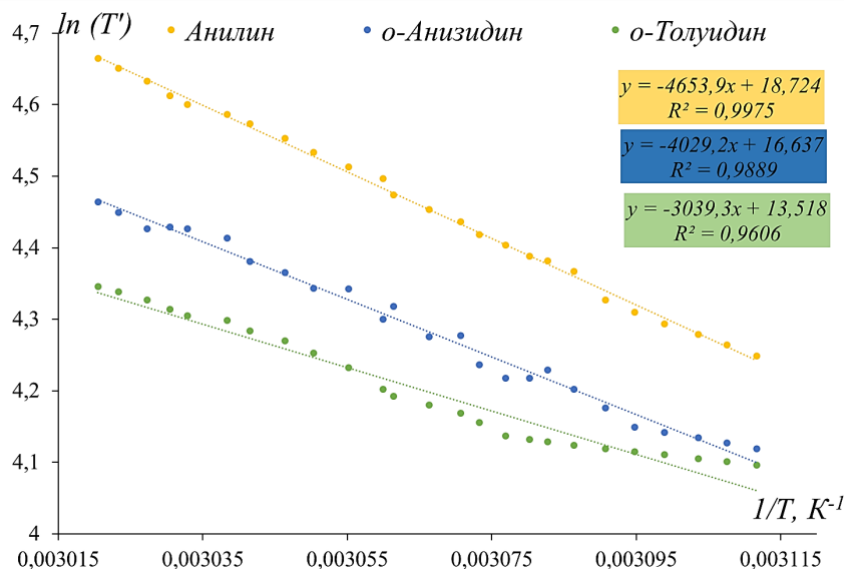


Рисунок 16 – Результаты ПЛС-моделирования временных рядов реакции полимеризации анилина, о-анизида и о-толуидина в условиях температурного эксперимента

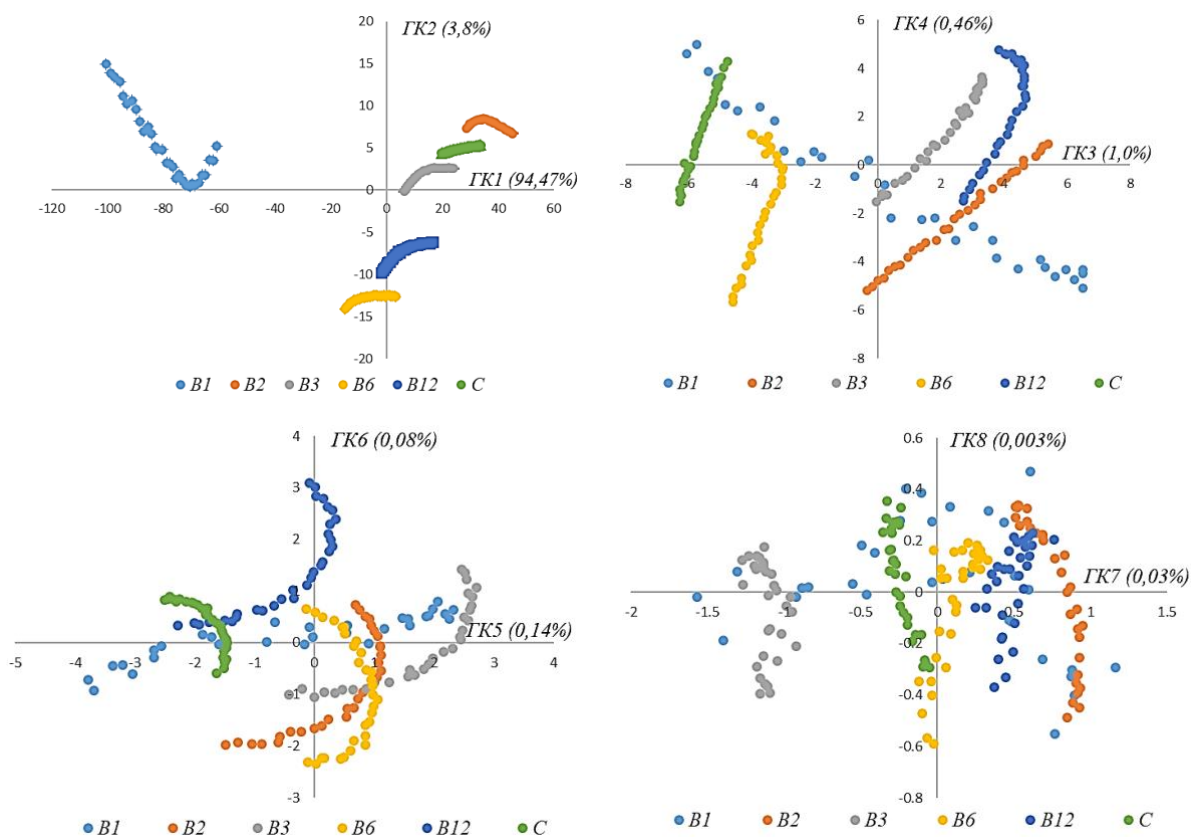


Рисунок 17 – Графики счетов МГК-моделирования вольтамперограмм растворов БАВ и ПАНИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В рамках предложенного подхода к анализу многомерных данных с использованием метода ПЛС построили регрессионную модель для областей остаточных и фарадеевских токов и рассчитали активационный параметр (Таблица 2): в емкостной области потенциалов преимущественно протекают сорбционные процессы и зарядение двойного электрического слоя, а в области фарадеевских токов – перенос электронов.

Таблица 2 – Результаты термодинамического анализа процесса электрополимеризации мономеров в присутствии витаминов.

Состав раствора	Активационный параметр, кДж/моль
	по данным емкостных токов (0 – +200 мВ)
анилин	-74,8 ± 9,7
о-анизидин	-18,3 ± 2,7
о-толуидин	-13,2 ± 1,4
анилин+В1	-45,5 ± 6,4
анилин+В2	-77,7 ± 12,4
анилин+В3	-56,4 ± 10,1
анилин+В6	-25,8 ± 2,6
	по данным фарадеевских токов (+200 – +1700 мВ)
анилин	-80,4 ± 9,6
о-анизидин	-22,4 ± 3,6
о-толуидин	-18,2 ± 2,5
анилин+В1	-81,1 ± 12,2
анилин+В2	-31,7 ± 6,0
анилин+В3	-61,5 ± 8,6
анилин+В6	-36,7 ± 5,5

По данным таблицы 2 видно, что для анилина активационный параметр имеет самое маленькое значение, по сравнению с о-толуидином и о-анизидином. При этом для о-толуидина эти факторы имеют самые большие значения. Такое поведение подтверждается в литературе и обусловлено стерическими затруднениями введенного радикала. Для о-толуидина стерические затруднения связаны с объемностью метильного радикала.

Также получены активационные параметры электрохимических процессов на границе электрода с жидкой фазой, содержащей два органических компонента – мономер и витамин группы В. По данным таблицы видно, что витамины за счет наличия различных полярных групп могут влиять на поляризацию электрода, влияя на процесс роста пленки и изменяя его структуру даже в следовых количествах.

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

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

Для объяснения схожести и различия в вольтамперометрическом поведении сенсорных систем в присутствии различных маркеров исходные вольтамперные временные ряды преобразовали в хронограммы с использованием дискретного геометрического инварианта. В качестве примера на рис. 18 представлены хронограммы, полученные при электрополимеризации анилина.

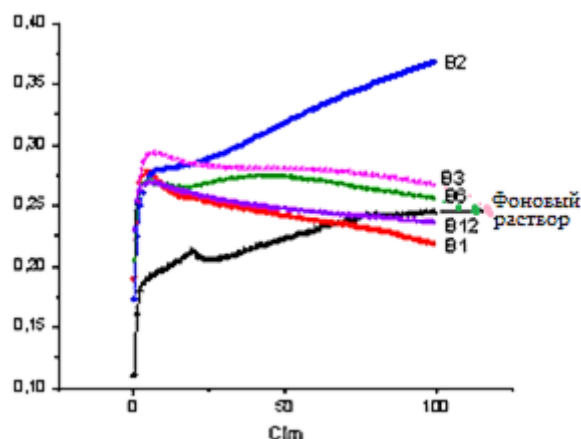


Рисунок 18 – Хронограммы вольтамперных временных рядов фонового раствора и витаминов

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

Известно, что В1 и В2 характеризуются различной электрохимической активностью: В1 – деполаризатор, который окисляется в дальней области анодных потенциалов – близкой к окислению анилина; В2 окисляется легче – в области близкой к 0 В. Стоит отметить, что В1

окисляется необратимо, а В2 – обратимо. В процессе полимеризации возможны как минимум два процесса:

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

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

Схожесть поведения кривых В2 (рис. 18) и фонового раствора с мономером обусловлена различием в потенциалах окисления этих веществ, что не приводит к взаимодействию между ними – нет конкуренции в захвате электронов на поверхности электрода: В2 обратимо окисляется в области емкостных токов (0–200 мВ), анилин и его продукты – в области фарадеевских токов (более 1000 мВ). Видимые пики на вольтамперограммах отсутствуют вследствие малой концентрации веществ и нейтральной среды фона.

Кроме этого, вольтамперометрическое поведение В2 и фона ПАНИ схожи по обратимости редокс-реакции: рибофлавин (или В2) легко окисляется до лейкофлавина и обратно; В1 – окисляется необратимо (рис. 19–20). Это различие в поведении В1 и фонового раствора наблюдается практически с самого начала процесса полимеризации: кривая В1 нисходящая, а кривая фона ПАНИ – восходящая. На участке  $\approx 75$ -го цикла наблюдается пересечение кривых.

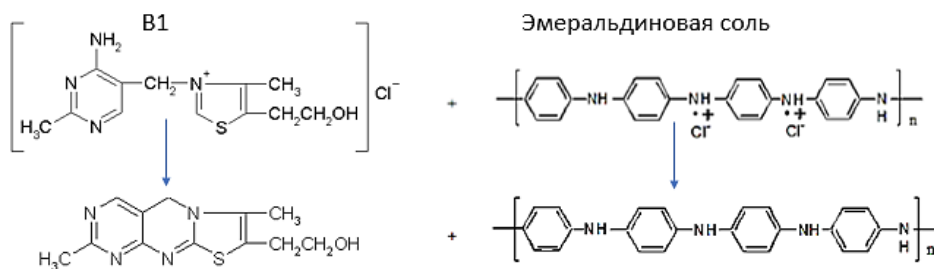


Рисунок 19 – Схема необратимого окисления витамина В1 полианилином

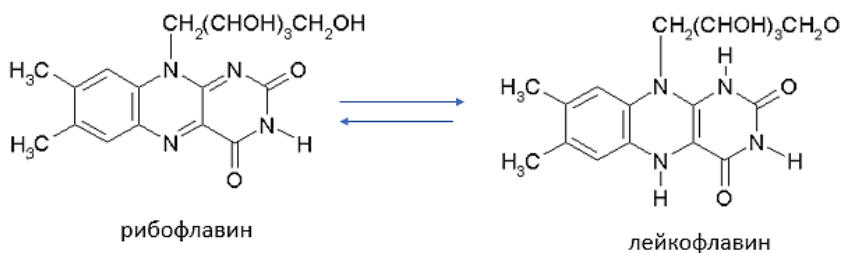


Рисунок 20 – Схема обратимого электроокисления витамина В2

Наличие пересечения кривых свидетельствует о начале конкурентного процесса окисления В1 за счет окислительно-восстановительной реакции с продуктом полимеризации, когда активность эмеральдиновой формы ПАНИ и количество перколяционных кластеров ПАНИ становится достаточным, чтобы конкурировать с электрохимической реакцией окисления В1 на самом графитовом электроде. Для каждого вещества, которое необратимо окисляется, эта точка пересечения наступает при различном количестве циклов. Так, например, правее располагается точка для В12, затем (при экстраполяции) В6 и В3. Вольтамперометрическое поведение этих витаминов схоже с поведением В1. Данные выводы являются первоначальными и будут в дальнейшем проверены на других объектах.

## ВЫВОДЫ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. МГК-анализ вольтамперных временных рядов энантиомеров триптофана в условиях непрерывного функционирования сенсора / А.В. Сидельников, Р.Р. Нигматуллин, В.Н. Майстренко, Г.К. Будников, Э.И. Максютлова, А.А. Тихонова // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 51, № 9. – С. 94-102.

2. Характеризация вольтамперных временных рядов твердых электродов с использованием метода главных компонент / А.В. Сидельников, Р.Р. Нигматуллин, Г.К. Будников, Э.И. Максютлова, В.Б. Богуславский // Вестник Башкирского университета. – 2017. – Т. 22, № 4. – С. 1006-1016.

3. Импедансометрическое определение катионных поверхностно-активных веществ методом титрования / А.В. Сидельников, Д.И. Дубровский, Ф.Х. Кудашева, Э.И. Максютлова, А.А. Тихонова // Вестник Башкирского университета. – 2017. – Т. 22, № 2. – С. 373-378.

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

5. Description of Complex Fluids Electrochemical Data in the Frame of Percolation Model / R.R. Nigmatullin, A.V. Sidelnikov, H.C. Budnikov, E.I. Maksyutova // *Electroanalysis*. – 2018. – V. 30, № 9. – P. 2053-2065.

6. Detection of additives with the help of discrete geometrical invariants / R.R. Nigmatullin, A.S. Vorobev, H.C. Budnikov, A.V. Sidelnikov, E.I. Maksyutova // *Applied Sciences*. – 2019. – V. 9, № 5 (926). doi:10.3390/app9050926

7. The usage of unremovable artefacts for the quantitative "reading" of nanonoises in voltammetry / R.R. Nigmatullin, A.S. Vorobev, H.C. Budnikov, A.V. Sidelnikov, A.D. Badikova, E.I. Maksyutova // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – V. 43, № 16. – P. 6168-6178.

8. Classification of raw sugar by PCA of voltammetric signals from tube electrodes / E.I. Maksyutova, A.V. Sidelnikov, A.G. Mustafin, E.V. Govorov // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – V. 45, № 30. – P. 13512-13518.

9. Differentiation of different sorts of sugars by the CAPoNeF method / R.R. Nigmatullin, A.V. Sidelnikov, E.I. Maksyutova, H.C. Budnikov, E.V. Govorov // *Electroanalysis*. – 2021. – V. 33, № 12. – P. 2508-2515.

10. A quantitative description of the voltammetric time series of unclosed electric circuits for detection of differences between different potentiostats/galvanostats / R.R. Nigmatullin, V.S. Alexandrov, A.V. Sidelnikov, H.C. Budnikov, E.I. Maksyutova, A.S. Kvyatkovskaya // *New Journal of Chemistry*. – 2022. – V. 46. – P. 12148-12157.

Диссертант

Э.И. Максютова