

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор - проректор по научной
работе СамГТУ

И.т.н. профессор М.В. Пенашев

«17» августа 2023 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Максютовой Эльзы Ильдусовны

на тему «Особенности электрохимического поведения сенсорных систем на основе графитового, угольно-пастового и полианилинового электродов в условиях их непрерывного функционирования», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы исследования. В современную практику электрохимии активно входят новые методы и подходы, в том числе с использованием машинного обучения, позволяющие быстро и без дополнительной пробоподготовки провести многокомпонентный анализ, оценить термодинамические/кинетические параметры реакций и процессов, оценить пределы обнаружения, определять следовые количества веществ в различных по агрегатным состояниям смесях. В частности, вольтамперометрия обладает рядом преимуществ – селективность, воспроизводимость, высокая чувствительность и экспрессность при получении и анализе характеристичных сигналов. В прямых методах вольтамперометрии необходимо наличие четких пиков окисления/восстановления электроактивного вещества для обеспечения надежного соотношения «полезный аналитический сигнал/шум». В случаях, когда шум превалирует над полезным сигналом, или исследуемое вещество неэлектроактивно, а электроактивные компоненты содержатся в следовых количествах, требуются косвенные, инверсионные способы накопления и регистрации сигналов. Такие подходы ограничивают возможности эффективно использовать все преимущества вольтамперометрических сенсорных систем и датчиков на их основе, в частности, автоматизации анализа, создания дистанционных экспертных систем, работающих долгое время без внешнего вмешательства при решении задач нового поколения - распознавания образов, классификации, on-line контроля реакций и процессов с участием многокомпонентных смесей электроактивных и неэлектроактивных веществ, в том числе их следов.

С целью повышения информативности вольтамперометрических данных, расширения объектов анализа на микро- и нано- уровне химического строения и концентрационных соотношений важным является решение задач совершенствования мультисенсорных подходов к получению полезных аналитических сигналов в условиях высокой зашумленности данных и их количественного описания в рамках концепции Big Data. Это прежде всего актуально, когда электрохимические реакции на поверхности сенсора протекают без видимых пиков окисления/восстановления электроактивного вещества, или же вещество является неэлектроактивным, а известные методы фиксирования аналитических сигналов по высоте и положению пиков не позволяют надежно их интерпретировать и оценить физико-химические параметры процессов.

В диссертационной работе Максютовой Э.И. для решения таких задач предложены новые темпоральные подходы к регистрации и обработке массива вольтамперометрических данных, которые не ограничиваются электроактивностью исследуемых объектов. С использованием авторских модификаций методов машинного обучения предложенные темпоральные мультисенсорные системы могут быть использованы в исследовании объектов, реакций и процессов как электрохимической, так и неэлектрохимической природы, с участием следовых количеств электроактивных соединений и/или неэлектроактивных компонентов и их смесей в твердом или жидком агрегатном состоянии. На реальных объектах различных классов веществ с различной полярностью функциональных групп, входящих в их молекулы, в условиях высокой зашумленности сигналов соискатель убедительно доказал работоспособность темпоральных мультисенсорных систем при решении аналитических задач распознавания разных по строению и составу химических веществ и их смесей, количественно описано их вольтамперометрическое поведение в рамках фрактальной теории, теории перколяции, впервые с высокой точностью определена фрактальная структуры электрохимических систем, с высокой точностью определены термодинамические параметры в условиях, когда классические подходы к получению и обработке сигналов не надежны.

Полученные результаты и их логичное представление в главах диссертации – от исследования простых систем к исследованию более сложных, как по компонентному составу объектов и процессов с их участием, так и по используемым научным методам их исследования и современной приборной базе – не вызывают сомнений, обладают всеми признаками научной новизны и практической значимости.

Таким образом, тема диссертационной работы, посвященная изучению физико-химических свойств электрохимических систем в условиях вольтамперометрического анализа следовых концентраций органических соединений, содержащих химические связи с разной полярностью, является *актуальной*.

Структура и содержания работы. 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.

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.

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

В *Главе 5* предложен новый подход к термодинамическому анализу электрохимических систем с использованием индикаторных реакций электрополимеризации анилина и его аналогов (о-толуидина и о-анизидина).

В заключение сформулированы основные *выводы*, полученные в диссертационной работе.

Область исследования диссертации соответствует пунктам паспорта научной специальности 1.4.4. Физическая химия:

п.3 – определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях;

п.6 – химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах;

п.10 – 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.

Содержание диссертации полностью отражено в автореферате и соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия. Автореферат и опубликованные работы дают полное представление о вкладе автора, основной научной новизне, актуальности и значимости полученных результатов.

Достоверность результатов исследования подтверждается многочисленными экспериментальными данными, полученными с использованием современных физико-химических методов анализа.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях.

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.

Новизна полученных результатов. Поскольку ранее в практике физической химии фрактальную размерность рассматривали с геометрической точки зрения как фактор, влияющий на термодинамику и кинетику процессов в гетерогенных системах, то научной новизной является описание фрактальных физико-химических характеристик электрохимических систем, установление их взаимосвязи с природой электродов, объемной концентрацией химических компонентов и качественным составом исследуемых объектов.

Также стоит отметить, что в работе предложена новая методология физико-химических исследований, основанная на получении темпоральных

баз данных с использованием контролируемых электрохимических процессов, на примере индикаторной реакции электрополимеризации в присутствии исследуемых объектов, и машинного обучения с проекционными методами хемометрики.

Теоретическая и практическая значимость результатов, полученных автором диссертации. Изучена и количественно описана фрактальная природа электрохимических процессов, обусловленная образованием перколяционных каналов – активных центров, участвующих в переносе заряженных частиц. Стоит также отметить предлагаемые новые подходы к машинному обучению вольтамперометрических мультисенсорных систем выявлять и количественно описывать фрактальную структуру исследуемых веществ, в том числе твердых, жидких – нерастворимых в воде, их смесей в форме паст, что определяет теоретическую значимость.

Практическая значимость работы связана с предложенными мультисенсорными системами и методиками их машинного обучения в рамках концепции Big Data для решения физико-химических и аналитических задач исследования объектов/веществ различной полярности.

Отдельно стоит отметить универсальность авторской методики для вольтамперометрического распознавания витаминов группы В и модифицированный ПЛС-способ многомерного термодинамического анализа для определения активационных параметров приэлектродных процессов на основе индикаторной реакции электрополимеризации анилина и его аналогов в присутствии биологически активных веществ с различной полярностью и электроактивностью. С использованием предложенных подходов информативность вольтамперометрических сигналов возрастает, примерно, в десять раз при сохранении количества электродов в мультисенсорной системе.

По диссертационной работе имеются некоторые **вопросы и замечания:**

1. На с. 22,23 отмечено, что «анализ временных рядов решает две основные задачи: – задача идентификации, которая предполагает ответ на вопрос – каковы параметры системы, породившей данный временной ряд; – задача прогноза, цель которой – предсказывание будущих значений измеряемых параметров исследуемой системы по данным наблюдений».

Возможно ли решать задачи прогноза с использованием темпоральной мультисенсорной системы? И какие это могут быть задачи?

2. Чем объясняется использование различных диапазонов потенциалов: в одних методиках не более 1.5 В, в методике с индикаторной реакцией – не более 1.7 В?

3. На с. 61 отмечается, что при использовании более широкого диапазона потенциалов (более 5 В) «графит теряет свойства, принимает свойства инертности и окисляется при достаточно высоких анодных потенциалах до углекислого газа».

Возможно здесь опечатка. Уточните, графит теряет или принимает свойства инертности при этих условиях?

4. Рис. 3.1. иллюстрирует скачкообразное смещение кластеров при непрерывном функционировании электрохимической ячейки. Чем обусловлено такое поведение во времени?

5. Изучение вольтамперометрического поведения аминокислоты (параграф 3.3.) было полезно дополнить экспериментами с варьированием рН буферного раствора, скорости развертки и диапазоном потенциалов, а не только исследовать концентрационную зависимость и влияние природы электрода.

6. На с. 108 заключение: «платформа на основе анализа темпоральной базы данных является относительно гибкой и универсальной, и может быть применена для исследования процессов с участием неэлектроактивных веществ.

Проводили ли в работе факторный анализ? Какова природа характеристического параметра, связанного с природой и концентрацией неэлектроактивного вещества? И какова природа токов в этом случае?

7. На с. 113. В таблице приведены значения относительной погрешности моделирования. Необходимо ли с точностью до 6 знака после запятой приводить эти значения? И чем обусловлено различие более, чем в два раза значений погрешностей в анодной и остаточной области?

8. Горизонтальную ось на рисунках с распределением фрактальной размерности и количества перколяционных каналов следовало бы масштабировать не по расчетному показателю $\ln(z)$, а по исходному – потенциалу E . Это позволило бы лучше ориентироваться в кривых, проводить факторный анализ, сравнивать полученные кривые с исходными вольтамперограммами.

9. На с. 145 в табл. 5.2 приведены доверительные интервалы значений активационных параметров. Сколько параллельных измерений циклов (n) проводили в исследуемом температурном диапазоне и при какой доверительной вероятности P рассчитывали доверительные интервалы. Данные условия n и P следовало бы указывать; например, в конце названия таблицы в скобках.

10. С. 147, рис. 5.14. В условиях данного эксперимента в течение 100 циклов меняется ли фрактальная структура поверхности пленочного сенсора

(его D и b)? Вопрос вызван наличием пика вокруг 20-22 циклов. Чем он обусловлен?

Приведенные выше вопросы и замечания в целом не снижают общей положительной оценки работы и не ставят под сомнение основные научные и практические результаты диссертационной работы.

Диссертация Максютовой Эльзы Ильдусовны на соискание ученой степени кандидата химических наук является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны универсальные подходы к решению задач кинетики, термодинамики и в прикладном ракурсе – задачи аналитической химии.

Диссертация соответствует требованиям п. 9 Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года (с последующими изменениями), а ее автор Максютова Эльза Ильдусовна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Максютовой Э.И. и отзыв обсужден на заседании кафедры «Аналитическая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (протокол № 10 от «03» июля 2023 г.)

Отзыв составил:

Доктор химических наук, доцент
заведующий кафедрой «Аналитическая
и физическая химия»
ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет»




Богомолов Андрей Юрьевич

Докторская диссертация защищена по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия
Даю согласие на обработку персональных данных.

Адрес организации: 443100, г. Самара, Молодогвардейская, д. 244
Рабочий телефон: 8(846) 332-22-00
Адрес эл. почты: a.bogomolov@samgtu.ru



Подпись  заверяю
Учёный секретарь федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Самарский государственный
технический университет»
Ю.А. Малиновская