

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу *Максютовой Эльзы Ильдусовны «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

Диссертационная работа Максютовой Эльзы Ильдусовны посвящена изучению физико-химических свойств электрохимических систем в условиях вольтамперометрического анализа следовых концентраций органических соединений, содержащих химические связи с разной полярностью.

Тема работы представляется интересной и **актуальной**. Созданию вольтамперометрических мультисенсорных систем типа «электронный язык» посвящено много работ как отечественных, так и зарубежных. Данные системы позволяют проводить экспресс-анализы веществ без детального анализа каждого компонента по отдельности. В основном это исследования вольтамперометрического поведения электроактивных веществ с четким пиком окисления/восстановления. При этом в подобных работах физико-химические параметры, как правило, рассчитывались по токам пиков на вольтамперограммах. Исследования, когда анализируемое вещество присутствует в следовых количествах или является неэлектроактивным, ранее не проводились. Таким образом, диссертационная работа Э.И. Максютовой решает проблему физико-химического анализа реакций и процессов на границе раздела фаз электрод/раствор с участием следовых количеств химических компонентов и его количественное описание для микро- и нано-объектов.

В качестве объектов исследования выбраны электрохимические системы на основе: макрообъектов – углеродсодержащие электроды (графитовый, угольный пастовый, пленочный полианилиновый электроды); микрообъектов – фоновые растворы электроактивных и неэлектроактивных компонентов (БАВ, органические масла, электроактивные мономеры в следовых количествах, с молярной концентрацией на уровне предела обнаружения вольтамперометрии). Следует подчеркнуть высокий уровень планирования эксперимента в работе Э.И. Максютовой со всесторонним обоснованием предложенных подходов, методов и сенсорных систем, обеспечивающих достижение поставленной цели и задач диссертационного исследования.

К очевидной *научной новизне* исследования относится определение и количественное описание фрактальных физико-химических характеристик



электрохимических систем, установление их взаимосвязи с природой электродов, объемной концентрацией химических компонентов и качественным составом исследуемых жидкостей.

*Практическая значимость* работы следует из содержимого глав 3-5, где соискателем подробно описаны основные результаты исследований. Все эти результаты способствуют созданию новых и совершенствованию существующих вольтамперометрических систем для исследования реакций и процессов с участием электроактивных соединений в следовых количествах и неэлектроактивных веществ. Важнейшими практическими достижениями диссертационной работы являются: подход к определению физико-химических характеристик электрохимических реакций и процессов с использованием вольтамперных временных рядов неэлектроактивных веществ и следовых количеств деполяризаторов; методика вольтамперометрического распознавания витаминов группы В и подход к термодинамическому анализу на основе индикаторной реакции электрополимеризации анилина и его аналогов в присутствии БАВ; методика вольтамперометрического определения следовых количеств электроактивных компонентов на примере триптофана на платиновом и графитовом электродах на основе физико-химических характеристик электродных процессов.

Основные выводы диссертационной работы базируются на надёжных экспериментальных данных, полученных с привлечением современных методов физико-химического исследования, в том числе машинного обучения, что позволяет признать их достоверными и не вызывающими сомнений.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание работы. Диссертация изложена на 180 страницах машинописного текста, содержит 6 таблиц, 74 рисунка и список литературы из 246 наименований.

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 дискретных геометрических инвариантов.

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.

**Выводы**, сформулированные соискателем в работе, логичны, обоснованы и следуют из представленных данных.

Результаты работы широко апробированы на российских и международных конференциях и достаточно полно опубликованы 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.

Задачи, поставленные в диссертации, выполнены полностью.

Характеризуя работу в целом, хочется отметить, что диссертация Э.И. Максютовой представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком уровне с привлечением эффективных экспериментальных методов.

Несмотря на общее положительное заключение по работе имеется **ряд замечаний и вопросов** принципиального характера по диссертации:

- 1) в литературном обзоре представлены в основном два метода обработки вольтамперометрических массивов данных – МГК и ПЛС; подходят ли другие известные методы машинного обучения для обработки временных электрохимических данных, кроме разработанных в работе методов?
- 2) на стр. 61 диссертации представлены фотографии поверхности сенсора до и после 2000 циклов регистрации вольтамперограмм; было бы полезным независимым методом оценить фрактальную размерность по-



верхности и сравнить ее с фрактальной размерностью, рассчитанной по предложенным в работе подходам; например, определить фрактальную размерность по данным электронного микроскопа;

- 3) в работе для математического моделирования использовали метод главных компонент и проекцию на латентные структуры; их применение обосновано, правильность представленных результатов не вызывает сомнений; но не всегда соискателем отмечается точность и критерии правильности построения модели, которые приняты и использовались в работе; при обсуждении результатов следовало бы не только приводить значения, например, RMSEC на рис. 3.24, но и провести сравнение точности моделирования с точностью измерения электрохимических сигналов в выбранных условиях работы потенциостата/гальваностата; это позволяет надежно оценить случайную и систематическую составляющую погрешности эксперимента, и оценить/обосновать правильность выбора метода моделирования;

4) метод ДГИ и результаты исследования электрохимического поведения сенсоров, количественного описания их «старения» и определения следов веществ в работе представлены в излишне «математизированном» формате; такой параметр, как угол корреляции, фактически, является коэффициентом корреляции, который понятен для широкого круга исследователей; особенности моделей (например, геометрических), используемых для моделирования вольтамперометрических сигналов, можно было не отражать в обсуждении результатов, а некоторые параметры и их название/определение адаптировать к понятиям электрохимии и метрологии аналитической химии;

5) с какой фрактальной размерностью образовывалась полимерная пленка при определении витаминов?

6) влияет ли природа БАВ на фрактальную размерность сенсорной поверхности? Можно ли связывать это изменение (при наличии) с термодинамическими параметрами индикаторной реакции полимеризации маркера?

7) сколько по времени функционирует пленочный полианилиновый сенсор в условиях темпоральной регистрации вольтамперометрических данных?

8) при использовании маркерного подхода к регистрации сигналов с анилином электрод фактически является одноразовым; какие способы регенерации пленочного полианилинового сенсора можно применить для экономии электродных материалов?

Сделанные замечания не имеют принципиального характера и не ставят под сомнение достоинства работы, их назначение – привлечь внимание автора к некоторым недоработкам.

Полный анализ диссертационной работы и автореферата позволяют сделать следующее заключение:

Содержание диссертации соответствует квалификационным требованиям паспорта работ по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Материалы опубликованы в открытой печати в необходимом объеме.

Диссертационная работа «Особенности электрохимического поведения сенсорных систем на основе графитового, угольно-пастового и полианилинового электродов в условиях их непрерывного функционирования» удовлетворяет требованиям пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. (№ 842), и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для физической химии, и вносит вклад в развитие теории и практики вольтамперометрических методов анализа. Убедена, что Максютова Эльза Ильдусовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (02.00.02 – аналитическая химия),  
профессор, заведующий кафедрой физики и химии  
ФГБОУ ВО «Уральский государственный  
экономический университет»



Стожко Наталия Юрьевна  
15.08.2023

620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной воли, д. 62/45,  
тел. +7 (343) 283-10-13; e-mail: [stozhko@uea.ru](mailto:stozhko@uea.ru)

Подпись Н.Ю. Стожко удостоверяю.

Ученый секретарь ученого совета



Надеина Е.А.