

Анализ вещества**Substances analysis**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-2-5-14>**ИНДИКАТОРНЫЙ УГОЛЬНО-ПАСТОВЫЙ ЭЛЕКТРОД
ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

© **Дмитрий Маркиэлович Аронбаев***, **Сергей Дмитриевич Аронбаев**,
Гавхар Зарифовна Нармаева, **Дильноза Тошевна Исакова**

Самаркандский государственный университет, Узбекистан, 140104, Самарканд, Университетский бульвар, 15;

*e-mail: diron51@mail.ru*Статья поступила 6 сентября 2019 г. Поступила после доработки 23 ноября 2019 г.**Принята к публикации 27 ноября 2019 г.*

Описаны процедура изготовления индикаторного угольно-пастового электрода эргономичной конструкции и его апробация в вольтамперометрическом определении ряда веществ неорганического и органического происхождения. Электрод изготовлен из стержня графита особой чистоты диаметром 6 мм и длиной 70 мм, покрытого изоляцией, на конце которого расположена полость, заполненная электроактивным углеродсодержащим материалом. Характерные особенности предлагаемого электрода — изоляционная оболочка корпуса из термоусадочной трубки, покрытие поверхности полости электролитически нанесенной токопроводящей металлической пленкой — позволяют упростить конструкцию электрода, улучшить его механическую прочность, продлить срок эксплуатации, а также обеспечивают возможность объемной и поверхностной модификации с экономичным расходом реагентов-модификаторов. Работоспособность и метрологические характеристики нового индикаторного угольно-пастового электрода оценили при анализе продуктов питания, напитков, природных объектов и фармацевтических препаратов с использованием различных вариантов вольтамперометрии: циклической с линейной разверткой, квадратно-импульсной, дифференциально-импульсной, инверсионной. При использовании разработанного электрода, модифицированного пленкой висмута, для определения ионов кадмия и свинца линейный динамический диапазон градуировочной характеристики составил 10 – 110 и 10 – 160 мкг/дм³ соответственно. В случае электрода, объемно модифицированного микрочастицами диоксида марганца, линейный динамический диапазон градуировочной характеристики для определения рибофлавина составил 0,01 – 0,2 ммоль/л (3,76 – 75,3 мг/л). Этот же электрод, модифицированный наночастицами MnO₂, полученными в ходе восстановления ионов Mn (VII) ионами Mn (II) в нейтральной среде, был применен для хронопоамперометрического определения перекиси водорода в модельных и фармацевтических препаратах с пределом обнаружения H₂O₂ 0,03 ммоль/л. Простота изготовления предложенного индикаторного угольно-пастового электрода, его хорошие эксплуатационные характеристики, экономичность при использовании дорогостоящих и дефицитных модификаторов позволяют рекомендовать его для использования в вольтамперометрическом анализе и конструировании различных биосенсорных систем.

Ключевые слова: углеродсодержащие электроды; угольно-пастовый электрод; модифицированные углеродсодержащие электроды; вольтамперометрический анализ; циклическая и дифференциально-импульсная вольтамперометрия; тяжелые металлы; перекись водорода; витамин B₂; определение.

INDICATOR CARBON-PASTE ELECTRODE FOR VOLTAMMETRIC ANALYSIS

© **Dmitry M. Aronbaev***, **Sergey D. Aronbaev**,
Gavkhar Z. Narmaeva, **Dilnosa T. Isakova**

Samarkand State University, 15 Universitetsky Boulevard, Samarkand, 140104, Uzbekistan; *e-mail: diron51@mail.ru*Received September 6, 2019. Revised November 23, 2019. Accepted November 27, 2019.*

A procedure for manufacturing an indicator carbon-paste electrode of ergonomic design and testing of the electrode for voltammetric determination of a number of substances of inorganic and organic origin are

described. This electrode is made of a high purity graphite rod ($\varnothing 6$ mm, $L = 70$ mm) coated with insulation and having a cavity filled with electroactive carbon-containing material at the end of the rod. The characteristic features of the proposed electrode — the insulating body shell made of heat-shrink tube and electrolytic coating of the cavity surface with a conductive metal film — can simplify the design of the electrode and improve the mechanical strength, extend the life of the electrode, and provide the possibility of volumetric and surface modifications with sparing application of the modifying reagents. The performance and metrological characteristics of the new indicator carbon paste electrode were evaluated in testing food, beverages, natural objects for heavy metal ions and pharmaceuticals for hydrogen peroxide and riboflavin (vitamin B₂) using various options: cyclic voltammetry with a linear sweep, square pulse, differential pulse, and inverse voltammetry. When using the developed electrode modified with a bismuth film for determination of cadmium and lead ions, the linear dynamic range of the calibration characteristic was 10 – 110 and 10 – 160 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, respectively. The linear dynamic range of the calibration characteristic for riboflavin determination was 0.01 – 0.2 mmol/liter (3.76 – 75.3 mg/liter) for electrode volume-modified with the microparticles of manganese dioxide. The same electrode, modified with MnO₂ nanoparticles obtained during reduction of Mn (VII) ions by Mn (II) ions in a neutral medium was used in chronoamperometric determination of hydrogen peroxide in model and pharmaceutical preparations with a detection limit 0.03 mmol/liter for H₂O₂. The simplicity of manufacturing the developed indicator carbon-paste electrode, high performance, and cost-effectiveness when using expensive and scarce modifiers, allows us to recommend it to be used in voltammetric analysis and design of various biosensor systems.

Keywords: carbon-containing electrodes; carbon-paste electrode; modified carbon-containing electrodes; voltammetric analysis; cyclic and differential-pulse voltammetry; heavy metals; hydrogen peroxide; vitamin B₂; determination.

Введение

Вольтамперометрический анализ (ВА) с использованием твердых электродов с каждым годом расширяет сферу своего применения в определении микроконцентраций веществ неорганического и органического происхождения [1]. При этом основной проблемой остается возможность получения стабильного и воспроизводимого аналитического сигнала в выбранных условиях регистрации вольтамперограммы [2].

Учитывая тот факт, что формирование отклика электрода в электрохимической системе происходит на границе раздела фаз электрод – раствор, амплитуда и воспроизводимость аналитического сигнала будут зависеть от правильности выбора электрода, т.е. от природы материала, состояния его поверхности, наличия модифицирующих веществ и т.п. В связи с этим значительное внимание следует уделять способам химической и физической модификации поверхности электродов, способам их регенерации и расширения рабочей области потенциалов.

С этой точки зрения электроды из углеродсодержащих материалов, например графита и стеклоуглерода, перспективно использовать для вольтамперометрического анализа. Именно совокупность механических, химических и электрических свойств этих материалов позволяет создавать электроды, обеспечивающие чувствительность и селективность определения [3].

Рассматривая развитие исследований по созданию твердых электродов для ВА, нельзя обойти вниманием создание так называемых угольно-пастовых электродов в конце 60-х – начале 70-х годов прошлого столетия. Основная идея разработки таких электродов заключалась в по-

лучении электроактивной пасты, состоящей из смеси графитового порошка и связующего [4], в роли которого, как правило, выступают невысыхающие масла [5]. Этой пастой заправляли стеклянную или тефлоновую трубку с металлическим стержнем внутри. Он выполнял одновременно роль поршня для выталкивания из трубки порции углеродсодержащей пасты и электрического контакта для подключения к задающе-измерительному устройству.

С тех пор было предложено немало конструкций угольно-пастовых электродов, предназначенных для различных вариантов вольтамперометрического анализа [6]. Однако большинство этих конструкций, несмотря на удовлетворительные метрологические параметры измерений аналитического сигнала, имели ограниченный срок службы, и электроактивную пасту готовили чуть ли не ежедневно. Это, особенно в случаях изготовления и применения модифицированных электродов, приводит к перерасходу дефицитных и дорогостоящих модификаторов, входящих в состав углеродсодержащих паст.

Замена материала связующего на полиэтилен высокого давления, эпоксидные смолы, парафин, предложенные в патентах [7, 8], существенно упростила конструкцию электродов и продлила срок их эксплуатации, но также ограничила возможности их модификации реагентами, относящимися к дефицитным и дорогостоящим (нано- и микрочастицы драгоценных металлов, их оксиды, вновь синтезированные опытные образцы органических соединений и пр.). При этом длительное «созревание» электроактивной смеси, заполняющей внутреннюю полость трубки (до 10 – 12 суток), образование воздушных полостей

в трубке при застывании угольно-парафиновой смеси и ухудшение со временем контакта медной проволоки с электроактивной массой также вызвали массу неудобств в эксплуатации электродов. Кроме того, при объемной модификации электроактивной массы соответствующим реагентом также имеет место существенный перерасход дефицитных модифицирующих реактивов, особенно при отработке методики модифицирования электрода.

Представляет интерес конструкция угольно-пастового электрода для вольтамперометрического анализа, описанная в авторском свидетельстве [9]: этот электрод состоит из графитового корпуса, в который ввинчен поршень из такого же материала, снабженный винтовой нарезкой для выталкивания пасты. Внешняя поверхность корпуса покрыта водостойким неэлектропроводным лаком для изолирования графита от раствора электролита. Этот вариант конструкции электрода дешевле и проще в изготовлении, но, как отмечают сами авторы, менее устойчив к механическим нагрузкам и имеет другие недостатки: наличие подвижных частей (ввинчивающийся поршень) уменьшает надежность и, как правило, сроки службы электрода; покрытие поверхности корпуса неэлектропроводным лаком не гарантирует должной изоляции корпуса электрода, так как лаковая поверхность со временем подвергается растрескиванию и набуханию в растворителях.

В научной литературе можно встретить немало описаний электродов, в том числе модифицированных, предназначенных для электрохимических измерений [10 – 24]. Но и они, наряду с определенными достоинствами, обладают рядом недостатков, связанных или со сложностью изготовления, требующего дефицитных материалов и специального оборудования, или удобством в эксплуатации и универсальностью.

Цель настоящей работы — разработка новой эргономичной конструкции угольно-пастового электрода для вольтамперометрического анализа и оценка его возможностей.

Экспериментальная часть

Изготовление электрода. В качестве заготовок для корпуса электродов использовали графитовые стержни особой чистоты по ГОСТ 17818.15–90 (Графит. Метод спектрального анализа), предназначенные для атомно-эмиссионной спектроскопии.

Заготовки диаметром 6 мм и длиной ~70 мм пропитывали расплавленным парафином под вакуумом. На одном из торцов стержня просверливали лунку диаметром чуть меньше диаметра заготовки и глубиной 3 – 5 мм. Заготовку

вставляли в термоусадочную трубку, например ISKE2-(3X)G:6.4/2.1 с клеевым слоем (коэффициент усадки 3:1), таким образом, чтобы с противоположного от лунки конца оставалось 10 – 15 мм для подключения контактов электролитической ячейки. Заготовку с термоусадочной трубкой нагревали до 125 °С струей горячего воздуха или паяльником.

После термоусадки пленку подрезали по краю торца с лункой. Лунку электрода покрывали тонким слоем меди (серебра, золота) электролитическим способом при плотности тока ~10 мА/см² в течение 10 мин. Затем электроды высушивали при комнатной температуре в течение 8 – 10 ч. Процедура нанесения слоя электролитически осажденного металла способствует снижению омического сопротивления электрода и улучшает сцепление углеродсодержащей пасты с угольной заготовкой.

Углеродсодержащую пасту готовили смешением тонкодисперсного графитового порошка, полученного измельчением того же материала, что и сами заготовки, с расплавленным парафином в соотношении 1:1 по массе.

Объемную модификацию композитной смеси в соответствии с поставленной задачей проводили введением в расплавленную углеродсодержащую пасту реагента-модификатора при тщательном перемешивании.

Расплавленную модифицированную углеродсодержащую массу с помощью стеклянной или деревянной палочки помещали в лунку заготовки электрода, закрепленного вертикально. При этом объем пасты в лунке составлял всего 0,05 – 0,1 см³. Электрод оставляли на 1 – 2 суток для полного застывания пасты и схватывания ее с поверхностью графитового корпуса. Затем слой, выступающий за пределы термоусадочной трубки, удаляли шлифовкой наждачной бумагой «нулевка», и поверхность полировали на фильтровальной бумаге и стеклянной пластине.

Регистрация вольтамперных кривых. Вольтамперометрические кривые регистрировали в стеклянной трехэлектродной ячейке в соответствующих фоновых электролитах. Ячейка содержала индикаторный рабочий электрод, вспомогательный электрод из платиновой проволоки диаметром 0,2 мм и насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения ЭСЛ1-М4. В качестве задающе-измерительного устройства использовали компьютеризированный ВА-комплекс на базе универсального полярографа ПУ-1 [25]. Для циклических измерений при высоких скоростях сканирования потенциалов использовали потенциостат-гальваностат Р-40Х (ПО «Элинс», Черноголовка).

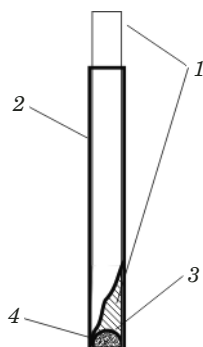


Рис. 1. Угльно-пастовый электрод для вольтамперометрического анализа: 1 — корпус электрода из графитового стержня; 2 — изоляционная оболочка из термоусадочной трубки; 3 — металлическая пленка, электролитически осажденная на поверхность лунки; 4 — электроактивная углеродсодержащая композиция

Fig. 1. Carbon-paste electrode for voltammetric analysis: 1 — electrode body made of graphite rod; 2 — insulating heat shrink tube; 3 — metal film electrodeposited on the cavity surface; 4 — electroactive carbon-containing composition

Обсуждение результатов

Основная задача, которая стояла перед авторами этой статьи, заключалась в упрощении конструкции твердых электродов, предназначенных для проведения вольтамперометрических измерений, повышении надежности их эксплуатации и расширении ассортимента углеродсодержащих композитных материалов с экономичным расходованием модификатора, входящего в их состав.

Судя по результатам, полученным в ходе эксперимента, эта задача была решена изготовлени-

ем электрода (рис. 1), корпус которого выполнен из графитового стержня, который имеет на одном из торцов полость, заполненную электроактивной углеродсодержащей пастой (композитом).

Характерные особенности изготовленного электрода (изоляционная оболочка графитового корпуса из термоусадочной трубки, покрытие поверхности токопроводящей металлической пленкой) позволяют упростить его конструкцию по сравнению с традиционно используемыми угльно-пастовыми электродами и повысить его эксплуатационную надежность.

Работоспособность и возможности предложенного электрода оценили при определении ряда неорганических и органических веществ.

Определение группы тяжелых металлов инверсионно-вольтамперометрическим методом с использованием ртутно-пленочного графитового электрода. Электрод с отполированной до зеркального блеска поверхностью подвергали модификации ртутью способом *in situ*. Для этого электрод помещали в измерительную ячейку с 20 мл фонового электролита (0,2 М HCl), добавляли 0,2 мл 10^{-4} М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и проводили накопление ртути при $-0,2$ В относительно Ag/AgCl электрода в течение 5 мин. Время от времени осуществляли развертку потенциала в диапазоне $-1,2$ В – $+0,3$ В со скоростью сканирования 20 – 50 мВ/с. Электрод считали подготовленным, если он давал отклик на ионы ртути в диапазоне, соответствующем растворению ртути с подложки из композита графит – парафин ($-0,05$ – $+0,2$ В). При этом учитывали форму и воспроизводимость анодного пика.

Таблица 1. Результаты определения Cd, Pb, Cu в продуктах питания, почве и природных водах методом инверсионной вольтамперометрии ($n = 3$; $P = 0,95$; фон — 0,2 М HCl + 10^{-4} М Hg^{2+} , $E_{\text{накопления}} = -1,1$ В, $\tau = 20$ с, скорость развертки — 50 мВ/с)

Table 1. The results of Cd, Pb, and Cu determination in food, soil and natural waters using inversion voltammetry ($n = 3$; $P = 0.95$; background — 0.2 М HCl + 10^{-4} М Hg^{2+} , $E_{\text{accumulation}} = -1.1$ V, $\tau = 20$ sec, sweep rate — 50 mV/sec)

Анализируемый объект	Найдено Me, мг/кг								
	ПДК	Cd	S_r	ПДК	Pb	S_r	ПДК	Cu	S_r
Вода питьевая	0,001	—	—	0,03	—	—	1	0,08	0,01
Пиво «Пульсар» 12 %	0,003	0,002	0,001	0,03	0,006	0,001	1	0,41	0,007
Сок яблочный	0,003	0,027	0,008	0,25	0,17	0,003	5	0,97	0,007
Консервы «Сардины в масле»	0,20	0,11	0,012	1,5	0,15	0,008	10	6,94	0,032
Масло растительное	0,04	—	—	0,08	0,07	0,01	0,5	0,41	0,03
Фасоль	0,02	0,11	0,008	0,5	0,73	0,04	5	2,12	0,04
Хлеб ржаной	0,02	—	—	0,03	—	—	5	0,49	0,03
Хлеб из муки в/с	0,02	—	—	0,03	<0,02	—	5	2,18	0,04
Вода р. Зеравшан	0,02	0,002	0,001	0,06	0,035	0,009	0,1	0,06	0,008
Почва (г. Ургут)	0,20	Следы	—	0,5	0,21	0,03	0,5	0,18	0,014
Почва п. «Геофизика»	0,20	—	—	0,5	0,32	0,03	0,5	0,11	0,010
Почва п. «Геология»	0,20	—	—	0,5	0,49	0,04	0,5	0,14	0,011
Почва п. «Аэропорт»	0,20	0,16	0,021	0,5	0,62	0,05	0,5	0,18	0,009

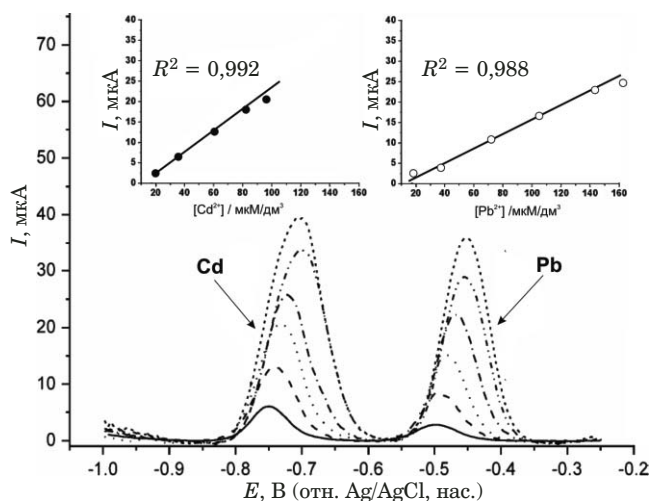


Рис. 2. Вольтамперограммы модельных растворов Cd^{2+} и Pb^{2+} с концентрациями 25, 50, 75, 100, 125 и 150 мкг/дм³ ($E_{\text{электр}} = -1,2$ В; время накопления — 60 с; скорость развертки потенциала $v = 50$ мВ/с)

Fig. 2. Voltammograms of Cd^{2+} and Pb^{2+} model solutions with concentrations of 25, 50, 75, 100, 125, and 150 µg/dm³ ($E = -1.2$ V; τ — 60 sec; sweep rate $v = 50$ mV/sec)

Разработанный ртутно-пленочный графитовый электрод (РПГЭ) применяли для определения ионов кадмия, свинца и меди в объектах окружающей среды, напитках и продуктах питания с использованием метода добавок [24]. Подготовку проб к анализу осуществляли в соответствии с принятыми методиками^{1,2}.

В табл. 1 приведены результаты анализа ряда образцов.

Изготовление угольно-пастового электрода, модифицированного пленкой висмута. Электрод изготовлен аналогично описанному выше, за исключением того, что поверхность лунки покрывали пленкой серебра, нанесенной электролитически.

Модификацию висмутом проводили методом *ex situ* из 0,001 М раствора нитрата висмута (III) в 0,2 М соляной кислоте при $-0,5$ В относительно хлоридсеребряного электрода в течение 5 мин (300 с). Полученный электрод трижды промывали бидистиллированной водой. При этом Bi-модифицированный электрод покрывался темной тусклой пленкой.

На рис. 2 приведена вольтамперограмма раствора, содержащего ионы кадмия и свинца, заре-

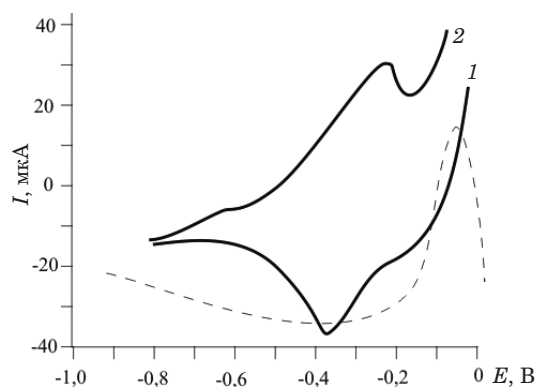


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы для Bi-модифицированного электрода: 1 — в фоновом электролите; 2 — в 0,1 мМ растворе рибофлавина (фоновый электролит — буферный раствор Бриттона – Робинсона, pH = 2; скорость сканирования — 100 мВ/с)

Fig. 3. Cyclic voltammograms for Bi-modified electrode in: 1 — background electrolyte; 2 — 0.1 mM riboflavin solution (background electrolyte — Britton – Robinson buffer, pH = 2; scanning rate — 100 mV/sec)

гистрированная с использованием Bi-модифицированного электрода [26].

Линейный динамический диапазон градуировочной характеристики (R^2 — не менее 0,988) для определения ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} составляет 10 – 110 и 10 – 160 мкг/дм³ соответственно.

Результаты определения кадмия и свинца в модельных растворах приведены в табл. 2.

Проведенные исследования показали принципиальную возможность использования предлагаемого угольно-пастового электрода, поверхность которого модифицирована висмутовой пленкой, для анализа реальных объектов.

Определение витамина B₂ с использованием угольно-пастового электрода, модифицированного пленкой висмута. Этот же Bi-модифицированный электрод применили для определения витамина B₂ методом циклической вольтамперометрии [27].

На рис. 3 приведена циклическая вольтамперограмма 0,1 мМ раствора рибофлавина (вита-

Таблица 2. Результаты определения ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} в модельных растворах

Table 2. The results of Cd^{2+} and Pb^{2+} ion determination in model solutions

Определяемый элемент	Введено, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³
Cd	25,0	21,3 ± 1,6
	50,0	44,1 ± 1,4
	100,0	105,4 ± 5,2
Pb	20,0	18,2 ± 1,8
	40,0	36,1 ± 1,6
	80,0	86,8 ± 5,4

¹ ГОСТ 33824–2016. Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка). — М.: Стандартинформ, 2016. — 22 с.

² ГОСТ 31866–2012. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. — М.: Стандартинформ, 2013. — 22 с.

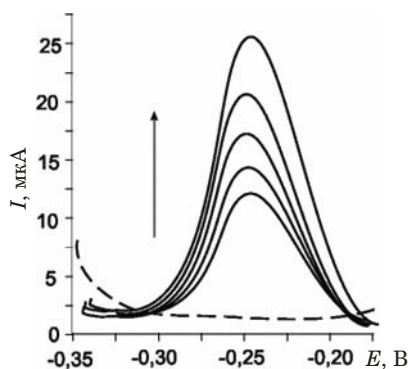


Рис. 4. Вольтамперограммы 0,5 мкМ раствора витамина В₂, зарегистрированные с использованием Bi-модифицированного электрода при последовательном введении стандартных добавок (фоновый электролит — буферный раствор Бриттона – Робинсона, pH = 2, $E_{\text{накопл}} = -1,0$ В, $\tau_{\text{накопл}} = 90$ с; $v = 100$ мВ/с)

Fig. 4. Voltammograms of 0.5 μ M riboflavin solution recorded using Bi-modified electrode at sequential introduction of standard additives (background electrolyte — Britton – Robinson buffer, pH = 2, $E = -1.0$ V, $\tau = 90$ sec; sweep rate $v = 100$ mV/sec)

мин В₂), зарегистрированная с использованием Bi-модифицированного электрода при следующих условиях: фоновый электролит — буферный раствор Бриттона – Робинсона (pH = 2); скорость сканирования — 100 мВ/с.

На рис. 4 показаны вольтамперограммы для Bi-модифицированного электрода в 0,5 мкМ растворе витамина В₂ при последовательном введении стандартных добавок. Уравнение градуировочной характеристики для определения витамина В₂: $y = 0,8897 + 28,36x$ ($R^2 = 0,9982$).

Апробацию разработанного метода проводили при анализе трех лекарственных препаратов, содержащих витамин В₂:

поливитаминного сиропа для детей Пиковит® (ООО «КРКА ФАРМА»), 1 мг В₂ в 5 мл (образец А); раствора рибофлавина-мононуклеотида для инъекций 1 %-ного (Фармстандарт-Уфа Вита, Россия) (образец В); Бенгавита в таблетках

(ОАО «Валента фармацевтика», Россия), 100 мг В₂ (образец С).

Арбитражным служил флуориметрический метод определения В₂ (табл. 3).

Как видно из данных табл. 3, результаты анализа, полученные двумя независимыми методами — вольтамперометрическим с Bi-модифицированным электродом и флуориметрическим, согласуются друг с другом и с заявленными содержаниями витамина В₂.

Применение угольно-пастового электрода, объемно модифицированного диоксидом марганца, для определения рибофлавина (витамина В₂). Электрод готовили, как описано выше. Объемную модификацию электрода диоксидом марганца проводили введением 10 % (по массе) тонкоперетертого MnO₂ в расплавленную смесь графитового порошка и парафина. Циклические вольтамперограммы регистрировали без перемешивания раствора со скоростью развертки потенциала (сканирования) 0,01 – 0,5 В/с. Сначала регистрировали вольтамперограммы фонового электролита с определенным значением pH, затем в электрохимическую ячейку вносили стандартную пробу с известным содержанием рибофлавина или анализируемую пробу (диапазон сканирования потенциалов — -0,5 – +0,5 В). Для количественной оценки использовали дифференциальную импульсную вольтамперометрию с оптимизированными параметрами в диапазоне потенциалов от -0,5 В до +0,3 В.

Рисунок 5 демонстрирует возможность применения электрода в циклической вольтамперометрии с большими скоростями развертки потенциала.

Результаты проведенных исследований послужили основанием для оптимизации условий регистрации вольтамперных кривых с использованием компьютеризированного полярографа ПУ-1:

Параметр	Значение
Режим	Дифференциально-импульсный
Ячейка	Трехэлектродная

Таблица 3. Результаты вольтамперометрического с Bi-модифицированным электродом и флуориметрического определения витамина В₂ в образцах фармацевтической продукции ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 3. The results of voltammetric determination with Bi-modified electrode and fluorometric determination of vitamin В₂ in the pharmaceutical products ($n = 3$; $P = 0,95$)

Образец	Заявленное содержание витамина В ₂ , мг	Определено ВА методом с Bi-модифицированным электродом						Определено флуориметрическим методом					
		$\bar{x}$, мг	s	s_r , %	$t_{[4,3]}^*$	R , %		$\bar{x}$, мг	s	s_r , %	$t_{[4,3]}^*$	R , %	$*F_{[19]}$
A	1	1,01 ± 0,08	0,247	6,0	0,85	101		0,98 ± 0,02	0,145	2,1	1,12	98	2,93
B	10	9,97 ± 0,18	0,384	1,48	0,89	99,7		9,94 ± 0,15	0,348	1,22	0,85	99,4	1,21
C	100	99,40 ± 0,86	0,833	0,7	1,45	99,4		99,96 ± 1,42	1,07	1,14	0,06	100	1,64

* В квадратных скобках указаны критические значения параметров.

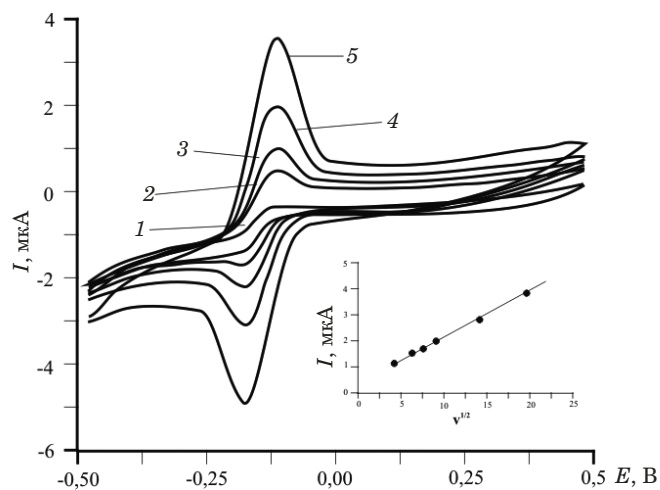


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы 0,1 мМ раствора рибофлавина, зарегистрированные с использованием модифицированного диоксидом марганца углеродсодержащего электрода при различных скоростях развертки потенциала (мВ/с): 1 — 10; 2 — 20; 3 — 50; 4 — 100; 5 — 500 (на вставке: зависимость тока пика окисления витамина В₂ от $v^{1/2}$)

Fig. 5. Cyclic voltammograms of 0.1 mM riboflavin solution for carbon-containing electrode modified with manganese dioxide at different scanning rate (mV/sec): 1 — 10; 2 — 20; 3 — 50; 4 — 100; 5 — 500 (inset: dependence of the riboflavin oxidation peak current $v^{1/2}$)

Рабочий электрод Угльно-пастовый,
объемно модифицированный MnO₂
Вспомогательный электрод Платиновый
проволочный диаметром 0,2 мм
Электрод сравнения. Ag/AgCl,
насыщенный KCl
Диапазон развертки потенциала, В. . . . -0,5 – +0,5
Скорость развертки, мВ/с. 100
Амплитуда переменного, мВ. -30
Диапазон тока, А. 0,5 – 10
Задержка с перемешиванием, с. 30

При указанных параметрах настройки были зарегистрированы вольтамперные кривые для построения градуировочной характеристики.

На рис. 6 показаны дифференциально-импульсные вольтамперограммы растворов витамина В₂ различной концентрации, полученные с использованием угльно-пастового электрода, модифицированного диоксидом марганца.

Зависимость аналитического сигнала от концентрации витамина В₂ линейна в диапазоне концентраций 0,01 – 0,2 ммоль/л (3,76 – 75,3 мг/л) и описывается уравнением $I(\text{мкА}) = 3,6556 + 1,3178 \lg C_{\text{В}_2}$ ($R^2 = 0,9924$). Предел обнаружения витамина В₂, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0,0006 ммоль/л (0,22 мг/л).

Таким образом, изготовленный угльно-пастовый электрод, объемно модифицированный диоксидом марганца, обеспечивает низкий предел обнаружения и широкий диапазон определяемых концентраций витамина В₂, что позволя-

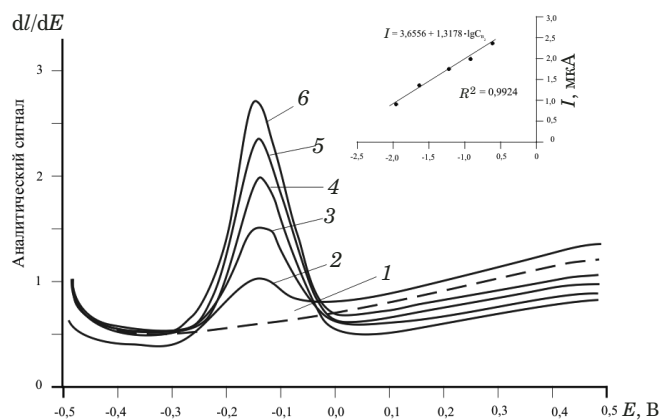
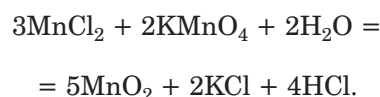


Рис. 6. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы растворов витамина В₂ различной концентрации на модифицированном диоксидом марганца углеродсодержащем электроде: 1 — фон; 2 — 0,01; 3 — 0,02; 4 — 0,05; 5 — 0,10; 6 — 0,20 ммоль/л (фоновый электролит — буферный раствор Бриттона – Робинсона с pH 2; скорость развертки потенциала — 100 мВ/с) (на вставке: зависимость аналитического сигнала I , мкА, от логарифма концентрации витамина В₂, ммоль/л)

Fig. 6. Differential-pulse voltammograms of riboflavin solutions of various concentrations obtained on the carbon-containing electrode modified with manganese dioxide: 1 — background; 2 — 0.01; 3 — 0.02; 4 — 0.05; 5 — 0.10; 6 — 0.20 mmole/liter (background electrolyte – Britton – Robinson buffer with pH 2) (inset: dependence of the analytical signal I , μA , on the logarithm of the riboflavin concentration, mmole/liter)

ет использовать разработанный электрод в рутинных определениях рибофлавина в реальных объектах [28].

Определение перекиси водорода с использованием угльно-пастового электрода, объемно модифицированного наночастицами диоксида марганца [29]. Модифицированный электрод был приготовлен аналогично предыдущему, однако наночастицы диоксида марганца получали «мокрым способом» с использованием окислительно-восстановительной реакции



Для этого были приготовлены растворы, содержащие по 0,1 моль/л перманганата калия и хлорида марганца. Графитовую пудру массой $4,570 \pm 0,010$ г помещали в стакан емкостью 150 мл и одновременно приливали 20 мл приготовленного раствора KMnO_4 и 30 мл MnCl_2 (такое соотношение компонентов теоретически позволяет получить 0,435 г диоксида марганца, что составляет ~10 % от общей массы композита MnO_2/C). Полученную смесь перемешивали со скоростью $>600 \text{ мин}^{-1}$ в течение 1,5 ч, затем отделяли осадок фильтрованием под вакуумом, промывая осадок фильтратом, а затем — биди-

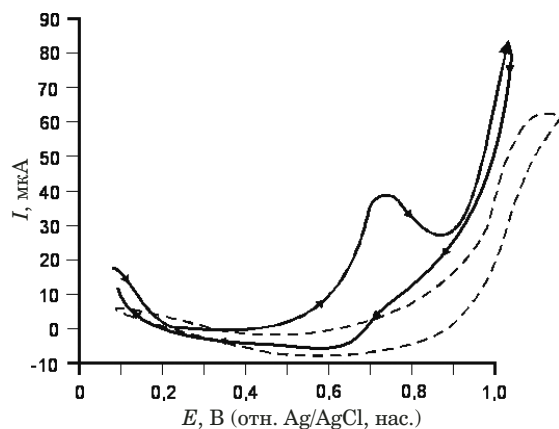


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные с использованием MnO_2/C -композитного электрода: фоновый раствор (0,25 М фосфатный буферный раствор с pH 7,0) — пунктирная кривая; 0,5 мМ раствора перекиси водорода — сплошная кривая (скорость развертки потенциала — 50 мВ/с)

Fig. 7. Cyclic voltammograms obtained using MnO_2/C composite electrode in a background solution (0.25 M phosphate buffer with pH 7.0) (dashed curve) and in a 0.5 mmole/liter hydrogen peroxide solution (sweep rate — 50 mV/sec)

стилизованной водой. На всех этапах получения диоксида марганца проводили контроль каталитической активности по скорости разложения перекиси водорода: в коллоидном растворе MnO_2 , в осадке MnO_2/C на фильтре отмечалась высокая каталитическая активность. Отмытый осадок вместе с фильтром помещали в сушильный шкаф и сушили при температуре 110 °С в течение 2 ч. Высушенный осадок MnO_2/C переносили в фарфоровую чашку и измельчали с помощью стеклянной палочки.

Образцы полученного композита MnO_2/C подвергали микрофотографическим и рентгенофазовым исследованиям, которые подтвердили успешное проведение модификации наночастицами диоксида марганца размерами 20 – 55 нм.

Изучили электрохимическое поведение перекиси водорода на изготовленном MnO_2/C -композитном электроде: циклические вольтамперограммы были зарегистрированы в диапазоне –0,1 – +1,0 В в буферных растворах с различным pH при различных скоростях развертки потенциала (рис. 7).

Пик на анодной ветви вольтамперограммы проявлялся при 0,72 В (относительно Ag/AgCl-электрода), катодный пик — при 0,68 В, при этом амплитуда катодного пика была существенно меньше, чем анодного.

Электрод был использован для определения перекиси водорода хроноамперометрическим методом (потенциал электрода поддерживали равным +0,72 В относительно насыщенного Ag/AgCl электрода).

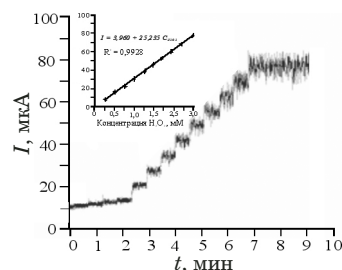


Рис. 8. Амперометрический отклик MnO_2/C -композитного электрода, наблюдаемый при последовательном введении добавок 0,25 мМ раствора перекиси водорода в фоновый электролит при удерживаемом рабочем потенциале +0,72 В относительно насыщенного Ag/AgCl электрода

Fig. 8. Amperometric response of MnO_2/C composite electrode observed upon sequential introduction of hydrogen peroxide solution (0.25 mmole/liter) into the background electrolyte at a working potential of +0.72 V relative to the saturated Ag/AgCl electrode

На рис. 8 приведена зависимость амперометрического сигнала электрода при последовательном добавлении 0,25 мМ раствора перекиси водорода с интервалом 40 с.

Линейный отклик сигнала электрода наблюдается в диапазоне концентраций перекиси водорода 0,1 – 3,0 ммоль/л, предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0,03 ммоль/л.

Заключение

Таким образом, разработан угольно-пастовый электрод эргономичной конструкции для проведения вольтамперометрических измерений: его корпус выполнен из стержня графита спектральной чистоты и покрыт изоляционной оболочкой из термоусадочной трубки. Поверхность полости полусферической или конусной формы на конце стержня покрыта медной или серебряной пленкой, нанесенной электролитически. Пленка улучшает токопроводящие свойства электрода и адгезию электроактивной углеродсодержащей пасты, заполняющей ее, с корпусом электрода.

По сравнению с традиционно используемыми угольно-пастовыми электродами разработанный электрод характеризуется упрощением конструкции, увеличением механической прочности и сроков эксплуатации, а также возможностью объемной и поверхностной модификации с экономичным расходом реагентов-модификаторов.

Работоспособность предлагаемого электрода подтверждена при определении ряда неорганических и органических веществ в широком интервале определяемых содержаний с использованием различных вариантов вольтамперометрии. Установлено, что метрологические характеристики определения (чувствительность и воспроиз-

водимость результатов) не уступают описанным в литературе для угольно-пастовых электродов.

ЛИТЕРАТУРА

- Будников Г. К., Евтюгин Г. А., Майстренко В. Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. — 416 с.
- Электроаналитические методы. Теория и практика / Под ред. Ф. Шольца. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. — 326 с.
- Švancara I., Vytrás K., Barek J., Jiří Zima J. Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis / Anal. Chem. 2001. Vol. 31. N 4. P. 311 – 345. DOI: 10.1080/20014091076785.
- Будников Г. К., Майстренко В. Н., Муринов Ю. И. Вольтамперометрия с модифицированными ультрамикро-электродами. — М.: Наука, 1994. — 239 с.
- Нечепасова Д. И. Классификация жирных масел / Междунар. журн. эксп. образования. 2014. № 1 – 2. С. 182 – 183.
- Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа. — М.: Мир, Бином. Лаборатория знаний. 2003. — 592 с.
- Патент РУз № 04712. Угольно-пастовый электрод / Табачников М. М., Олихова С. В., Геворгян А. М., Жожкун Э. 7G01 № 27/30 INDP 9900590.1.
- Патент РФ № 12862 G 01 N 27/48. Электрод для вольтамперометрического анализа / Назаров Б. Ф., Чернов В. И., Иванов Ю. А. Оpubл. 10.02.2000.
- А. с. СССР № 1315884 G 01 N 27/48. Угольно-пастовый электрод для вольтамперометрического анализа / А. М. Трошенков, А. И. Каменев. Оpubл. 07.06.1987. Бюл. 21.
- Патент РФ 2541798 C1. Способ приготовления индикаторных углеродсодержащих электродов, модифицированных наночастицами металлов, для вольтамперометрического анализа органических соединений / Белова К. А., Лапин И. Н., Светличный В. А., Шабалина А. В. Оpubл. 20.02.2015. Бюл. № 5.
- Zen J.-M., Senthil Kumar A., Tsai D.-M. Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry / Electroanalysis. 2003. Vol. 15. N 13. P. 1073 – 1087. DOI: 10.1002/elan.200390130.
- Стожко Н. Ю., Моросанова Е. И., Колядина Л. И., Фомина С. В. Керамический композиционный электрод для определения селена (IV) методом инверсионной вольтамперометрии / Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 2. С. 170 – 180.
- Edwards G. A., Bergen A. J., Porter M. D. Chemically modified electrodes in Handbook of Electrochemistry. — Elsevier B.V., 2007. P. 296 – 327. DOI: 10.1016/B978-044451958-0.50021-5.
- Шайдарова Л. Г., Будников Г. К. Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии. Обзор / Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 10. С. 1014 – 1037.
- Muresan L. M. Zeolite-modified electrodes with analytical applications / Pure Appl. Chem. 2011. Vol. 83. N 2. P. 325 – 343. DOI: 10.1351/PAC-CON-10-07-08.
- Guo S., Wen D., Dong S., Wang E. Gold nanowire assembling architecture for H₂O₂ electrochemical sensor / Talanta. 2009. Vol. 77. N 4. P. 1510 – 1517. DOI: 10.1006/j.talanta.2008.09.042.
- Riquelme M. A., Lucero M. A., Villagran M., et al. Glassy carbon modified electrode: Polymer and supramolecular assembly of Co(II)-[Tetra(O-Aminophenyl) Porphyrin] new material for electrocatalytic assays / Int. J. Electrochem. Sci. 2012. Vol. 7. N 10. P. 9738 – 9747.
- Pournara A. D., Tarlas G. D., Papaefsathiou G. S. Chemically modified electrodes with MOFs for the determination of inorganic and organic analytes via voltammetric techniques: a critical review / Inorg. Chem. Front. 2010. Vol. 6. P. 3440 – 3455. DOI: 10.1039/c9gi00965e
- Yi Q., Yu W. Nanoporous gold particles modified titanium electrode for hydrazine oxidation / J. Electroanal. Chem. 2009. Vol. 633. N 1. P. 159 – 164. DOI: 10.1016/j.electrochem.2009.05.008.
- Zhao J., Zhu M., Zheng M., et al. Electrocatalytic oxidation and detection of hydrazine at carbon nanotube-supported palladium nanoparticles in strong acidic solution conditions / Electrochim. Acta. 2011. Vol. 56. N 13. P. 4930 – 4936. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.03.014.
- Lin H., Yang J., Liu J., et al. Properties of Pd nanoparticles-embedded polyaniline multilayer film and its electrocatalytic activity for hydrazine oxidation / Electrochim. Acta. 2013. Vol. 90. P. 382 – 392. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.122.
- Sudakova L. A., Malakhova N. A., Stozhko N. Yu. Bismuth Nanoparticles in Stripping Voltammetry of Sulfide Ions / Electroanalysis. 2014. Vol. 26. N 7. P. 1445 – 1448. DOI: 10.1002/elan.201400130.
- Stozhko N., Bukharinova M., Galperin L., Brainina Kh. A Nanostructured Sensor Based on Gold Nanoparticles and Nafion for Determination of Uric Acid / Biosensors. 2018. Vol. 8. N 1. Article 21. DOI: 10.3390/bios8010021.
- Шайдарова Л. Г., Гедмина А. В., Жалдак Э. Р. и др. Селективное вольтамперометрическое определение серусодержащих аминокислот в лекарственных средствах и витаминных комплексах на электроде, модифицированном пленкой из гексахлороплатината рутения / Хим.-фарм. журн. 2018. Т. 52. № 2. С. 34 – 39.
- Аронбаев С. Д., Насимов А. М., Аронбаев Д. М., Насыров Р. Х. Компьютеризированный аналитический комплекс для инверсионной вольтамперометрии на базе универсального полярографа ПУ-1 / Вестн. СамГУ. 2009. № 1(53). С. 47 – 50.
- Аронбаев С. Д., Нармаева Г. З., Аронбаев Д. М. Углеродсодержащие экологически чистые электроды, модифицированные висмутом для вольтамперометрического анализа / Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2018. № 5(47). <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/5181> (дата обращения: 05.09.2019).
- Аронбаев С. Д., Нармаева Г. З., Аронбаев Д. М. Исследование поведения углеродистого электрода, модифицированного пленкой висмута, в вольтамперометрическом определении витамина B₂ / Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2019. № 3(57). <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6974> (дата обращения: 05.09.2019).
- Aronbaev D. M., Aronbaev S. D., Narmaeva G. Z., Isakovs D. [Аронбаев С. Д., Нармаева Г. З., Аронбаев Д. М.] Application of a composite MnO₂ / C electrode for voltammetric determination riboflavin in pharmaceutical preparations / Авиценна. 2019. № 41. С. 4 – 9.
- Narmaeva G. Z., Aronbaev S. D., Aronbaev D. M. Modified carbon graphite electrode by nano particles of manganese dioxide and its analytical application / Proc. of International Conference “Process Management and Scientific Developments”. Birmingham, United Kingdom, November 14, 2019. P. 176 – 184. DOI: 10.34660/INF.2019.1.4090.

REFERENCES

- Budnikov G. K., Evtyugin G. A., Maystrenko V. N. Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology and medicine. — Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2012. — 416 p. [in Russian].
- Electroanalytical methods. Theory and Practice / Ed. by F. Scholz. — Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2006. — 326 p. [in Russian].
- Švancara I., Vytrás K., Barek J., Jiří Zima J. Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis / Anal. Chem. 2001. Vol. 31. N 4. P. 311 – 345. DOI: 10.1080/20014091076785.
- Budnikov G. K., Maystrenko V. N., Murinov Yu. I. Voltammetry with modified ultramicroelectrodes. — Moscow: Nauka, 1994. — 239 p. [in Russian].

5. **Nechepasova D. I.** Classification of fat oils / *Mezhdunar. Zh. Éksp. Obrazov.* 2014. N 1 – 2. P. 182 – 183 [in Russian].
6. **Budnikov G. K.** Fundamentals of modern electrochemical analysis. — Moscow: Mir, Binom. Laboratoriya znaniy, 2003. — 592 p. [in Russian].
7. RUz Pat. No. 04712. Coal paste electrode / M. M. Tabachnikov, S. V. Olikhova, A. M. Gevorgyan, E. Zhozhkun. 7G01N 27/30 IHDP 9900590.1 // *Rasmiy ahborotnoma.* 2001. N 2 (34). P. 62 – 63 [in Russian].
8. RF Pat. No. 12862 for utility model. Electrode for voltammetric analysis / B. F. Nazarov, V. I. Chernov, Yu. A. Ivanov. G01N 27/48. Publ. 10.02.2000 [in Russian].
9. USSR Pat. No. 1315884 Coal-paste electrode for voltammetric analysis / A. M. Troshenkov, A. I. Kamenev. G01N 27/48. Publ. 07.06.1987. Byull. N 21 [in Russian].
10. RF Pat. No. 2541798. C1. A method of preparing indicator carbon-containing electrodes modified with metal nanoparticles for voltammetric analysis of organic compounds / Belova K. A., Lapin I. N., Svetlichnyi V. A., Shabalina A. V. Publ. 20.02.2015. Byull. N 5 [in Russian].
11. **Zen J.-M., Senthil Kumar A., Tsai D.-M.** Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry / *Electroanalysis.* 2003. Vol. 15. N 13. P. 1073 – 1087. DOI: 10.1002/elan.200390130.
12. **Stozhko N. Yu., Morosanova E. I., Kolyadina L. I., Fomina S. V.** Ceramic composite electrode for the determination of selenium (IV) by stripping voltammetry / *J. Anal. Chem.* 2006. Vol. 61. N 2. P. 158 – 165. DOI: 10.1134/S1061934806020122.
13. **Edwards G. A., Bergen A. J., Porter M. D.** Chemically modified electrodes in Handbook of Electrochemistry. — Elsevier B.V., 2007. P. 296 – 327. DOI: 10.1016/B978-044451958-0.50021-5.
14. **Shaidarova L. G., Budnikov G. K.** Chemically modified electrodes based on noble metals, polymer films or their composites in organic voltammetry / *J. Anal. Chem.* 2008. Vol. 63. N 10. Article 922. DOI: 10.1134/S106193480810002X.
15. **Muresan L. M.** Zeolite-modified electrodes with analytical applications / *Pure Appl. Chem.* 2011. Vol. 83. N 2. P. 325 – 343. DOI: 10.1351/PAC-CON-10-07-08.
16. **Guo S., Wen D., Dong S., Wang E.** Gold nanowire assembling architecture for H₂O₂ electrochemical sensor / *Talanta.* 2009. Vol. 77. N 4. P. 1510 – 1517. DOI: 10.1006/j.talanta.2008.09.042.
17. **Riquelme M. A., Lucero M. A., Villagran M., et al.** Glassy carbon modified electrode: Polymer and supramolecular assembly of Co(II)-[Tetra(0-Aminophenyl) Porphyrin] new material for electrocatalytic assays / *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. Vol. 7. N 10. P. 9738 – 9747.
18. **Pournara A. D., Tarlas G. D., Papaefsathiou G. S.** Chemically modified electrodes with MOFs for the determination of inorganic and organic analytes via voltammetric techniques: a critical review / *Inorg. Chem. Front.* 2010. Vol. 6. P. 3440 – 3455.
19. **Yi Q., Yu W.** Nanoporous gold particles modified titanium electrode for hydrazine oxidation / *J. Electroanal. Chem.* 2009. Vol. 633. N 1. P. 159 – 164. DOI: 10.1016/j.electrochem.2009.05.008.
20. **Zhao J., Zhu M., Zheng M., et al.** Electrocatalytic oxidation and detection of hydrazine at carbon nanotube-supported palladium nanoparticles in strong acidic solution conditions / *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56. N 13. P. 4930 – 4936. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.03.014.
21. **Lin H., Yang J., Liu J., et al.** Properties of Pd nanoparticles-embedded polyaniline multilayer film and its electrocatalytic activity for hydrazine oxidation / *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 90. P. 382 – 392. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.122.
22. **Sudakova L. A., Malakhova N. A., Stozhko N. Yu.** Bismuth Nanoparticles in Stripping Voltammetry of Sulfide Ions / *Electroanalysis.* 2014. Vol. 26. N 7. P. 1445 – 1448. DOI: 10.1002/elan.201400130.
23. **Stozhko N., Bukharinova M., Galperin L., Brainina Kh.** A Nanostructured Sensor Based on Gold Nanoparticles and Nafion for Determination of Uric Acid / *Biosensors.* 2018. Vol. 8. N 1. Article 21. DOI: 10.3390/bios8010021.
24. **Shaidarova L. G., Gedmina A. V., Zhaldak E. R., et al.** Selective voltammetric determination of sulfur-containing amino acids in drugs and vitamin complexes on an electrode modified with a film of ruthenium hexachloroplatinate / *Khim.-Farm. Zh.* 2018. Vol. 52. N 2. P. 34 – 39 [in Russian].
25. **Aronbaev S. D., Nasimov A. M., Aronbaev D. M., Nasyrov R. Kh.** Computerized analytical complex for inversion voltammetry based on the universal polarograph PU-1 / *Vestn. SamGU.* 2009. N 1(53). P. 47 – 50 [in Russian].
26. **Aronbaev S. D., Narmaeva G. Z., Aronbaev D. M.** Bismuth modified carbon-containing electrodes for voltammetric analysis / *Universum: Khim. Biol. Élektron. Nauchn. Zh.* 2018. N 5(47). <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/5181> (accessed September 05, 2019) [in Russian].
27. **Aronbaev S. D., Narmaeva G. Z., Aronbaev D. M.** Study of the behavior of a carbon-graphite electrode modified with a bismuth film in the voltammetric determination of vitamin B₂ / *Universum: Khim. Biol. Élektron. Nauchn. Zh.* 2019. N 3(57). <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6974> (accessed September 05, 2019) [in Russian].
28. **Aronbaev S. D., Narmaeva G. Z., Aronbaev D. M.** Application of a composite MnO₂ / C electrode for voltampometric determination of riboflavin in pharmaceutical preparations / *Avitsenna.* 2019. N 41. P. 4 – 9 [in Russian].
29. **Narmaeva G. Z., Aronbaev S. D., Aronbaev D. M.** Modified carbon graphite electrode by nano particles of manganese dioxide and its analytical application / *Proc. of International Conference “Process Management and Scientific Developments”.* Birmingham, United Kingdom, November 14, 2019. P. 176 – 184. DOI: 10.34660/INF.2019.1.4090.