

## О Т З Ы В

на диссертационную работу АРХИПОВОЙ ВИКТОРИИ ВЛАДИСЛАВОВНЫ «Новые варианты использования наночастиц золота в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения», представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.02 – аналитическая химия

### Актуальность темы

С 90-х годов прошлого столетия по настоящее время наблюдается повышенный интерес к структурам, имеющим размеры от единиц до нескольких сотен нанометров. При переходе к наноразмерному диапазону весьма кардинально меняются свойства веществ, приводя к появлению новых специфических функций у материалов на основе наноструктур.

Эти материалы с уникальными управляемыми свойствами представляют особую ценность как для создания различных электронных, оптических, сенсорных устройств нового поколения, так и для их использования при разработке недорогих и доступных аналитических процедур, позволяющих проводить быстрый скрининг большого числа образцов с применением простых методов химического анализа или визуального детектирования аналитического сигнала.

С этой точки зрения внимание многих исследователей привлекают наночастицы благородных металлов и, в частности, наночастицы (НЧ) золота. Высокие молярные коэффициенты поглощения НЧ золота, чрезвычайная чувствительность их оптических характеристик к изменениям ближайшего микроокружения позволяют использовать НЧ в качестве хромогенных реагентов в спектрофотометрии и тест-методах анализа, особенно при определении соединений, не имеющих хромофорных групп в своем составе. К таким соединениям относятся, в частности, некоторые насыщенные тиосоединения, полиэлектролиты, а также неорганические ионы. Разработка методик с хорошими метрологическими характеристиками для определения содержаний данных соединений в различных объектах, в том числе лекарственных препаратах, объектах пищевой промышленности и биологических жидкостях является актуальной задачей. Решению этой задачи и была посвящена диссертационная работа В.В.Архиповой. В диссертации В.В.Архиповой были развиты, а подчас и разработаны новые варианты использования наночастиц золота различных типов и их агрегатов в спектрофотометрии, спектроскопии диффузного отражения, тест-методах анализа некоторых биологически активных веществ

и неорганических ионов в различных объектах, в том числе лекарственных препаратах, объектах пищевой промышленности и биологических жидкостях.

**Научная новизна** диссертационной работы В.В.Архиповой заключается:

в разработке способа синтеза новых наночастиц золота, стабилизированных катионным полиэлектролитом – 6,6 –ионеном;

в установлении основных факторов, влияющих на их агрегативную устойчивость, на интенсивность и положение полос поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наночастиц золота в оптическом спектре;

в изучении особенности агрегации наночастиц золота, стабилизированных цитратом и 6,6 –ионеном в присутствии тиосоединений, поликатионов, антибиотиков, а также неорганических анионов;

в обнаружении сорбции новых наночастиц золота на пенополиуретане и выявлении возможности их использования для получения новых нанокompозитных материалов;

в выявлении особенностей взаимодействия новых нанокompозитных материалов с соединениями различной природы;

в демонстрации возможности использования в качестве аналитического сигнала интенсивности и положения полос ППР наночастиц золота и их агрегатов в оптическом спектре в растворах и в матрице пенополиуретана при определении органических соединений и анионов.

**Практическая значимость** диссертационного исследования состоит в разработке новых хромофорных реагентов (НЧ, стабилизированные 6,6-ионеном, и ППУ, модифицированный НЧ различного типа) для спектрофотометрического, твердофазно-спектроскопического и тест-определения тиосоединений, неомидина, полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ), сульфат- и пирофосфат-ионов;

в разработке и практической реализации способов определения исследуемых соединений в различных реальных объектах, в том числе лекарственных препаратах, объектах пищевой промышленности и биологических жидкостях, с применением спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения, причем с улучшенными метрологическими характеристиками методик определения.

Диссертационная работа В.В.Архиповой построена по традиционному плану. Диссертация содержит введение, обзор литературы (главы 1,2), экспериментальную часть (главы 3-7), состоящую из описания используемых промышленных реагентов, аппаратуры и техники эксперимента (глава 3), и собственно результатов исследования (главы 4 – 7), выводы, список литературы (200 наименований). Результаты исследования включают синтез и характеристики наночастиц золота (глава 4), особенности их агрегации в

растворе и в фазе пенополиуретана (главы 5 - 6), аналитическое применение наночастиц золота и пенополиуретана, модифицированного наночастицами золота (глава 7). Материал изложен на 156 страницах, включая 56 рисунков и 12 таблиц.

**Литературный обзор** диссертации объективно отражает основные данные по синтезу, оптическим свойствам наночастиц золота, полученные нашими и зарубежными школами в период с 2007 г. по настоящее время. В целом обзор написан в хорошем литературном стиле и, несомненно, носит аналитический характер.

**Первая глава обзора** посвящена систематизации литературных данных о методах получения наночастиц золота, их оптических свойствах, при этом особый акцент делается на критическое обсуждение используемых в синтезах наночастиц стабилизаторов и восстановителей, а также различных вариантов модифицирования поверхности наночастиц различными лигандами.

**Во второй главе** рассматриваются примеры использования наночастиц золота при спектрофотометрическом и тест- определении ионов металлов, анионов и органических соединений.

**В третьей главе** описаны используемые в работе реактивы, материалы, оборудование, методики экспериментов и методы обработки экспериментальных данных. Объектами исследования служили различные органические соединения и неорганические ионы, в том числе некоторые тиосоединения, неомицин, полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ), сульфат- и пиррофосфат- ионы.

**В четвертой главе** описаны методики синтеза наночастиц золота различных типов: отрицательно заряженные НЧ, стабилизированные цитрат-ионами (НЧ/Ц), положительно заряженные НЧ, стабилизированные ЦТМА (НЧ/ЦТМА), положительно заряженные НЧ (НЧ/И), и практически незаряженные НЧ, стабилизированные меркаптоэтанолом (НЧ/МЭ). Приведены их характеристики. Методика синтеза наночастиц золота, стабилизированных поликатионом 6,6-ионеном, разработана диссертантом впервые. Систематическое изучение влияния различных факторов, варьируемых на стадиях синтеза, на выход, агрегативную устойчивость, на интенсивность полосы ППП позволило диссертанту выбрать оптимальные условия синтеза. Следует отметить, что приведенные диссертантом описания методик синтеза наночастиц золота, а также инструментальных приемов исследования полученных материалов позволят в полной мере воспроизводить результаты, полученные в работе.

**Наиболее интересные и значимые результаты для современной аналитической химии изложены в главах 5 – 7.**

**Пятая глава** посвящена изучению особенностей агрегации наночастиц золота в присутствии некоторых тиосоединений и соединений катионной природы в растворах. Выявлены основные факторы, оказывающие влияние на агрегацию наночастиц. К ним относятся: время взаимодействия наночастиц и определяемых соединений, концентрация наночастиц золота, рН раствора, концентрация и природа определяемых веществ. Для уменьшения стабильности используемых коллоидных систем диссертантом было предложено в ряде случаев вводить в анализируемые растворы ЭДТА. Это позволило расширить количество определяемых компонентов.

**В шестой главе** описаны особенности агрегации наночастиц золота различных типов в фазе пенополиуретана. Отмечено, что отличия агрегации НЧ золота в фазе пенополиуретана от агрегации тех же частиц в растворе связаны с особенностями состояния НЧ: более тесное расположение («предорганизованность» к агрегации), отсутствие избыточного количества стабилизаторов, сорбционные свойства пенополиуретанов. Важная роль диссертантом отводится стадии концентрирования определяемых соединений на ППУ. Здесь же следует отметить, что диссертантом предложены простые методики получения новых композиционных материалов: ППУ, модифицированный наночастицами золота. Эти материалы, кроме способов применения, предложенных в данной работе, могут найти и другое применение. Например, для управления свечением органических и неорганических люминофоров. Последний факт лежит в основе многих важных научных и технологических достижений, относящихся к области органических светоизлучающих устройств нового поколения.

**В седьмой главе** рассмотрено аналитическое применение наночастиц золота и пенополиуретана, модифицированного наночастицами золота, для определения некоторых соединений методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения. Указаны преимущества и различия способов их определения в растворе и в фазе ППУ. Даны рекомендации по улучшению соответствующих метрологических характеристик. Получены результаты определения исследуемых соединений в реальных объектах, которые свидетельствуют о правильности и хорошей воспроизводимости разработанных диссертантом способов определения. Диссертантом предложено использовать новый сорбент – модифицированный ППУ для скрининга различных проб воды на содержание тиосоединений. В этой же главе диссертантом рассмотрены перспективы для полуколичественного визуально-колориметрического определения соединений различной природы. Автор приводит два варианта использования цветовых эффектов в системах: наночастицы, стабилизированные цитратом натрия или наночастицы, стабилизированные

6,6-ионеном плюс одно из следующих веществ: цистеамин, цистеин, гидрохлорид полигексаметиленгуанидина,  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе и в фазе пенополиуретана.

### **Замечания по диссертационной работе**

1. В работе (стр. 41) говорится, что методики спектрофотометрического определения, основанные на применении наночастиц золота, отличаются простотой и экспрессностью, что благодаря контрастному изменению цвета растворов их легко можно реализовать и в тест-варианте. При этом ничего не сказано о стоимости анализов, использующих наночастицы золота. Наночастицы золота в чистом виде слишком дорогой компонент для этого.

2. В табл. 4. (стр. 48) указываются аналиты, приводящие к агрегации наночастиц. При этом на предыдущей странице приводят значения pH (4-6), что соответствует кислой среде. При этом не все аналиты представлены в форме, существующей в кислой среде. Не указано, как pH влияет на устойчивость исходного коллоида. Кроме того, эта характеристика зависит от ионной силы раствора. При превышении критического значения ионной силы коллоид теряет устойчивость.

3. На стр. 58 есть фраза о том, что при стабилизации поверхности наночастиц золота меркаптоэтанолом наблюдается плохо выраженная полоса ППП, что обусловлено широким распределением частиц по размерам и их агрегацией. Уширение полосы ППП, сопряженное с ее сдвигом в длинноволновую область, может свидетельствовать не только о формировании агрегатов, но и о довольно сильном химическом взаимодействии молекул модификатора с поверхностью наночастиц. Причем чем выше удельная поверхностная концентрация модификатора, тем сильнее выражены эти явления.

4. В ряде случаев в работе в качестве аналитов используются полифункциональные органические соединения, содержащие кроме тиольной группы, группу, включающую атом азота, способную к координации с золотом. Довольно часто в подобного рода системах наблюдается агрегация наночастиц за счет такого рода координационных взаимодействий. Автором данный аспект не обсуждается вообще.

5. Насколько корректно перенесение природы взаимодействий (главным образом формирования агрегатов) в жидкости на системы, содержащие наночастицы золота на поверхности пенополиуретана?

Сделанные замечания не имеют принципиального значения, и не снижают положительной оценки диссертации. Автореферат правильно отражает основные положения диссертации.

### Заключение

В целом, диссертационная работа В.В.Архиповой «Новые варианты использования наночастиц золота в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения», представляет завершённую научно-квалифицированную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны и решены новые научные достижения в развитии спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения. Предложенные новые методики определения некоторых тиосоединений и анионов имеют значение для охраны окружающей среды. Результаты диссертации могут быть использованы в организациях, осуществляющих контроль качества лекарственных препаратов, в организациях, занимающихся разработкой способов определения физиологически активных органических веществ в биологических объектах, в МГУ, СПбГУ, Омском, Уральском, Кабардино-Балкарском государственных университетах, РХТУ. ГЕОХИ РАН, ИВС РАН, Институте биоорганической химии РАН, НИИ питания РАН и др.

По актуальности, объёму исследований, научной новизне и практической значимости диссертационная работа В.В. Архиповой на тему «Новые варианты использования наночастиц золота в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения» полностью отвечает требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842. Как научно-квалификационная работа, диссертация представляет собой завершённое исследование, а ее автор Архипова Виктория Владиславовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории ХС и ОГП  
Института геохимии и  
аналитической химии  
им. В.И. Вернадского РАН,  
доктор химических наук  
Романовская Галина Ивановна



Подпись: Галина Романовской Г.И.  
участковед  
З.С. Канделяк ГЕОХИ РАН

*Галина Романовская*

Романовская Г.И.

« 3 » ноября 2015 г

Почтовый адрес:  
Телефон:  
e-mail:

119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19  
8(495) 939 70 46  
gromanovskaya@yandex.ru

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ГЕОХИ РАН)

Российская Федерация, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, дом 19  
Для телеграмм: Москва, В-334, ГЕОХИ РАН. Телефон: (499) 137 14 84.  
Телефакс: (495) 938 20 54. Эл. почта: geokhi.ras@relcom.ru

Исх. № 13110- 01-931

" 19 " сентября 2015 г.

Председателю совета Д 501.001.88.  
по защите диссертаций на соискание  
ученой степени кандидата наук, на  
соискание ученой степени доктора наук  
заведующему кафедрой аналитической химии,  
академику Золотову Ю.А.

Я, Романовская Галина Ивановна, согласна быть официальным оппонентом по диссертационной работе Архиповой Виктории Владиславовны на тему «Новые варианты использования наночастиц золота в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения», предоставленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

В.н.с. ГЕОХИ РАН, д.х.н.

Романовская Г.И.

**Сведения об официальном оппоненте**  
(Согласие на оппонирование)

Я, Романовская Галина Ивановна, согласна быть официальным оппонентом по диссертационной работе Архиповой Виктории Владиславовны на тему «Новые варианты использования наночастиц золота в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения», предоставленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

**О себе сообщаю:**

Ученая степень: доктор химических наук

Шифр и наименование специальности: 02.00.02 – Аналитическая химия

Ученое звание:

Должность: ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского» РАН

Место и адрес работы: ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского» РАН

119991, Россия, г. Москвы, ул. Косыгина, д.19

Телефон: раб. : 8(495) 939 70 46, моб. : 8(985) 294 69 54

Адрес электронной почты: [gromanovskaya@yandex.ru](mailto:gromanovskaya@yandex.ru)

Адрес места жительства (регистрация): г. Москва, ул. Академика Варги, дом 40, кв. 41.

Паспорт: серия 45 03 886247 выдан п/с №2 ОВД РАЙОНА ТЕПЛЫЙ СТАН г. Москвы 26.08. 2002 г. Код подразделения 772-144.

Страховое свидетельство ГПС: 019 – 488 – 104 - 73

**Опубликованные работы по специальности оппонируемой диссертации:**

1. Оленин А.Ю., Романовская Г.И., Крутяков Ю.А., Лисичкин Г.В., Зуев Б.К. Сенсibilизированная флуоресценция наночастиц серебра в присутствии пирена. Доклады Академии наук. 2008. Т. 419. № 4. С. 508-511.

2. Романовская Г.И., Оленин А.Ю., Васильева С.Ю., Крутяков Ю.А. Химически модифицированные наночастицы серебра новый сорбент для концентрирования полициклических ароматических углеводородов из водных растворов. Доклады Академии наук. 2008. Т. 422. № 3. С. 339-342.

3. Оленин А.Ю., Романовская Г.И., Крутяков Ю.А., Васильева С.Ю., Кудринский А.А., Лисичкин Г.В. Синтез и сорбционно-люминесцентные свойства гидрофобных наночастиц серебра в присутствии пирена. Журнал аналитической химии. 2009. Т. 64. № 1. С. 32-37.

4. Васильева С.Ю., Оленин А.Ю., Романовская Г.И., Крутяков Ю.А., Погонин В.И., Коротков А.С., Зуев Б.К. Сорбционное концентрирование пирена наночастицами серебра и его люминесцентное определение в водных растворах. Журнал аналитической химии. 2009. Т. 64. № 12. С. 1244-1250.



5. Olenin A.Yu., Krutyakov Yu.A., Lisichkin G.V., Romanovskaya G.I., Zuev B.K. Sensitized fluorescence of silver nanoparticles in the presence of pyrene. Doklady Chemistry. 2008. T. 419. № 2. С. 91-94.

6. Romanovskaya G.I., Olenin A.Yu., Vasil'eva S.Yu., Krutyakov Yu.A. Chemically modified silver nanoparticles as a new sorbent for preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions. Doklady Chemistry. 2008. T. 422. № 1. С. 236-239.

7. Olenin A.Yu., Krutyakov Yu.A., Kudrinskii A.A., Lisichkin G.V., Romanovskaya G.I., Vasil'eva S.Yu. Synthesis and adsorption and luminescence properties of hydrophobic silver nanoparticles in the presence of pyrene. Journal of Analytical Chemistry. 2009. T. 64. № 1. С. 26-30.

8. Kudrinskiy A.A., Krutyakov Yu.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V., Romanovskaya G.I., Vasilyeva S.Yu. Sensitized fluorescence of silver nanoparticles in the presence of pyrene. Journal of Fluorescence. 2009. T. 19. № 3. С. 473-478.

9. Vasil'eva S.Yu., Olenin A.Yu., Romanovskaya G.I., Pogonin V.I., Korotkov A.S., Zuev B.K., Krutyakov Yu.A. Adsorption preconcentration of pyrene by silver nanoparticles and its determination in aqueous solutions. Journal of Analytical Chemistry. 2009. T. 64. № 12. С. 1214-1220.

10. Романовская Г.И., Оленин А.Ю., Васильева С.Ю. Концентрирование полициклических ароматических углеводородов химически модифицированными наночастицами серебра. Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 327-331.

11. Romanovskaya G.I., Olenin A.Y., Vasil'eva S.Y. Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons by chemically modified silver nanoparticles. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2011. T. 85. № 2. С. 274-278.

12. Романовская Г.И., Королева М.В. Супрамолекулярные структуры наночастиц серебра в растворах ионных поверхностно-активных веществ. Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 1. С. 66.

13. Romanovskaya G.I., Koroleva M.V. Supramolecular structures of silver nanoparticles in solutions of surfactants. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2013. T. 87. № 1. С. 58-62.

14. Романовская Г.И. Флуоресценция пирена в неоднородных средах, содержащих наночастицы серебра. Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 5. С. 871.

15. Romanovskaya G.I. Fluorescence of pyrene in inhomogeneous media containing silver nanoparticles. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2014. T. 88. № 5. С. 870-874.

Дата 19 октября 2015 г.

Подпись *Романовская*



Романовской Г.И.  
Гендир.  
19 октября ГЕОХИ РАН