

УТВЕРЖДАЮ

проректор по научно-исследовательской работе
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»,
д.ф.-м.н., профессор
Стальмахов А.В.

"02" ноября 2015 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
на диссертационную работу

Архиповой Виктории Владиславовны «Новые варианты использования наночастиц золота в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Работы, направленные на использование наночастиц в различных областях науки, являются востребованными и актуальными. Это в значительной степени относится к наночастицам золота, применение которых в различных методах аналитической химии уже достаточно широко, однако остается ряд неизученных вопросов, ответы на которые могут привести к созданию современных селективных чувствительных методик.

Поэтому диссертационная работа Архиповой В.В., посвященная разработке новых вариантов использования наночастиц золота в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения для определения некоторых биологически активных веществ и неорганических анионов, несомненно, является актуальной.

Диссертационная работа Архиповой В.В. имеет традиционную структуру и состоит из введения, двух глав обзора литературы, пяти глав экспериментальной части, выводов и списка цитированной литературы, в котором приведено 200 источников.

В выполненном *обзоре литературы* систематизированы данные, в том числе зарубежных авторов,

Первая часть *обзора литературы* посвящена методам получения наночастиц золота и их оптическим свойствам. В обзоре отражены основные обзорные статьи, а так же ключевые экспериментальные работы. Автор подчеркивает, что основное отличие наночастиц золота от традиционных спектрофотометрических реагентов состоит в возможности изменения оптических характеристик наночастиц только вследствие их агрегации в присутствии определяемого компонента. Возможность модифицирования поверхности наночастиц различными по природе модификаторами позволяет регулировать селективность и синтезировать чувствительные и селективные спектрофотометрические реагенты на основе наночастиц золота для определения широкого круга соединений. При этом отклик системы (изменение цвета коллоида в результате агрегации) будет универсальным, что позволяет использовать максимально простые детекторы, либо визуальную оценку.

Вторая часть *обзора литературы* посвящена применению наночастиц золота в спектрофотометрии и тест-методах анализа. Хочется отметить удобную табличную форму представления некоторых литературных данных и их критический анализ. Проведен серьёзный анализ работ по применению НЧ золота для колориметрического определения катионов металлов, анионов и широкого круга органических соединений. Автором проведено систематическое исследование процессов, лежащих в основе агрегации, приводящей к изменению окраски и групповому ППР.

Аргументированным следствием результата анализа литературных данных является тезис о том, что возможно проведение анализа реальных объектов, таких, например, как биологические жидкости, пищевые продукты или объекты окружающей среды, в которых присутствуют различные компоненты, способные влиять на агрегацию наночастиц. Указывается, что чувствительность многих разработанных методик спектрофотометрического определения не всегда достаточна. Автор указывает, что решением могли бы быть сорбционно-спектроскопические методы анализа.

В *экспериментальной части* диссертационной работы подробно охарактеризованы объекты исследования и реагенты, аппаратура и техника измерений, методика проведения расчетов. Представление части данных в табличной форме позволяет представить материал очень наглядно.

Уровень использованного оборудования, материалов и методов, грамотная постановка эксперимента, высокий уровень статистической обработки и анализа полученных данных, прецизионность результатов выполненных измерений, адекватное использование современных методов анализа исполь-

зуемых материалов, непротиворечивость полученных результатов имеющимся литературным данным, свидетельствуют о **достоверности полученных в диссертации результатов и выводов.**

В четвертой главе диссертации автором описаны синтез и характеристика наночастиц золота. Описан синтез наночастиц золота четырех типов: отрицательно заряженные, стабилизированные цитрат-ионами, положительно заряженные, стабилизированные катионом цетилтриметил аммония, положительно заряженные, стабилизированные поликатионом 6,6-ионен, и практически незаряженные наночастицы, стабилизированные меркаптоэтанолом.

В пятой главе изучены особенности агрегации наночастиц золота различных типов в растворе. Детально изучено влияние маскирующего агента ЭДТА на агрегацию золотых наночастиц. Автором сделано предположение, что наиболее значимую роль играет катион натрия, который, проникая в плотный слой противоионов отрицательно заряженной наночастицы, уменьшает заряд ее поверхности и ζ -потенциал. Это уменьшает электростатическое отталкивание наночастиц и повышает «чувствительность» системы к присутствию способных вызвать агрегацию веществ. Рассмотрено влияние типа взаимодействия определяемых веществ с наночастицами. Особый интерес вызывают данные по повышению достоверности идентификации и селективности определения соединений с использованием золотых наночастиц в растворе.

В шестой главе изучены особенности агрегации наночастиц золота различных типов в фазе пенополиуретана. Изучены характеристики сорбции наночастиц. Показано, что сорбция увеличивается в присутствии электролита. Показана принципиальная возможность использования агрегации наночастиц в матрице пенополиуретана для аналитических целей.

Седьмая глава посвящена аналитическому применению наночастиц золота и пенополиуретана, модифицированного наночастицами золота. Описаны способы определения цистеамина, цистеина, ацетилцистеина, неомицина, ПГМГ, сульфат- и пирофосфат-ионов с помощью НЧ золота в анализе реальных объектов: фармацевтических препаратов, биологических объектов, биологически активных добавок, объектов пищевой промышленности и вод разного типа. Метрологические характеристики определения тиосоединений, соединений катионной природы и анионов приведены в удобной табличной форме.

К большинству из полученных экспериментальных данных по оптическим параметрам и метрологическим характеристикам с полной уверенностью может быть употреблен термин "**впервые полученные**". Предложенные

подходы и полученные результаты отличаются своей **оригинальностью** и имеют большое значение для дальнейшего развития спектроскопических и тест-методов анализа. Таким образом, **научная новизна выполненных исследований и научная ценность полученных результатов** не вызывают сомнения и однозначно свидетельствуют о высоком уровне выполненной диссертационной работы.

Практическая значимость диссертационной работы Архиповой В.В. определяется разработкой новых хромогенных реагентов (наночастицы, стабилизированные 6,6-ионеном, и пенополиуретан, модифицированный золотыми наночастицами различного типа) для спектрофотометрического, твердофазно-спектроскопического и тест-определения ряда тиосоединений, неомицина, полигексаметиленгуанидина гидрохлорида, сульфат- и пирофосфат-ионов; разработкой и апробацией способов определения исследуемых соединений в различных объектах, в том числе лекарственных препаратах, объектах пищевой промышленности и биологических жидкостях, с применением спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения; выбором основных факторов, позволяющих регулировать чувствительность и селективность определения с использованием хромогенных реагентов на основе золотых наночастиц; разработкой путей улучшения метрологических характеристик методик определения.

Работа прошла **хорошую апробацию**. Результаты и выводы диссертации доложены и обсуждены на десяти российских и международных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в профильных журналах перечня ВАК.

Работа Архиповой В.В. хорошо структурирована, лаконично изложена и аккуратно оформлена. Хочется отметить высокое качество приведенных схем и рисунков. **Автореферат и публикации полностью отражают** содержание диссертации, соответствующей паспорту научной специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

По диссертации имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. Не совсем понятна природа поликатиона, называемого авторами 6,6-ионен. Отсутствие информации о его структуре и свойствах усложняет интерпретацию результатов. Например, при изучении влияния концентрации соляной кислоты на спектры поглощения продуктов реакции синтеза золотых наночастиц в присутствии этого компонента при концентрации соляной кислоты до 3 мМ существует некое плато при длинах волн 400-800 нм. Не зная природы всех компонентов реакционной смеси, сложно предположить, с чем оно связано. И, соответственно, не понятно, правомерно ли использовать

соотношение $A_{\text{агр}}/A_{520}$ для характеристики агрегации наночастиц (рис 11).

2. При рассмотрении возможностей повышения селективности определения автор отказывается от модификации (синтеза) наночастиц, модифицированных селективными функциональными группами, мотивируя отказ усложнением и удорожанием процедуры анализа из-за проведения дополнительных стадий модифицирования или синтеза НЧ. Такая позиция не совсем ясна, поскольку синтезированный однократно реагент может быть использован при проведении большого количества анализов в дальнейшем.
3. Автором не приводятся сравнение, обсуждение достоинств и недостатков разработанных в данной работе методик и описанных ранее в литературе. Это несколько осложняет понимание перспектив применения этих методик.
4. При обсуждении селективности и мешающего влияния автор зачастую забывает уточнить «среди изученных соединений». В частности, можно предположить, что агрегация наночастиц золота, стабилизированных 6,6-ионеном, происходит лишь при взаимодействии с многозарядными анионами. Можно предположить, что полианионы могут дать аналогичный эффект.

Указанные замечания не снижают общего высокого уровня работы и не изменяют выводов, сделанных в диссертации.

Результаты работы могут использоваться в научных учреждениях и ВУзах, работающих в области сорбционно-спектроскопических и тест-методов анализа – Московский, Санкт-Петербургский, Владимирский, Саратовский, Воронежский государственные университеты, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт геохимии и аналитической химии им. Вернадского РАН, а также заводских и испытательных лабораториях.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., №842, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития спектроскопических и тест-методов анализа, а её автор, Архипова Виктория Владиславовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв составлен профессором кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВПО "Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского", д.х.н., доцентом Горячевой И.Ю. Отзыв заслушан и одобрен на совместном заседании кафедры аналитической химии и химической экологии и кафедры общей и неорганической химии Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского 2 ноября 2015 г.

Зав. кафедрой аналитической химии
и химической экологии ФГБОУ ВПО
"Саратовский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского", д.х.н., доцент

Т.Ю. Русанова

Зав. кафедрой общей и неорганической
химии ФГБОУ ВПО
"Саратовский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского", д.х.н., профессор

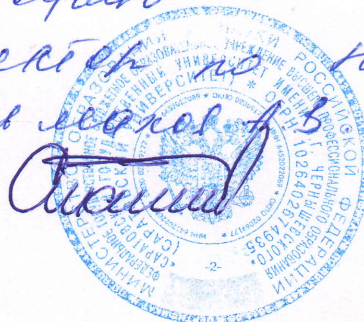
С.П. Муштакова

Профессор кафедры общей и неорганической
химии ФГБОУ ВПО
"Саратовский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского", д.х.н., доцент

И.Ю. Горячева

Русанова Татьяна Юрьевна, доктор химических наук, доцент,
зав. кафедрой аналитической химии и химической экологии
ФГБОУ ВПО "Саратовский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского",
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, I корпус,
Институт химии СГУ
Тел. +7(8452)51-64-11
E-mail: tatyana_rys@yandex.ru

*Отзыв составлен Русановой Т.Ю.,
Муштаковой С.П., Горячевой И.Ю.
уверенно
Директор по ИСР
Сталман*





Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» (СГУ)

Астраханская ул., д. 83, г. Саратов, Россия, 410012
Тел. (845-2) 26-16-96, факс (845-2) 27-85-29
E-mail: rector@info.sgu.ru, http://www.sgu.ru
ОКПО 02069177, ОГРН 1026402674935
ИНН/КПП 6452022089/645201001

83, Astrakhanskaya Street, 410012, Saratov, Russia
tel: 7(845-2) 26-16-96, fax: 7(845-2) 27-85-29
E-mail: rector@info.sgu.ru, http://www.sgu.ru

03.11.2015 № 3/8100
На № _____ от _____

Председателю совета по защите
диссертаций на соискание ученой
степени кандидата наук, на
соискание ученой степени доктора
наук Д 501.001.88
на базе ФГБОУ ВПО «Московский
государственный университет
имени М.В.Ломоносова»,
академику РАН Золотову Ю.А.

Глубокоуважаемый Юрий Александрович!

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования "Саратовский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского" согласно выступить в качестве
ведущей организации по защите кандидатской диссертации Архиповой
Виктории Владиславовны «Новые варианты использования наночастиц
золота в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения» по
специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Проректор по НИР Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
профессионального образования
"Саратовский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского"
д.ф.-м.н., профессор



Стальмахов А.В.

001299

Сведения о ведущей организации

по диссертации Архиповой Виктории Владиславовны на тему «Новые варианты использования наночастиц золота в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Полное название организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
Сокращенное название организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВПО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»
Ведомственная принадлежность	Министерство образования и науки Российской Федерации
Место нахождения	г. Саратов, ул. Астраханская, 83
Почтовый индекс, адрес организации	410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
Телефон	+7 (8452) 51 - 57 - 33
Адрес электронной почты	rector@sgu.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	http://www.sgu.ru/
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Горячева И.Ю., Русанова Т.Ю., Белоглазова Н.В., Воронов И.И., Де Саегер С. Определение охратоксина а в окрашенных продуктах питания: пробоподготовка и иммунохимический тест-метод. // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65. № 7. С. 776-782. 2. Сперанская Е.С., Дмитриенко В.П., Дмитриенко А.О., Потанкина Д.А., Горячева И.Ю. Влияние условий синтеза на оптические свойства квантовых точек селенида кадмия. // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 7-8. С. 126-130. 3. Beloglazova N.V., De Saeger S., Speranskaya E.S., Goryacheva I.Y., Hens Z., Abé S. Quantum dot based rapid tests for zearalenone detection. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2012. Т. 403. № 10. С. 3013-3024. 4. Beloglazova N.V., Goryacheva I.Y., Niessner R., Knopp D. A comparison of horseradish peroxidase, gold nanoparticles and quantum dots as labels in non-instrumental gel-based immunoassay. // Microchimica Acta. 2011. Т. 175. № 3-4. С. 361-367. 5. Goryacheva I.Y., Lenain P., De Saeger S. Nanosized labels for rapid immunotests. // TrAC - Trends in Analytical Chemistry. 2013. Т. 46. С. 30-43. 	

6. *Speranskaya E.S., Gofman V.V., Goryacheva I.Y.* Preparation of water soluble zinc-blende CdSe/ZnS quantum dots. // *Nanotechnologies in Russia*. 2013. Т. 8. № 1-2. С. 129-135.
7. *Beloglazova N.V., De Saeger S., Shmelin P.S., Speranskaya E.S., Goryacheva I.Yu., Lucas B., Helmbrecht C., Knopp D., Niessner R.* Quantum dot loaded liposomes as fluorescent labels for immunoassay *Analytical Chemistry*. 2013. Т. 85. № 15. С. 7197-7204.
8. *Speranskaya E.S., Dmitrienko V.P., Dmitrienko A.O., Potapkina D.A., Goryacheva I.Y.* The influence of synthetic conditions on optical properties of cadmium selenide quantum dots. // *Nanotechnologies in Russia*. 2011. Т. 6. № 7-8. С. 516-521.
9. *Beloglazova N.V., Goryacheva O.A., Speranskaya E.S., Aubert T., Goryacheva I.Y., De Saeger S.* Silica-coated liposomes loaded with quantum dots as labels for multiplex fluorescent immunoassay. *Talanta* 2015, V 134, P. 120-125.
10. *Goryacheva I.Yu., Speranskaya E.S., Gofman V.V., Tang D., De Saeger S.* Synthesis and bioanalytical applications of nanostructures multiloaded with quantum dots. *Trends in Analytical Chemistry* 2015, V. 66, pp. 53–62.
11. *Горячева И.Ю.* Современные тенденции развития иммунохимических методов анализа медицинских объектов // *Журнал аналитической химии* 2015. V. 70, 8, pp. 787–799

Проректор по НИР
 ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный
 университет имени Н.Г. Чернышевского»
 д.ф.-м.н., профессор



Stal'makhov

Стальмахов А.В.

Зав. кафедрой аналитической химии
 и химической экологии СГУ, д.х.н., доцент

Trufil

Русанова Т.Ю.

Зав. кафедрой общей и неорганической
 химии СГУ, д.х.н., профессор

Mushtakova

Муштакова С.П.