

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Терентьевой Екатерины Александровны
«Новые варианты применения наночастиц серебра в
спектрофотометрии», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
02.00.02 – Аналитическая химия

Актуальность темы исследования. Наночастицы серебра привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам, связанным с размерными эффектами, каталитическими или оптическими свойствами. Применение наночастиц позволило существенно расширить возможности различных современных методов анализа. Как правило, предварительно полученные путем химического синтеза наночастицы серебра, как и наночастицы других металлов, наиболее часто применяются в сенсорах различной природы, а также в качестве фотометрических реагентов в спектрофотометрии. Использование метода «биохимического» синтеза, основанного на восстановлении ионов металлов в обратных мицеллах природными пигментами из группы флавоноидов, получило большее распространение при исследовании химической активности природных восстановителей при изучении процессов в клетке. Несмотря на достаточно активные исследования в области применения наночастиц серебра как спектрофотометрических реагентов, их возможности реализованы далеко не полностью. Например, слабо изучены возможности наночастиц серебра при определении аналитов, не содержащих в своем составе хромофорных групп. Актуальность постановки такого исследования как в теоретическом, так и в практическом плане сомнений не вызывает. Поиск новых экспрессных способов определения флавоноидов, неорганических анионов, пероксида водорода и органических пероксидов обусловлен их важностью для анализа лекарственных препаратов, биологически активных добавок, пищевых

объектов, что определяет практическую значимость решаемой в диссертационной работе задачи.

Научная новизна работы обусловлена рядом позиций. Разработаны новые подходы применения наночастиц серебра, синтезированных непосредственно в растворе в присутствии флавоноидов в качестве аналитической формы при спектрофотометрическом определении этих соединений и показано влияние на процесс формирования наночастиц природы флавоноида и стабилизатора, концентрации нитрата серебра и других факторов. Проведены исследования агрегации наночастиц серебра, стабилизированных 6,6-ионеном и полигексаметиленгуанидина гидрохлоридом в присутствии неорганических анионов и разработаны новые способы определения сульфата и пиррофосфата, основанные на агрегации наночастиц. Предложены подходы к регулированию метрологических характеристик и селективности определения с учетом особенностей агрегации наночастиц серебра. Обосновано использование наночастиц серебра для определения пероксида водорода и органических пероксидов, базирующееся на окислении наночастиц этими реагентами.

Диссертационная работа изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка и 22 таблицы. Работа имеет традиционное построение, состоит из введения, двух глав обзора литературы, трех глав экспериментальной части, в которых изложены результаты проведенных исследований и их обсуждение, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 185 источников.

Во **Введении** приведено обоснование актуальности темы исследования, основных положений, составляющих научную новизну, практическую значимость и положений, выносимых на защиту. Приведена структура диссертации, апробации полученных результатов и публикаций по тематике диссертации.

В **обзоре литературы** (глава 1 и 2) дана общая информация о методах получения наночастиц серебра и их применению в

спектрофотометрии. Значительное внимание уделено описанию определения восстановителей, основанном на образовании или агрегации наночастиц серебра, определению окислителей, разрушающих наночастицы серебра. В работе обстоятельно охарактеризованы возможности определения неорганических анионов, в присутствии которых в пробе происходит снижение дзета-потенциала и агрегация наночастиц серебра. Следует отметить умение диссертанта выполнять критический анализ большого объема литературных источников – обзор характеризуется глубиной и высокой степенью обобщения. Проведенный анализ позволил Терентьевой Е.А. обосновать актуальность темы исследования и выделить новизну получаемых результатов в разрабатываемом направлении.

Глава 3. «Экспериментальная часть» содержит информацию о применяемых при проведении исследования реагентов и оборудования, включает описание условий приготовления рабочих растворов и техники проведения спектрофотометрических, хроматографических и микроскопических исследований. Здесь хотелось бы отметить широкий спектр применяемого современного аналитического оборудования, использование которого подтверждает достоверность результатов, приведенных в диссертации.

Главы 4 – 6 посвящены обсуждению полученных результатов. Выявлены особенности синтеза наночастиц серебра в присутствии природных антиоксидантов – флавоноидов (**глава 4**) и показано влияние различных факторов на формирование наночастиц (состава раствора, времени взаимодействия, природы и концентрации флавоноида и стабилизатора). Отмечено, что флавоноиды, содержащие легко окисляемые сопряженные гидроксильные группы и имеющие низкие значения окислительно–восстановительного потенциала, позволяют восстанавливать нитрат серебра до наночастиц. Изучены условия спектрофотометрического определения флавоноидов, оценена чувствительность и правильность определения рутина, дигидрокверцетина и морина, селективность

определения этих флавоноидов в присутствии аскорбиновой кислоты и хризина, нарингина, нарингинина и др. Особенно интересны результаты исследования особенностей агрегации наночастиц серебра, стабилизированных катионными полимерами 6,6-ионеном и полигексаметиленгуанидинем в присутствии неорганических анионов (глава 5). Показано, что в наибольшей степени агрегация наночастиц серебра происходит в присутствии анионов, существенно снижающих величину дзета-потенциала – пиррофосфата (анион с высокой плотностью заряда), в меньшей степени сульфата. Установлено влияние стабилизатора на чувствительность определения анионов. Методика спектрофотометрического определения пиррофосфата и сульфата апробирована при анализе различных реальных объектов. В главе 6 описаны особенности определения пероксидов, основанные на окислении наночастиц серебра, стабилизированных цитрат-ионами, полигексаметиленгуанидинем и поливинилпирролидоном. Установлена зависимость степени протекания реакции окисления от природы пероксида и стабилизатора, концентрации наночастиц серебра. Приведены метрологические характеристики способов определения пероксидов с использованием наночастиц серебра.

Характеризуя диссертацию в целом, можно сделать вывод о том, что Терентьева Е.А. выполнила большое по объему и результативности исследование, относящееся к актуальной области аналитической химии. Диссертант владеет достаточным объемом научно-технической информации, способен планировать и осуществлять экспериментальные исследования, правильно интерпретировать полученные результаты. Научные положения и заключения, сформулированные в диссертации, обоснованы и базируются на большом объеме экспериментальных исследований, выполненных на современном аналитическом оборудовании, поэтому сомнений не вызывают. Сделанные по диссертации выводы корректны и достаточно обоснованы. Вместе с тем по работе имеется ряд вопросов, не влияющих на общую положительную оценку.

1. Как можно объяснить одинаковые значения максимумов плазмонного поверхностного резонанса при синтезе наночастиц серебра в присутствии кверцетина, дигидрокверцетина, рутина и морины. Возможно ли селективное определение этих флавоноидов при совместном присутствии?
2. Не совсем понятно, как осуществляли оценку антиоксидантной активности лекарственного препарата «Антистакс». В разделе 4.3.3 сказано, что универсальным способом является сравнение антиоксидантной активности изучаемого объекта с антиоксидантной активностью сильного восстановителя, в качестве стандарта чаще всего применяется кверцетин. В то же время в таблице 11 приведены результаты определения дигидрокверцетина в биологических добавках, производимых в России, но не в препарате «Антистакс», о чем говорит заголовок раздела.
3. В разделах 5.3.2 и 5.3.3 . приведены результаты апробации методик определения пирофосфатов и сульфатов в различных объектах. При описании условий определения пирофосфата в образцах хлеба указано, что определение осуществляли методом добавок. А при анализе других проб определение проводили также методом добавок или методом градуировочного графика? При описании ряда методик присутствует небрежность. Например, при описании условий анализа разрыхлителя теста сказано, что пробу растворяли в деионизированной воде (масса навески отсутствует), добавляли соляную кислоту при нагревании и доводили до нужного значения pH гидроксидом натрия (pH не указан). Затем полученный раствор доводили до метки деионизированной водой (объем не указан). Для последующего анализа раствор разбавляли до нужной концентрации (какой?).

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе. Материалы диссертации апробированы на международных и всероссийских конференциях, полученные результаты опубликованы в статьях в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в РИНЦ, Web of Science, Scopus.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертация Терентьевой Е.А. «Новые варианты применения наночастиц серебра в спектрофотометрии», полностью соответствует требованиям пункта 2 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия.

Профессор кафедры химии, доктор химических наук, профессор
Ермолаева Татьяна Николаевна

ФГБОУ ВО «Липецкий государственный технический университет»,
398600, г. Липецк, ул. Московская, 30

E-mail – etn@stu.lipetsk.ru



8.04.2018

Подпись д.х.н., проф. Ермолаевой Т.Н. заверяю

Нач. отдела делопроизводства, архива и контроля за исполнением документов ЛГТУ

Алексеева Л.А.