

**ОТЗЫВ**  
**официального оппонента 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**

Повышенный интерес к наночастицам благородных металлов, растущий в последние годы, обусловлен их уникальными свойствами, позволяющими использовать наночастицы в микроэлектронике, оптике, катализе, медицине, сенсорном анализе и других областях. Диссертационная работа Архиповой В.В. посвящена разработке новых вариантов использования наночастиц в роли спектрофотометрических реагентов в аналитической химии. Помимо традиционных цитратных наночастиц, в работе синтезированы и охарактеризованы новые наночастицы золота, стабилизированные 6,6-ионеном. Описано получение нового нанокомпозитного материала – пенополиуретана, модифицированного наночастицами золота разного типа, – который сочетает достоинства пенополиуретана как сорбента и наночастиц как хромофорных реагентов при использовании данного материала в роли аналитической формы в спектроскопии диффузного отражения. В работе рассматриваются и сравниваются аналитические возможности наночастиц в растворе и в фазе пенополиуретана при определении тиосоединений, соединений катионной природы и неорганических анионов.

Актуальность постановки такого исследования как в теоретическом, так и в практическом плане сомнений не вызывает. Поиск экспрессных способов определения анализов указанных типов в различных объектах обусловлен их важностью для экологического контроля, медицины и пищевой промышленности, что определяет практическую значимость решаемой в диссертационной работе задачи.

Научная новизна работы обусловлена рядом позиций. Разработан способ синтеза наночастиц золота, стабилизированных поликатионом 6,6-ионен, а также нанокомпозитного материала на основе пенополиуретана и наночастиц золота, стабилизированных цитратом и 6,6-ионеном. Систематически исследованы и сравнены особенности агрегации наночастиц золота разных типов в присутствии тиосоединений, поликатионов, антибиотиков, а также неорганических анионов в растворе и в матрице пенополиуретана. Продемонстрирована возможность использования выявленных особенностей агрегации наночастиц в практике химического анализа для определения органических соединений и анионов. Предложены способы регулирования метрологических характеристик и селективности определения с учетом особенностей агрегации наночастиц.

Диссертационная работа изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков и 12 таблиц. Работа имеет традиционное построение и состоит из введения, 2 глав обзора литературы, пяти глав экспериментальной части, в которых изложены результаты проведенных исследований и их обсуждение, выводов, списка цитируемой литературы (200 наименований).

В обзоре литературы основное внимание автор уделяет методам получения и оптическим свойствам наночастиц, описано влияние агрегативного состояния наночастиц на положение полосы поверхностного плазмонного резонанса. Показано два механизма агрегации наночастиц золота – агрегация со сшиванием (crosslinking aggregation) и агрегация без сшивания (non-crosslinking aggregation). Подробно рассмотрено применение наночастиц золота в спектрофотометрии и тест-методах анализа для определения ионов металлов, анионов и органических соединений. Акцентировано внимание на селективном определении анализаторов при использовании различных модификаторов (стабилизаторов) наночастиц. Анализ литературных данных показал, что теоретические и практические

асpekты синтеза, стабилизации и применения наночастиц золота как спектрофотометрических реагентов изучены пока не полностью.

В Главе 3 описаны реагенты, аппаратура и техника эксперимента. Представлен полный перечень, структурные формулы и сокращенные наименования веществ, исследованных в работе.

Глава 4 посвящена описанию синтеза наночастиц золота в присутствие различных модификаторов и характеристикам используемых в работе наночастиц золота, описан способ синтеза наночастиц, стабилизованных 6,6-ионеном; выбраны оптимальные условия синтеза. Наночастицы четырех типов охарактеризованы методами спектрофотометрии, динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии.

Особенности агрегации наночастиц золота, стабилизованных цитратом натрия и 6,6-ионеном в водном растворе под воздействием соединений разных типов, изучены в главе 5. Выявлено влияние различных факторов на агрегацию, предложены схемы агрегативных процессов. Объяснены особенности агрегации в зависимости от типа наночастиц золота и природы веществ, снижающих их стабильность.

В главе 6 описан сорбционный способ получения пенополиуретана, модифицированного наночастицами золота. Полученный нанокомпозитный материал охарактеризован с помощью метода спектроскопии диффузного отражения и электронной микроскопии. Здесь же описаны особенности агрегации наночастиц золота, стабилизованных цитратом натрия и 6,6-ионеном в фазе пенополиуретана, и выявлено существенное изменение селективности агрегации по сравнению с теми же наночастицами в растворе.

Глава 7 посвящена практическому применению разработанных методик; исследуемые соединения определяли в фармацевтических препаратах, моче, биологически активных добавках, объектах пищевой промышленности и водах разного типа. Рассчитаны метрологические характеристики способов определения.

Результаты работы достаточно полно опубликованы в 7 статьях и 10 тезисах докладов. Основные положения, диссертации прошли апробацию на представительных научных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание работы.

Однако по ознакомлении с работой возникли частные вопросы и пожелания:

1. Не раскрыт принцип взаимодействия положительно и отрицательно заряженных наночастиц с пенополиуретаном. За счет каких сил удерживаются наночастицы в матрице полимера?

2. Проведены исследования по изучению влияния заряда наночастиц золота на их устойчивость к агрегации под воздействием соединений различных классов, однако не изучено влияние размера наночастиц на этот процесс. Между тем, изучение этого влияния могло бы повысить селективность определения.

3. Не совсем понятно, чем руководствовался автор при выборе конкретных тиосоединений для исследования. Будут ли другие тиосоединения вести себя схоже в описанных условиях?

Сделанные замечания не имеют принципиального характера и не снижают высокой положительной оценки работы в целом.

Изложенное позволяет сделать вывод о том, что В.В. Архипова выполнила большое по объему и результативное исследование, относящееся к актуальной области науки. Диссидентант владеет достаточным объемом научно-технической информации, способен планировать и осуществлять экспериментальные исследования, правильно интерпретировать полученные результаты. Сделанные выводы корректны и в достаточной степени обоснованы.

По объему, актуальности, научной новизне, практической значимости и публикациям по материалам экспериментальных исследований диссертация Архиповой Виктории Владиславовны отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено

постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.



Ермолаева Татьяна Николаевна, д.х.н., профессор  
ФГБОУ ВПО  
«Липецкий государственный технический университет»,  
профессор кафедра химии  
398600, г. Липецк, ул. Московская, 30  
Телефон : (4742) 328131; e-mail – ermolaeva@stu.lipetsk.ru

17.11.2015 г.

Подпись д.х.н., проф. Ермолаевой Т.Н. заверяю  
Нач. отдела делопроизводства, архива  
и контроля за исполнением документов ЛГТУ

Алексеева Л. А.



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЛИПЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(ЛГТУ)

Московская ул., д. 30, Липецк, 398600.  
Тел.: (4742) 31-15-28, 32-80-00, факс (4742) 31-04-73, E-mail: [mailbox@stu.lipetsk.ru](mailto:mailbox@stu.lipetsk.ru)  
ОКПО 02069875, ОГРН 1024840843631, ИНН/КПП 4826012416/482601001

Председателю совета Д 501.001.88.

№ 11-1544/1106

На №\_\_\_\_\_

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015г.

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

Я, Ермолаева Татьяна Николаевна, 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.

Профессор, д.х.н.

Ермолаева Т.Н.



## **Сведения об официальном оппоненте**

(Согласие на оппонирование)

Я, Ермолаева Татьяна Николаевна, 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: профессор

Должность: профессор ФГБОУ ВО «Липецкий государственный технический университет»

Место и адрес работы: ФГБОУ ВО «Липецкий государственный технический университет»

398600, Россия, г. Липецк, ул. Московская, д.30

Телефон: (4742) 328131

Адрес электронной почты:

etn@stu.lipetsk.ru

Адрес места жительства (регистрация):

398025, г.Липецк, ул Индустриальная, д.3а, кв.15

Паспорт: серия 4202 761162 , выдан 31.01.03 Советским ОМ УВД г. Липецка

Страховое свидетельство ГПС № 039-190-553-65

### **Опубликованные работы по специальности оппонируемой диссертации:**

1. Шашканова О.Ю., Ермолаева Т.Н. Применение золотых наночастиц для усиления сигнала пьезокварцевого иммуносенсора. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 3. С. 37-40.

2. Мелихова Е.В., Шашканова О.Ю., Ермолаева Т.Н. Определение сульфаметазина с помощью пьезокварцевого иммуноаффинного сенсора, усиленного наночастицами золота. Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 2. С. 250-256.

3. Т.Н. Ермолаева Е.Н. Калмыкова. Возможности пьезокварцевых иммуносенсоров для выявления инфекций и ранней клинической диагностики. В кн. Химический анализ в медицинской диагностике. Т.11. Проблемы аналитической химии/Отделение химии и наук о материалах РАН. - М. Наука, 2010. С.212-243.

4. Т.Н. Ермолаева, Е.Н. Калмыкова, Ю.В. Нартова. Аналитические возможности пьезокварцевых биосенсоров. В кн. Биохимические методы анализа.

Т.12. Проблемы аналитической химии/Отделение химии и наук о материалах РАН.  
- М. Наука, 2010. С.277-303.

5. Tatyana Ermolaeva and Elena Kalmykova. Capabilities of Piezoelectric Immunosensors for Detecting Infections and for Early Clinical Diagnostics: In book "Advances in immunoassay Technology"/ Edited by Norman H.L. Chiu and Theodore K. Christopoulos. - 2012. Published by InTech (Croatia). ISBN 979-953-307-304-9.

6. Т.Н. Ермолаева, О.В. Воронежцева. Иммунохимические методы определения остаточных количеств лекарственных веществ в пищевых продуктах. В кн. Фармацевтический анализ. - Изд-во "Аргамак-Медиа", 2013. - С. 470-495.

7. Т.Н. Ермолаева, Е.Н. Калмыкова. Пьезокварцевые сенсоры: аналитические возможности и перспективы. - Липецк: ЛГТУ, 2007, 190 с.

8. Ермолаева Т.Н., Калмыкова Е.Н., Шашканова О.Ю. Пьезокварцевые биосенсоры для анализа объектов окружающей среды, пищевых продуктов и для клинической диагностики. // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII, N 2. С. 17-29.

9. Korenmann Ya.I., Yermolaeva T.N. Potentiometric Titration of Phenols in Non-aqueous Polar Extracts. // Analyst. - 1995. V.120. N 9. P 2387-2391.

10. N.A. Karaseva, T.N. Ermolaeva. A piezoelectric immunosensor for chloramphenicol detection in food. Talanta. Volume 93, 15 May 2012, Pages 44–48.

11. N.A. Karaseva, , T.N. Ermolaeva. Piezoelectric immunosensors for the detection of individual antibiotics and the total content of penicillin antibiotics in foodstuffs. Talanta Volume 120, March 2014, Pages 312–317.

12. Мелихова Е.В., Калмыкова Е.Н., Ермолаева Т.Н., Еремин С.А. Оценка методов иммобилизации иммунореагентов на поверхности пьезокварцевых сенсоров для определения сульфопрепаратов в жидких средах. Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 1. С. 99-107.

13. N.A.Karaseva, T.N. Ermolaeva. A regenerable piezoelectric immunosensor on the basis of electropolymerized polypyrrole for highly selective detection of Staphylococcal Enterotoxin A in foodstuffs. Microchim Acta 2015. Voiume. 182, Issue 7-8, Pages 1329-1335.

14. Шашканова О.Ю., Ермолаева Т.Н. Новый метод диагностики аутоиммунных заболеваний, основанный на аффинной реакции на поверхности пьезокварцевого сенсора. 1. Изучение условий синтеза золотых наночастиц различного размера в присутствии поверхностно-активных веществ. Сорбционные и хроматографические процессы, 2009.Т. 9. № .5. С. С. 677 – 684.



Т.Н. ЕРМОЛАЕВА