

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Горбунова Мария Владимировна

**Наностержни золота и их нанокомпозиты для определения
катехоламинов методами спектрофотометрии
и спектроскопии диффузного отражения**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2019

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Апери Владимир Владимирович**

доктор химических наук,
старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Еремин Сергей Александрович**

доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник кафедры химической энзимологии
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»

Кубракова Ирина Витальевна

доктор химических наук, главный научный
сотрудник, заведующая лабораторией геохимии
и аналитической химии благородных металлов
ФГБУН «Институт геохимии и аналитической
химии имени В.И. Вернадского» Российской
академии наук

Русанова Татьяна Юрьевна

доктор химических наук, заведующая кафедрой
аналитической химии и химической экологии
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный
исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского»

Защита диссертации состоится «18» сентября 2019 г. в 16:30 на заседании диссертационного совета МГУ.02.05 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: dissovet02.00.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/197201493/>

Автореферат разослан «20» июня 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Ананьева И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Благодаря особым оптическим свойствам, обусловленным поверхностным плазмонным резонансом (ППР) и проявляющимся в возникновении интенсивного поглощения в видимой области спектра, наночастицы золота находят широкое применение в химическом анализе для спектрофотометрического и визуально-колориметрического определения различных соединений. Наличие корреляции между спектром поверхностного плазмонного резонанса наночастиц и их состоянием обеспечивает возможность определения соединений, способных прямым или косвенным образом влиять на наночастицы. В настоящее время все большее внимание исследователей привлекают несферические наночастицы, например, наностержни золота (НСт). Отличительной особенностью НСт по сравнению с классическими сферическими наночастицами является наличие двух полос поверхностного плазмонного резонанса в видимой области спектра. Аналитическим сигналом в данном случае может служить не только изменение интенсивности полосы ППР, но также взаимное расположение максимумов и соотношение их интенсивностей. Помимо этого, положение длинноволнового максимума НСт зачастую оказывается более чувствительным к составу раствора по сравнению с полосой ППР сферических наночастиц. Всё это открывает возможность расширения круга определяемых соединений и повышения чувствительности методик анализа. Большинство известных методик основано на агрегации или изменении формы НСт. Другие возможности использования НСт, например, включающие формирование наночастиц типа «ядро – оболочка», также приводящее к существенным спектральным изменениям, изучены мало.

Наряду с наночастицами, актуальным представляется создание и изучение нанокомпозитных материалов, которые в ряде случаев выгодно отличаются по своим аналитическим и эксплуатационным характеристикам. Хорошо зарекомендовал себя в качестве матрицы нанокомпозитов для целей оптической аналитической спектроскопии такой полимерный сорбент как пенополиуретан (ППУ). Его отличают монолитность, отсутствие собственной окраски, химическая устойчивость, механическая прочность, легкость отделения от раствора, невысокая стоимость и широкая доступность. Сочетание особых оптических свойств НСт и достоинств ППУ можно удачно использовать для определения соединений методом спектроскопии диффузного отражения. Однако таких исследований в литературе не описано.

В свете современных задач аналитической химии, наиболее актуальным представляется изучение аналитических возможностей наночастиц при определении биологически важных соединений – гормонов, маркеров заболеваний, лекарственных веществ, токсикантов и других. В частности, большой интерес для клинического и фармацевтического анализа представляет разработка доступных, экспрессных и недорогих способов определения катехоламинов. Соединения этого класса являются нейротрансмиттерами и играют ключевую роль в организме, что требует контроля их содержания в биологических жидкостях и фармацевтических препаратах.

Цель диссертационной работы заключалась в изучении возможностей применения наностержней золота и их нанокомпозитов на основе пенополиуретана для определения катехоламинов методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения.

Достижение поставленной цели предполагало решение следующих **задач**:

1. Осуществить синтез НСт для спектрофотометрического определения катехоламинов, охарактеризовать их морфологию и спектральные характеристики.

2. Изучить особенности взаимодействия катехоламинов с нитратом серебра в присутствии НСт, приводящего к формированию наночастиц типа «ядро – оболочка». Изучить спектральные изменения в ходе этого взаимодействия. Выбрать спектральный параметр для оценки степени его протекания. Выявить влияние состава раствора, pH, времени и ряда других факторов на данное взаимодействие.

3. Разработать способ получения нанокомпозитов НСт и ППУ в качестве твердофазных реагентов для спектроскопии диффузного отражения. Охарактеризовать морфологию и спектральные характеристики полученных материалов.

4. Изучить особенности взаимодействия катехоламинов с нанокомпозитами на основе НСт и ППУ, модифицированными нитратом серебра. Выявить влияние различных факторов на это взаимодействие.

5. Оценить аналитические возможности НСт и их нанокомпозитов с ППУ для определения различных катехоламинов методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения.

6. Разработать способы определения индивидуальных катехоламинов и их суммарного содержания с использованием НСт и их нанокомпозитов с ППУ методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения.

Научная новизна работы. Обоснована возможность использования взаимодействия катехоламинов с нитратом серебра в присутствии НСт для спектрофотометрического определения катехоламинов. Показано, что оно приводит к образованию наностержней типа «ядро – оболочка» на основе золота и серебра, что сопровождается гипсохромным сдвигом полос ППР НСт в спектре поглощения.

Охарактеризовано влияние природы катехоламина и условий (степени очистки НСт от избытка стабилизатора, времени, кислотности среды, природы буферного раствора, концентрации НСт и нитрата серебра, температуры) на взаимодействие катехоламинов с нитратом серебра в присутствии НСт. На основании полученных данных разработан способ спектрофотометрического определения катехоламинов с использованием растворов НСт.

Разработан способ получения нанокомпозитов НСт и ППУ путем сорбционного модифицирования поверхности полимера в водном растворе НСт. Выявлено влияние различных факторов на сорбцию НСт на ППУ. Охарактеризованы оптические свойства НСт в матрице ППУ.

Показана возможность модифицирования нанокompозитов НСт и ППУ нитратом серебра с целью последующего использования для определения катехоламинов. Изучено влияние различных факторов на взаимодействие катехоламинов с нанокompозитами НСт и ППУ, модифицированными нитратом серебра. Обосновано использование этого взаимодействия для определения катехоламинов. Разработан способ определения катехоламинов с использованием нанокompозитов НСт и ППУ методом спектроскопии диффузного отражения.

Установлена возможность сочетания динамического сорбционного концентрирования катехоламинов при анализе биологических жидкостей (сыворотка крови, моча) на сверхсшитом полистироле с последующим определением в элюате с помощью НСт и их нанокompозитов с ППУ.

Практическая значимость работы. Предложена сорбционная методика синтеза нанокompозитов на основе НСт и ППУ в качестве твердофазных аналитических реагентов для спектроскопии диффузного отражения.

Разработаны способы спектрофотометрического и твердофазно-спектроскопического определения индивидуальных катехоламинов (дофамина, норадреналина, адреналина и добутамина) и их суммарного содержания в медицинских препаратах и биологических жидкостях (сыворотка крови, моча) с использованием коллоидных растворов НСт и их нанокompозитов с ППУ.

Разработана методика сорбционного концентрирования катехоламинов из биологических жидкостей на сверхсшитом полистироле перед их определением с помощью НСт и нанокompозитов НСт с ППУ.

На защиту выносятся:

- ✓ Результаты исследования взаимодействия катехоламинов с нитратом серебра в присутствии НСт, выявленные особенности взаимодействия и данные о влиянии на него различных факторов. Взаимодействие приводит к формированию наночастиц типа «ядро – оболочка» на основе золота и серебра и сопровождается спектральными изменениями, которые можно использовать для спектрофотометрического определения катехоламинов.
- ✓ Данные об особенностях сорбции НСт на ППУ из водных растворов, которая приводит к образованию нанокompозитов на основе этого полимера и НСт. Результаты изучения характеристик полученных нанокompозитов.
- ✓ Результаты исследования взаимодействия нанокompозитов, модифицированных нитратом серебра, с катехоламинами, выявленные особенности взаимодействия и данные о влиянии на него различных факторов. Взаимодействие сопровождается изменением спектральных характеристик нанокompозитов, что может быть положено в основу определения катехоламинов методом спектроскопии диффузного отражения.
- ✓ Разработанные способы определения катехоламинов методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения и их применение для анализа медицинских препаратов («Адреналина гидрохлорид», «Допмин»), модельных смесей, имитирующих состав препаратов «Норадреналин Агетан», «Добутамин Адмеда», и биологических жидкостей (сыворотка крови, моча).

Достоверность полученных результатов подтверждается применением комплекса современных инструментальных методов (просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, спектрофотометрия, спектроскопия диффузного отражения, высокоэффективная жидкостная хроматография), осуществлением обработки полученных результатов методами математической статистики, хорошей воспроизводимостью и правильностью результатов, их согласованностью с данными независимого метода анализа.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования представлены на международных и всероссийских конференциях: XXII – XXVI Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (РФ, Москва, 2015 – 2019 гг.), 9th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications “IMA 2015” (Греция, Каламата, 2015 г.), II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (РФ, Краснодар, 2015 г.), X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2016» (РФ, Углич, 2016 г.), 7th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience “SIWAN7” (Венгрия, Сегед, 2016 г.), 14th International Conference on Molecular Spectroscopy (Польша, Краков, 2017 г.), Четвертом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (РФ, Москва, 2018 г.).

Гранты. Диссертационная работа выполнена в рамках следующих проектов: гранты РФФИ № 13-03-00100, 15-33-70002, 18-53-00014, РНФ № 14-23-00012, 18-73-10001, гранты Президента РФ № НШ-1724.2014.3, 14.W02.16.7283-НШ.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 5 статьях в научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, изданиях из перечня, рекомендованных Минобрнауки РФ, и 11 тезисах докладов на международных и российских конференциях.

Личный вклад автора заключается в поиске, систематизации и анализе литературных данных по теме работы, постановке цели и задач исследования, непосредственном проведении экспериментальной работы, обработке и интерпретации полученных данных, подготовке к публикации результатов проведенных исследований, формулировании научных положений, выносимых на защиту, и выводов.

Структура и объем диссертации. Представленная диссертационная работа изложена на 195 страницах машинописного текста, включает 32 таблицы и 68 рисунков. Состоит из введения, 3 глав обзора литературы, 6 глав, представляющих результаты исследований и их обсуждение, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 280 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и поставленные задачи, раскрыта научная новизна работы, показана ее научно-практическая значимость, обозначены степень достоверности, апробация работы, структура и объем, публикации.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В первой главе обзора литературы приведены общие сведения об оптических свойствах наностержней золота, систематизированы основные способы синтеза НСт, рассмотрены варианты получения различных нанокompозитов на основе НСт и области их применения.

Вторая глава посвящена использованию наностержней золота и их нанокompозитов в химическом анализе для определения разнообразных органических и неорганических соединений спектроскопическими и электрохимическими методами.

В третьей главе приведены общие сведения о катехоламинах и способах их определения, детально рассмотрены различные варианты их определения методами спектрофотометрии, люминесцентной и рамановской спектроскопии и некоторыми другими спектроскопическими методами, показана перспективность разработки методик спектроскопического определения катехоламинов.

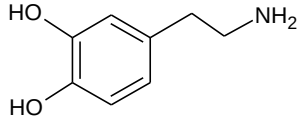
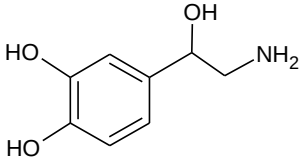
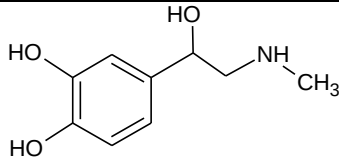
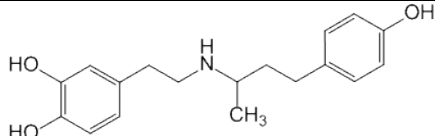
ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, РЕАГЕНТЫ, АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В четвертой главе перечислены объекты исследования, реагенты и аппаратура, использованные в работе, описаны методики экспериментов, а также синтеза наностержней золота и их нанокompозитов.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были выбраны дофамин, норадреналин, добутамин (в виде гидрохлорида, ч.д.а., «Sigma-Aldrich») и адреналин (ч.д.а., «Sigma-Aldrich»). Исходные растворы катехоламинов (КА) (2,5 мМ) готовили растворением их точных навесок в деионизованной воде. Рабочие растворы соединений готовили разбавлением исходных непосредственно перед использованием. В табл. 1 приведены структурные формулы и некоторые данные об изученных катехоламинах.

Реагенты. Для синтеза НСт использовали золотохлористоводородную кислоту (х.ч.), нитрат серебра (ч.д.а.), борогидрид натрия (ч.д.а.), аскорбиновую кислоту (х.ч.), цетилтриметиламмония бромид (ЦТМА) (х.ч.). Синтез нанокompозитов проводили с использованием пенополиуретана на основе простых эфиров (ООО «Дагмар»). Таблетки ППУ диаметром 16 мм и массой (20 ± 2) мг выбивали металлическим пробойником. Очистку от примесей проводили промывкой ацетоном.

Таблица 1. Объекты исследования и некоторые сведения о них

Название	Структурная формула	logP*	Среднее содержание КА** в	
			крови, нМ	суточной моче, мкМ
Дофамин (ДА)		0,12	< 0,13	0,3 – 3,1
Норадреналин (НА)		-0,88	1,3 – 6,5	0,1 – 0,6
Адреналин (А)		-0,63	< 0,5	0,01 – 0,1
Добутамин		1,94	–	–

* Параметры гидрофобности рассчитаны с помощью программы *ACD Labs 6.00* (Торонто, Канада)

** Данные по содержанию КА взяты из *Gardner D.G., Shoback D. Greenspan's Basic & Clinical Endocrinology. McGraw-Hill Education. Medical: New York, 2011. 897 p.*

Извлечение КА из биологических жидкостей проводили на патронах, заполненных сверхсшитым полистиролом (патроны Диапак П-3, ЗАО “БиоХимМак СТ”). Согласно данным производителя, размер частиц сорбента составляет 50 – 100 мкм, диаметр пор – 10 – 1000 Å.

Аппаратура. Измерение спектров растворов проводили на спектрофотометре СФ-103 («Аквилон», Россия) в диапазоне длин волн 400 – 800 нм. Диффузное отражение и спектры диффузного отражения в видимой области регистрировали на мини-спектрофотометре Eye-One Pro (X-Rite, США). Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе Libra 200 («Zeiss», Германия) и сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 7100 F («Jeol», Япония). Хроматограммы образцов регистрировали на жидкостном хроматографе «Цвет-Яуза-04» (НПО «Химавтоматика», Россия) с амперометрическим детектором ($E = 1,0 - 1,2$ В). Объем пробы составлял 20 мкл, ввод осуществляли с помощью петли дозатора. Скорость потока составляла 0,4 мл/мин.

Синтез наностержней золота проводили по следующей методике. Предварительно готовили раствор затравок, для чего в круглодонную колбу объемом 250 мл при перемешивании вносили 5,00 мл 0,50 мМ HAuCl_4 , 5,00 мл 0,20 М ЦТМА, по каплям прибавляли 0,60 мл охлажденного до 0–4 °С 0,010 М NaBH_4 . Для синтеза наностержней в круглодонную колбу объемом 250 мл при

перемешивании вносили 2,25 мл 0,0040 М AgNO₃, 45 мл 0,20 М ЦТМА, 45 мл 1,0 мМ HAuCl₄. К раствору по каплям прибавляли 0,56 мл 0,10 М аскорбиновой кислоты, затем вносили 0,10 мл раствора затравок. В ходе всего синтеза поддерживали температуру раствора 30 °С. Полученный раствор выдерживали в течение 2 недель, затем проводили центрифугирование в течение 30 мин при 8000 об/мин и удаляли супернатант декантацией, промывали НСт деионизованной водой путем диспергирования в ней осадка. Отделение супернатанта центрифугированием и редиспергирование осадка повторяли дважды.

Взаимодействие наностержней золота в коллоидном растворе с нитратом серебра и катехоламинами. Для изучения взаимодействия в пробирки для встряхивания вносили последовательно раствор НСт (8,5 мкг/мл), раствор нитрата серебра (80 мкМ), 0,1 мл глицинового буферного раствора или другой рН-определяющий реагент, вспомогательные компоненты, влияние которых исследовалось, раствор КА (0 – 5 мкМ). Суммарный объем всех компонентов составлял 2,5 мл. Спектры поглощения полученных растворов измеряли по истечении 3 мин с момента добавления катехоламинов.

Синтез нанокомпозитов на основе наностержней золота и пенополиуретана. Таблетку пенополиуретана помещали в 5,0 мл раствора, содержащего 38 мкг/мл неочищенных от ЦТМА НСт и 0,4 М NaCl, прожимали ее стеклянной палочкой для удаления воздуха из пор и встряхивали на механическом шейкере в течение 30 мин. Таблетку извлекали из раствора и высушивали между листов фильтровальной бумаги.

Модифицирование нанокомпозитов нитратом серебра. Таблетку нанокомпозита помещали в 5,0 мл 0,001 М раствора AgNO₃, прожимали стеклянной палочкой, встряхивали на механическом шейкере в течение 10 мин, высушивали между листов фильтровальной бумаги.

Взаимодействие нанокомпозитов, модифицированных нитратом серебра, с катехоламинами. В пробирку для встряхивания вносили 1,0 мл глицинового буферного раствора, вспомогательные реагенты, влияние которых исследовали, раствор КА (0 – 100 мкМ) и воду до конечного объема 5,0 мл. После этого в раствор помещали таблетку модифицированного нитратом серебра нанокомпозита и тщательно прожимали стеклянной палочкой. Пробирку встряхивали на шейкере, после чего таблетку извлекали и просушивали между листов фильтровальной бумаги. Измеряли значения коэффициентов диффузного отражения (R) полученного нанокомпозита, вычисляли величину функции

Кубелки-Мунка (F) для каждого R по формуле:
$$F = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$
. По полученной зависимости значения функции Кубелки-Мунка от длины волны (спектру диффузного отражения) судили о состоянии наночастиц в фазе ППУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В пятой главе рассмотрены особенности синтеза и характеристики полученных наностержней. Показано, что при синтезе происходит полное восстановление золотохлористоводородной кислоты, содержание НСт после проведения очистки от избытка ЦТМА составляет 70 мкг/мл (0,36 мМ по золоту). По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), форма частиц золота в образце после синтеза преимущественно стержнеобразная (рис. 1), средняя длина НСт – 45 нм, диаметр – 14 нм, соотношение средних значений длины и ширины (формфактор) составляет 3,2. В спектре поглощения полученных НСт наблюдаются два максимума ППР: при 520 и 650 – 700 нм, отвечающие поперечным и продольным плазмонным колебаниям соответственно (рис. 2).

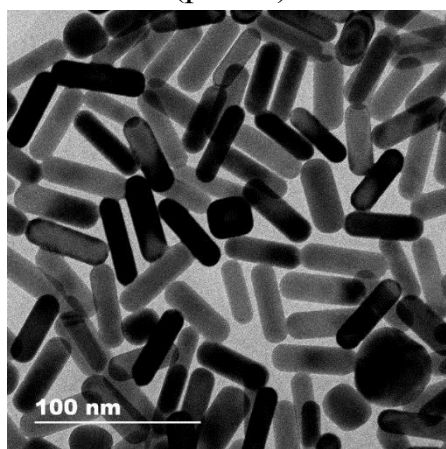


Рис. 1. Электронная микрофотография НСт (ПЭМ в светлом поле).

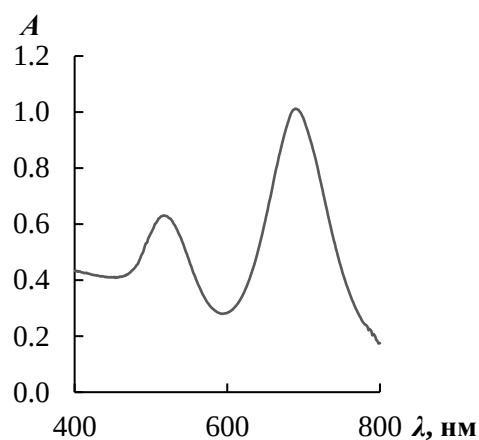


Рис. 2. Спектр поглощения раствора НСт после очистки от ЦТМА.

Шестая глава посвящена изучению взаимодействия КА с ионами серебра в присутствии НСт. Установлено, что в результате этого взаимодействия проис-

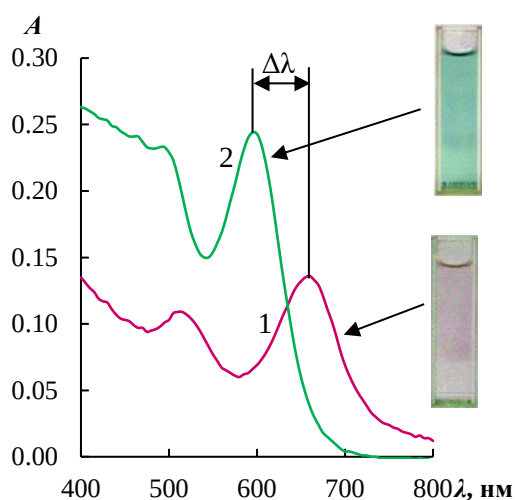


Рис. 3. Типичные спектры поглощения НСт до (1) и после (2) взаимодействия с КА и фотографии полученных растворов.

ходит изменение формы и геометрических размеров НСт, что сопровождается гипсохромным сдвигом обоих максимумов в спектре ППР и изменением цвета растворов (рис. 3). Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, происходит образование наночастиц типа «ядро-оболочка», в которых золото образует ядро, а серебро – оболочку частиц (рис. 4). Средняя длина НСт увеличивается на 2 нм, а диаметр – на 3 нм (рис. 5).

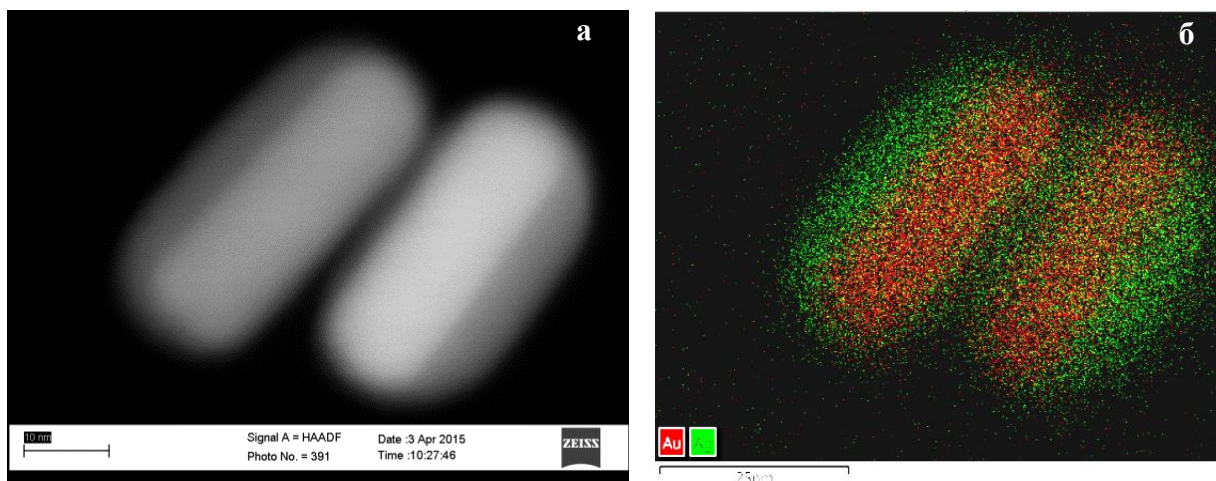


Рис. 4. Микрофотография НСт после взаимодействия с адреналином (а) и результаты картирования в процессе регистрации характеристических рентгеновских спектров (б) (красным цветом выделено распределение золота, зеленым – серебра).

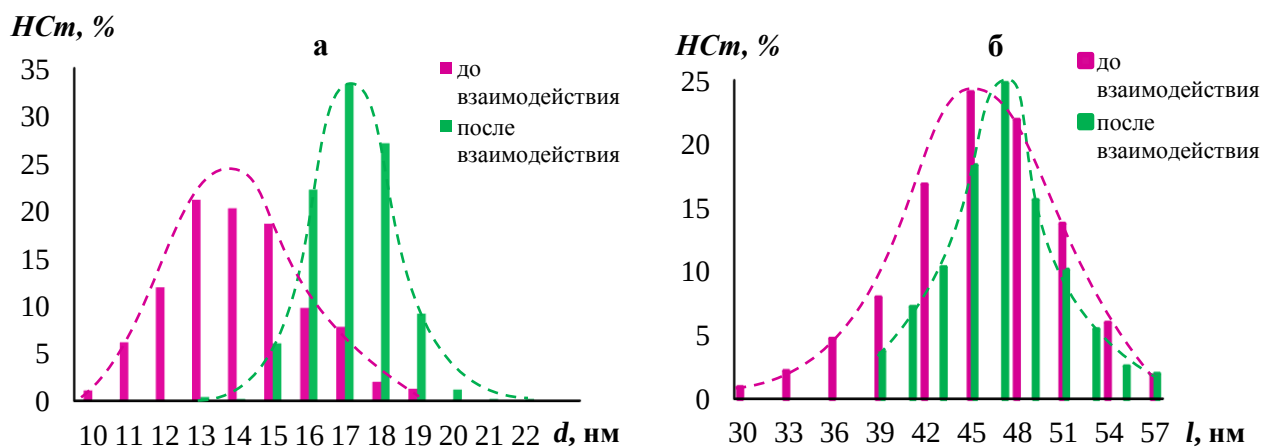
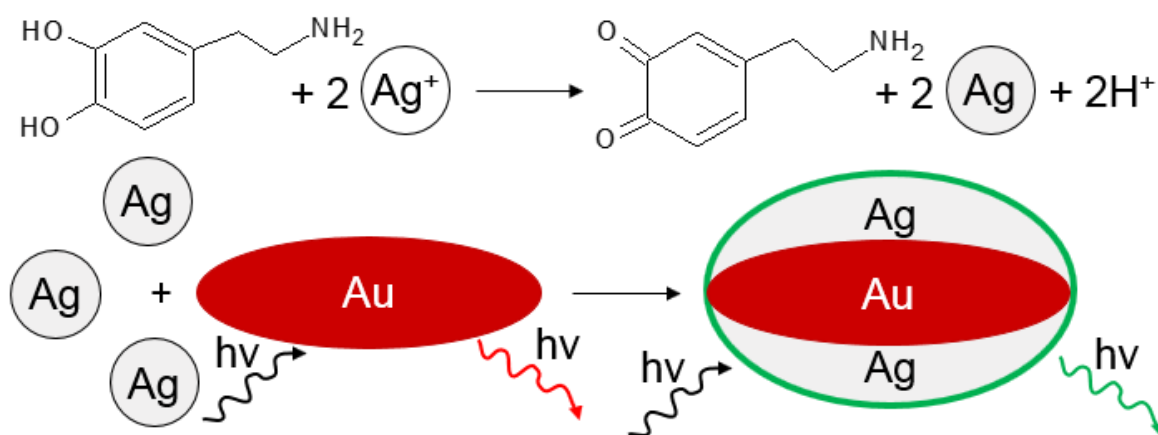


Рис. 5. Гистограммы распределения НСт по размерам до и после взаимодействия с КА: а) распределение по диаметру, б) распределение по длине ($n > 500$).

Предполагаемая схема взаимодействия включает окисление катехольного фрагмента соединения ионами серебра с образованием орто-хиноидной структуры и осаждение восстановленного металлического серебра на поверхности НСт:



Участие именно катехольного фрагмента во взаимодействии было подтверждено тем, что в присутствии тирамина – амина, структура которого отличается от структуры дофамина отсутствием гидроксо-группы в орто-положении, – заметного изменения оптических характеристик НСт не происходит.

В качестве величины, характеризующей степень протекания описанного взаимодействия, рассмотрены различные спектральные параметры (значения оптических плотностей коротко- и длинноволновых максимумов ППР, величина сдвига максимумов и минимума между ними). Наименьших пределов обнаружения и более широких диапазонов определяемых содержаний удалось достичь при использовании в роли аналитического сигнала величины гипсохромного сдвига длинноволнового максимума, в связи с чем для контроля степени протекания взаимодействия использовали этот параметр ($\Delta\lambda$).

Установлено, что в наибольшей степени взаимодействие происходит в присутствии очищенных от избытка стабилизатора НСт при pH 8 – 10 в среде глицинового буферного раствора через 3 мин после смешения реагентов при $c_{\text{НСт}} = 8,5$ мкг/мл и $c_{\text{AgNO}_3} = 80$ мкМ. Проведение взаимодействия при 70 °С в случае систем, содержащих в качестве восстановителя адреналин или добутамин, характеризуется бóльшими величинами сдвига длинноволновых максимумов ППР, чем при комнатной температуре, изменение окраски растворов более контрастно. В присутствии в роли восстановителя дофамина или норадреналина, содержащих первичную аминогруппу, при нагревании наблюдается агрегация НСт. Этот эффект позволяет отличить КА, содержащие первичную аминогруппу.

Зависимости сдвига длинноволновой полосы ППР от концентрации КА имеют вид кривых с перегибом, который предположительно связан с самопроизвольной нуклеацией наночастиц серебра при достижении определенной концентрации КА. На начальном участке все зависимости имеют примерно равный наклон. При концентрациях КА больше 5 мкМ длинноволновый максимум ППР довольно сильно приближается к коротковолновому максимуму, что затрудняет точное определение его положения.

На примере адреналина изучено взаимодействие КА с нитратом серебра и золотохлористоводородной кислотой в присутствии НСт и золотых наночастиц сферической формы (НСф). Как видно из рис. 6 и табл. 2, наибольшие спектральные изменения наблюдаются для НСт в присутствии AgNO_3 , окраска растворов в этом случае является более контрастной. Это подтверждает, что НСт типа «ядро-оболочка» на основе золота и серебра являются наиболее удачной аналитической формой при определении КА.

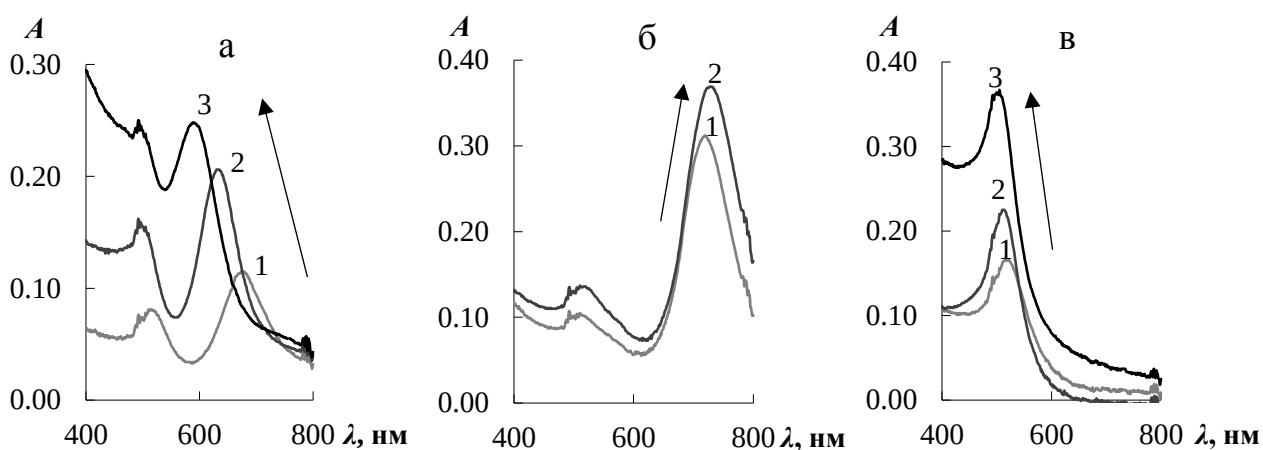


Рис. 6. Спектры поглощения НСт (а, б) и НСф (в) в присутствии 80 мкМ AgNO₃ (а, в)/ HAuCl₄ (б). Содержание адреналина: 0 (1)/ 2 (2) мкМ, T = 25 °С (1, 2), T = 70 °С (3).

Таблица 2. Величины сдвига ($\Delta\lambda$) в спектрах наночастиц различной формы при взаимодействии с 2 мкМ адреналина и разными окислителями

	Тип НЧ, окислитель		
	НСт, AgNO ₃	НСт, HAuCl ₄	НСф, AgNO ₃
$\Delta\lambda$, нм	43 74*	-9,6	6,5 16*

* Эксперименты проводили при 70 °С

В **седьмой главе** приведены данные по сорбции НСт на ППУ с целью получения нанокомпозитов, а также обсуждение морфологии и спектральных характеристик полученных нанокомпозитов, описан способ модифицирования нанокомпозитов нитратом серебра с целью их последующего использования для определения КА методом спектроскопии диффузного отражения.

Для получения нанокомпозитов предложено проводить сорбцию неочищенных от избытка ЦТМА НСт в присутствии 0,4 М NaCl в течение 30 мин на 20 мг ППУ. Установлено, что экспериментальные данные лучше всего аппроксимируются кинетической моделью псевдопервого порядка Лагергрена ($\ln\left(1 - \frac{a}{a_{eq}}\right) = -k_1 t$); при концентрации НСт в смеси для сорбции 14 мкг/мл, константа скорости сорбции составляет 0,17 мин⁻¹. Изотерма сорбции относится к классу изотерм Лэнгмюра, предельная сорбция НСт составляет 15 мг/г.

Как видно из микрофотографии (рис. 7), НСт распределены по поверхности ППУ как по отдельности, так и в виде небольших агрегатов, размером не более 100 нм. Подобное распределение выгодно с точки зрения сохранения резонансных оптических свойств индивидуальных НСт и вместе с тем обеспечения их доступности для соединений, с которыми контактирует модифицированный полимер, что является удачным сочетанием для оптических аналитических систем.

В результате модифицирования нанокompозитов нитратом серебра происходит увеличение средней длины НСт, наблюдается батохромный сдвиг обоих максимумов ППР НСт в спектрах диффузного отражения образцов и увеличение значений функции Кубелки-Мунка во всем диапазоне длин волн (рис. 8).

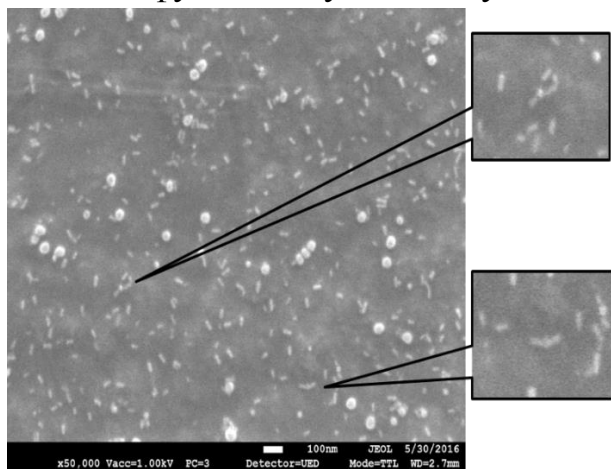


Рис. 7. Микрофотография ППУ, модифицированного НСт ($c_{\text{НСт}} = 30$ мкг/мл, $c_{\text{NaCl}} = 0,4$ М, $V = 5,0$ мл, время сорбции 30 мин).

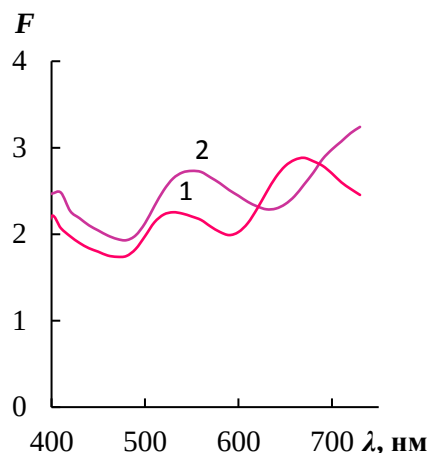


Рис. 8. Спектры диффузного отражения нанокompозита до (1) и после (2) модифицирования нитратом серебра.

В **восьмой главе** подробно описано взаимодействие нанокompозитов на основе ППУ и НСт, модифицированных нитратом серебра, с КА. Полученные в данной работе нанокompозиты на основе ППУ и НСт, модифицированные нитратом серебра, представляют собой удобную в использовании твердофазную форму наноаналитических реагентов. Эти реагенты могут быть использованы для определения катехоламинов по схеме, аналогичной развитой для коллоидных растворов НСт. Главными их достоинствами по сравнению с растворами НСт является удобство в использовании и хранении твердой аналитической формы, а также отсутствие необходимости точного дозирования вспомогательных реагентов, поскольку НСт и нитрат серебра уже иммобилизованы на ППУ в нужных количествах.

Установлено, что взаимодействие КА с нанокompозитами, модифицированными нитратом серебра, сопровождается гипсохромным сдвигом обоих максимумов в спектре диффузного отражения и увеличением интенсивности полос ППР (рис. 9), что визуально детектируется как изменение окраски ППУ от фиолетовой до серой. Из микрофотографии образца нанокompозита после взаимодействия с адреналином видно, что на поверхности ППУ присутствуют как НСт, так и агрегаты крупных частиц сферической формы (рис. 10). В результате взаимодействия с катехоламинами происходит изменение размера и формы НСт: средняя длина увеличивается на 5 нм, а диаметр на 10 нм. Предполагаемая схема взаимодействия аналогична той, что предложена выше.

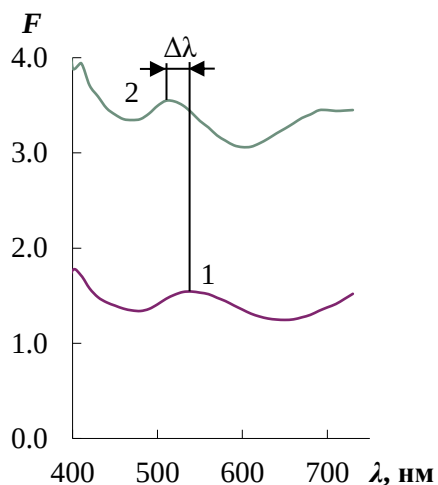


Рис. 9. Спектры диффузного отражения нанокompозита, модифицированного AgNO_3 , до (1) и после (2) взаимодействия с адреналином.

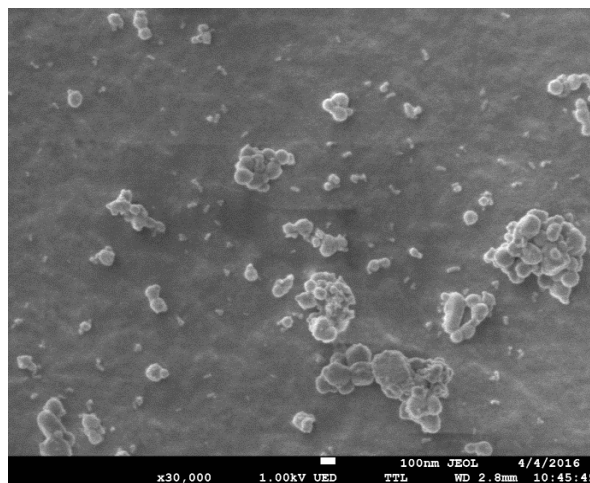


Рис. 10. Микрофотография нанокompозита, модифицированного AgNO_3 , после взаимодействия с адреналином.

На основании сравнения различных спектральных характеристик нанокompозитов, в качестве параметра, характеризующего степень протекания взаимодействия, предложено использовать величину гипсохромного сдвига коротковолнового максимума ППР в спектре диффузного отражения ($\Delta\lambda$).

Установлено, что в наибольшей степени взаимодействие происходит при pH 8 – 10 после 30 мин контакта фаз при использовании нанокompозитов, модифицирование которых осуществлялось из 5,0 мл 1 мМ раствора AgNO_3 в течение 10 мин. Увеличение объема реакционной смеси с 5,0 мл до 25,0 мл позволяет повысить воспроизводимость и чувствительность определения КА (так, предел обнаружения адреналина снижается с 0,4 до 0,2 мкМ).

Зависимость величины сдвига коротковолнового максимума ППР в спектре диффузного отражения нанокompозитов от концентрации КА имеет линейный вид в области 0 – 10 мкМ. При более высоких концентрациях зависимости становятся нелинейными. По-видимому, при высоких концентрациях соединений происходит агрегация НСт (полоса ППР сильно уширяется), а также самопроизвольная нуклеация наночастиц серебра (увеличивается полоса поглощения при 400 – 410 нм). При этом становится невозможным достоверное определение положения коротковолнового максимума.

Сравнение аналитических характеристик нанокompозитов на основе НСт и НСф при определении КА показывает, что чувствительность определения адреналина с использованием нанокompозитов НСф ($c_{\min} = 3$ мкМ) на порядок хуже определения при использовании нанокompозитов НСт ($c_{\min} = 0,4$ мкМ).

Девятая глава посвящена описанию аналитического применения НСт и их нанокомпозитов на основе ППУ для определения КА методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения. Поскольку проводить определение КА необходимо как в объектах с относительно простым составом матрицы (медицинские препараты), которым свойственно присутствие КА в индивидуальном виде, так и в различных биологических жидкостях (кровь, моча), характеризующихся многокомпонентностью и наличием сразу нескольких КА в разных соотношениях, актуальна оценка возможности использования НСт и нанокомпозитов для определения индивидуальных КА и их смесей в присутствии различных компонентов.

В табл. 3 представлены аналитические характеристики определения адреналина, норадреналина, дофамина и добутамина с использованием коллоидных растворов НСт и нанокомпозитов на основе НСт. По сравнению с НСт в растворах, в случае нанокомпозитов наблюдается уменьшение чувствительности и расширение диапазонов определяемых содержаний.

На примере адреналина изучено влияние различных компонентов на определение КА. Установлено, что определение катехоламинов может быть проведено в присутствии 10- и 100-кратных количеств многих аминокислот (глицин, аланин, валин, серин, триптофан), неорганических ионов (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и крахмала. В то же время, необходимо отметить, что определению мешают восстановители (аскорбиновая кислота, глюкоза), способные, наряду с катехоламинами, восстанавливать ионы серебра на поверхности НСт; окислители (Fe (III)), занижающие результаты анализа; некоторые серосодержащие соединения (цистеин); сульфаниламиды; соединения, способные существовать в условиях эксперимента в виде бианиона (АТФ, глутаминовая кислота, тирозин, изолейцин) и белковые молекулы (БСА и гемоглобин), сорбирующиеся на поверхности НСт и препятствующие восстановлению серебра. Можно отметить, что, в случае использования нанокомпозитов, наблюдается существенное повышение селективности по отношению к неорганическим ионам и некоторое ее уменьшение по отношению к органическим соединениям, что, вероятно, связано с влиянием матрицы полимера.

Полученные данные по селективности говорят о том, что определение катехоламинов данным способом может быть реализовано в лекарственных препаратах, а также в биологических жидкостях после соответствующей пробоподготовки.

Разработанные способы определения катехоламинов проверены при анализе медицинских препаратов «Адреналина гидрохлорид» и «Допмин», а также при анализе модельных смесей, состав которых аналогичен препаратам «Норадреналин Агетан» и «Добутамин Адмеда». Пробоподготовка включала в себя разбавление препаратов деионизованной водой. Полученные результаты, приведенные в табл. 4, хорошо согласуются между собой и с результатами, полученными независимым методом (ВЭЖХ с амперометрическим детектором).

Таблица 3. Аналитические характеристики определения КА с использованием коллоидных растворов НСт и их нанокомпозитов (n = 5)

КА:	Дофамин	Норадреналин	Адреналин	Добутамин
Коллоидные растворы НСт				
$c_{\min}$, мкМ	0,08	0,1	0,1	0,1
ДОС, мкМ	0,23 – 5,00	0,3 – 5,0	0,3 – 5,0	0,3 – 5,0
Нанокомпозиты на основе НСт и ППУ				
$c_{\min}$, мкМ	0,3	0,3	0,4	0,4
ДОС, мкМ	0,9 – 25,0	1,0 – 25,0	1,1 – 25,0	1,1 – 25,0

Таблица 4. Результаты определения катехоламинов в медицинских препаратах и модельных смесях (n = 3, P = 0,95)

Название препарата, содержание активного вещества по паспорту	Спектрофотометрия				ВЭЖХ	
	Коллоидные растворы НСт		Нанокомпозиты			
	Найдено КА, мг/мл	Sr	Найдено КА, мг/мл	Sr	Найдено КА, мг/мл	Sr
«Адреналина гидрохлорид» (раствор для инъекций 0,1%), 1 мг/мл	1,0 ± 0,2	0,08	1,0 ± 0,1	0,05	1,00 ± 0,02	0,01
«Допмин» (концентрат для приготовления раствора для инфузий, 40 мг/мл)	40 ± 3	0,03	32 ± 6	0,08	38 ± 3	0,03
Модельная смесь, имитирующая препарат «Норадреналин Агетан» (концентрат для приготовления раствора для внутривенного введения, 2 мг/мл норэпинефрина тартрата)	2,3 ± 0,4	0,07	—		1,9 ± 0,1	0,02
Модельная смесь, имитирующая препарат «Добутамин Адмеда» (раствор для инъекций, 5 мг/мл)	5,0 ± 0,5	0,04	—		4,8 ± 0,6	0,05

Поскольку коэффициенты чувствительности в уравнениях градуировочных графиков для определения катехоламинов, как в случае использования НСт в растворах, так и в составе нанокompозитов, различаются незначительно, возможно проводить оценку суммарного содержания катехоламинов. В роли стандарта, в пересчете на который следует выражать суммарное содержание, рассматривали катехоламины, которые вырабатываются непосредственно в организме: адреналин, норадреналин, дофамин, а также их эквимольную смесь. Проведен анализ модельной смеси, содержащей адреналин, норадреналин, дофамин и неорганические ионы. Результаты определения, представленные в табл. 5, указывают на то, что методика может быть использована для определения суммарного содержания катехоламинов в смесях, содержащих 50 – 450 кратные концентрации распространенных неорганических ионов. В качестве стандарта, пересчет на который позволяет определять суммарное содержание КА с минимальными систематическими погрешностями, предложен норадреналин.

Методом добавок проведен анализ образцов мочи путем непосредственного введения аликвот мочи в реакционную смесь. Полученные данные хорошо согласуются с результатами ВЭЖХ-анализа, что свидетельствует о применимости предложенных методик для определения содержания КА в моче (табл. 6).

Таблица 5. Результаты определения суммарного содержания катехоламинов в модельной смеси* с неорганическими ионами в пересчете на разные стандарты ($n = 3$, $P = 0,95$)

Стандарт:	Адреналин	Норадреналин	Дофамин	Смесь А:НА:ДА (1:1:1)
С использованием растворов НСт				
Введено, мкМ	1,00			
Найдено, мкМ	1,05 ± 0,08	1,03 ± 0,07	0,76 ± 0,06	0,93 ± 0,07
S _г	0,03			
С использованием нанокompозитов				
Введено, мкМ	5,0			
Найдено, мкМ	6,2 ± 0,9	4,7 ± 0,7	5,2 ± 0,8	5,5 ± 0,8
S _г	0,06			

*Состав модельной смеси: А:НА:ДА (1:7:32); 1:100 Na^+ , 1:100 K^+ , 1:100 Mg^{2+} , 1:100 Ca^{2+} , 1:50 SO_4^{2-} , 1:50 NO_3^- , 1:450 Cl^-

Методом «введено-найдено» оценена возможность определения катехоламинов в сыворотке крови. Предварительно строили градуировочные зависимости, вводя в реакционную смесь 0,10 мл сыворотки крови в случае использования коллоидных растворов НСт и 0,25 мл сыворотки при определении с помощью нанокompозитов. Согласно результатам, представленным в табл. 7, разработанные способы применимы для определения катехоламинов в реакционной смеси, содержащей сыворотку крови, на уровне 0,5 и 5 мкМ, если используются коллоидные растворы НСт или их нанокompозиты соответственно. Однако чувствительность предложенных способов определения в ряде случаев оказывается недостаточной для проведения анализа на клинически значимом уровне концентраций, в связи с чем требуется разработка способов предварительного концентрирования катехоламинов.

Перспективным вариантом является динамическое сорбционное извлечение катехоламинов на сверхсшитом полистироле (ССПС). Известно, что данный сорбент является не только универсальным в отношении органических соединений разных классов, но и, благодаря развитой микропористой структуре, позволяет отделить их от высокомолекулярных веществ матрицы. Поэтому он может быть использован для снижения матричного влияния.

Таблица 6. Результаты определения катехоламинов (мкМ) в моче с использованием коллоидных растворов НСт, их нанокompозитов и ВЭЖХ

Способ анализа	Образец 1	Образец 2
С использованием растворов НСт		$14,0 \pm 0,7^*$ (s_r 0,06)
С использованием нанокompозитов	$10,2 \pm 0,9$ (s_r 0,09) $9,9 \pm 0,4^*$ (s_r 0,05)	$14,5 \pm 0,9$ (s_r 0,05) $14 \pm 1^*$ (s_r 0,09)
ВЭЖХ	10 ± 3 (s_r 0,2)	$14 \pm 5^*$ (s_r 0,2)

* Анализируемые образцы были разбавлены деионизованной водой

Таблица 7. Результаты определения суммарного содержания катехоламинов в сыворотке крови с использованием растворов НСт и их нанокompозитов ($n = 3$, $P = 0,95$)

Способ анализа	Введено КА, мкМ	Найдено КА, мкМ	s_r
С использованием растворов НСт	0,5	$0,5 \pm 0,1$	0,08
С использованием нанокompозитов	5	$4,8 \pm 0,3$	0,02

Сорбцию катехоламинов проводили в динамическом режиме. Для этого через картридж, заполненный 20 мг ССПС, предварительно кондиционированный ацетонитрилом и промытый водой, пропускали смесь, содержащую КА, со средней скоростью 1 мл/мин. Картридж с сорбентом промывали водой, после чего проводили элюирование КА 6 М уксусной кислотой.

Методом «введено-найдено» показана возможность определения КА с использованием коллоидных растворов НСт и нанокompозитов в сыворотке крови после их извлечения на ССПС. Полученные данные представлены в табл. 8. В табл. 9 приведены результаты определения КА в образцах мочи методом добавок после сорбционного извлечения на ССПС. Правильность определения подтверждена ВЭЖХ-анализом. Пределы обнаружения суммы катехоламинов для данных образцов в случае растворов наностержней находятся ниже нормального содержания катехоламинов, а в случае нанокompозитов – соответствуют нижней границе нормального содержания. Сорбционное извлечение катехоламинов позволяет снизить влияние посторонних компонентов матрицы и повысить чувствительность определения.

Таблица 8. Результаты определения суммарного содержания катехоламинов в сыворотке крови с использованием растворов НСт и их нанокompозитов после сорбционного извлечения на ССПС (n = 3, P = 0,95)

Способ анализа	Введено КА, мкМ	Найдено КА, мкМ	s _r
С использованием растворов НСт	0,5	0,5 ± 0,1	0,08
С использованием нанокompозитов	2,5	2,1 ± 0,3	0,06

Таблица 9. Результаты определения суммарного содержания КА (мкМ) в образцах мочи методом добавок после сорбционного извлечения на ССПС

Способ анализа	Образец 1	Образец 2
С использованием растворов НСт	1,50 ± 0,05 ^a (s _r 0,01)	3,0 ± 0,1 ^a (s _r 0,02)
С использованием нанокompозитов	—	3 ± 1 ^b (s _r 0,2)
ВЭЖХ	1,5 ± 0,4 ^a (s _r 0,1)	3,7 ± 0,7 ^a (s _r 0,08)

Составы растворов для сорбции:

^a 1,0 мл мочи, 0/0,5/1 мкМ добавки эквимольной смеси КА в 10,0 мл

^b 12,5 мл мочи, 0/5/10 мкМ добавки эквимольной смеси КА в 15,0 мл

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована возможность использования наностержней золота и их нанокомпозитов для определения катехоламинов методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения. Определение основано на взаимодействии катехоламинов с нитратом серебра в присутствии НСт, которое приводит к формированию наночастиц типа «ядро-оболочка» на основе золота и серебра и проявляется в гипсохромном сдвиге максимумов в спектрах ППР наностержней. По величине этого сдвига можно судить о содержании катехоламинов в реакционной смеси. Разработанные способы определения применимы как для контроля содержания индивидуальных катехоламинов в медицинских препаратах, так и для оценки их суммарного содержания в биологических жидкостях (сыворотка крови, моча). Предложенные методики характеризуются экспрессностью, простотой техники эксперимента, невысокой стоимостью анализа, возможностью проведения полуколичественного тест-определения.

ВЫВОДЫ

1. В качестве спектрофотометрического реагента для определения катехоламинов предложено использовать НСт, стабилизированные бромидом цетилтриметиламмония, длиной 45 нм и диаметром 14 нм, характеризующиеся интенсивными полосами ППР при 520 и 650 – 700 нм. Наличие двух полос ППР открывает больше возможностей использования таких наночастиц в аналитической спектроскопии по сравнению с классическими сферическими частицами.

2. Изучено взаимодействие катехоламинов с нитратом серебра в присутствии НСт. Установлено, что оно приводит к формированию наночастиц типа «ядро – оболочка» на основе золота и серебра и сопровождается гипсохромным сдвигом максимумов в спектре ППР. Выявлено влияние различных факторов на данное взаимодействие. Установлено, что в наибольшей степени оно происходит в присутствии очищенных от избытка стабилизатора НСт при рН 8 – 10 в среде глицинового буферного раствора через 3 мин после смешения реагентов при $c_{\text{НСт}} = 8,5$ мкг/мл и $c_{\text{AgNO}_3} = 80$ мкМ. Изучена возможность использования различных окислителей и НЧ разной морфологии при определении катехоламинов. Показано, что наилучшими характеристиками обладает система, содержащая НСт и AgNO_3 . Установленные эффекты свидетельствуют о перспективности использования НСт для экспрессного и экономически целесообразного определения катехоламинов.

3. Предложен сорбционный способ получения нанокомпозитов на основе пенополиуретана и НСт. Выявлено влияние природы, концентрации электролита и кислотности среды на сорбцию НСт на пенополиуретане; оценены параметры

сорбции. Выбраны условия получения нанокомпозитов: 0,4 М NaCl, 30 мин контакта фаз. Изучены их морфология и спектральные характеристики. Показано, что НСт расположены на поверхности мембран полимера. Сочетание особых оптических свойств НСт и достоинств пенополиуретана обуславливает возможность использования полученных нанокомпозитов в качестве реагентов в спектроскопии диффузного отражения.

4. Изучено взаимодействие нанокомпозитов, модифицированных AgNO_3 , с катехоламинами. Установлено, что оно сопровождается гипсохромным сдвигом полос ППР в спектре диффузного отражения в результате отложения на поверхности НСт слоя серебра. Изучено влияние времени, состава, pH среды и концентрации катехоламинов на данное взаимодействие. Выбранные условия: pH 9, глициновый буферный раствор, 30 мин контакта фаз. Данное взаимодействие может быть положено в основу простого и удобного способа определения катехоламинов методом спектроскопии диффузного отражения.

5. Показана возможность применения коллоидных растворов НСт и их нанокомпозитов для определения катехоламинов методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения, основанная на зависимости величины гипсохромного сдвига максимума ППР от концентрации катехоламинов. Оценены аналитические характеристики определения: пределы обнаружения катехоламинов (дофамина, норадреналина, адреналина и добутамина) в случае использования коллоидных растворов НСт составляют 0,08 – 0,1 мкМ и в случае нанокомпозитов 0,3 – 0,4 мкМ. Правильность определения подтверждена при анализе модельных смесей известного состава и сравнением с результатами ВЭЖХ-анализа. Разработанные способы определения являются одними из наиболее чувствительных из описанных на данный момент методик спектрофотометрического определения катехоламинов.

6. Показана возможность определения суммарного содержания катехоламинов с использованием НСт в растворах и в матрице пенополиуретана. Методом «введено-найдено» и сравнением результатов определения с данными ВЭЖХ подтверждена применимость разработанных способов для определения катехоламинов в сыворотке крови и моче. Предложен способ сорбционно-спектроскопического определения катехоламинов в биологических жидкостях с предварительным динамическим концентрированием на сверхсшитом полистироле и последующим определением с использованием НСт. Разработанные способы применимы для определения катехоламинов в моче на уровне их нормального содержания.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:
Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах,
включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в
Web of Science™, Scopus®

- 1. Gorbunova M.V., Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Garshev A.V.** Formation of core-shell Au@Ag nanorods induced by catecholamines: A comparative study and an analytical application. // *Anal. Chim. Acta.* 2016. V. 936. P. 185 – 194. DOI: 10.1016/j.aca.2016.07.038. **(Импакт-фактор: 5,123)**
- 2. Gorbunova M.V., Gutorova S.V., Berseneva D.A., Apyari V.V., Zaitsev V.D., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A.** Spectroscopic methods for determination of catecholamines: A mini-review. // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2018. 23 p. DOI: 10.1080/05704928.2018.1470980 **(Импакт-фактор: 2,826)**
- 3. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Горбунова М.В., Фурлетов А.А., Золотов Ю.А.** Наночастицы золота и серебра в методах оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии. // *Журн. аналит. хим.* 2019. Т. 74. № 1. С. 26 – 38. (Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Gorbunova M.V., Furletov A.A., Zolotov Yu. A. Gold and silver nanoparticles in optical molecular absorption spectroscopy. // *J. Analyt. Chem.* 2019. V. 74. No. 1. P. 21 – 32.) **(Импакт-фактор: 0,971)**
- 4. Горбунова М.В., Матвеева М.А., Апяри В.В., Гаршев А.В., Волков П.А., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.** Сорбция наностержней золота на пенополиуретане как способ получения нанокompозитного материала с поверхностным плазмонным резонансом для целей химического анализа. // *Рос. нанотехнол.* 2017. Т. 12. № 3 – 4. С. 60 – 66. (Gorbunova M.V., Matveeva M.A., Apyari V.V., Garshev A.V., Volkov P.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Sorption of gold nanorods on polyurethane foam as a way to obtain a nanocomposite material with a surface plasmon resonance for chemical analysis purposes. // *Nanotechnologies in Russia.* 2017. V. 12. N. 3 – 4. P. 185 – 192. DOI: 10.1134/S1995078017020069) **(Импакт-фактор: 0,73)**
- 5. Gorbunova M.V., Shlenova A.O., Klimenko R.V., Gutorova S.V., Apyari V.V., Dmitrienko S.G.** Gold nanorods and a nanocomposite material based on them: analytical possibilities for spectrophotometric determination of total catecholamines. // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 2019. V. 525. 11 p. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012012 **(Импакт-фактор: 0,53)**

Иные публикации

- 1. Горбунова М.В.,** Замуруева Л.С. Спектрофотометрическое определение катехоламинов с использованием нанопалочек золота. / Тезисы докладов на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2015», секция «Химия», Москва, 13 – 17 апреля 2015 г., Электронный ресурс – М.: МАКС Пресс, 2015. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM), ISBN 978-5-317-04946-1.
- 2. Gorbunova M.,** Zamurueva L., Apyari V., Dmitrienko S. Formation of Au@Ag core-shell nanorods as an approach to spectrophotometric determination of catecholamines. / Theses of 9th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications “IMA 2015”, Kalamata, Greece, 20 – 24 September 2015, P. 148.
- 3. Горбунова М.В.,** Замуруева Л.С., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Использование нанопалочек золота для спектрофотометрического определения катехоламинов. / Тезисы докладов II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. Краснодар, 27 сентября – 3 октября 2015 г., С. 173.
- 4. Горбунова М.В.,** Баранова М.А. Получение нанокompозитного материала на основе наностержней золота и пенополиуретана и перспективы его использования для определения катехоламинов в водных средах. / Тезисы докладов на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2016», секция «Инновации в химии: достижения и перспективы», Москва, 11 – 15 апреля 2016 г., Электронный ресурс – М.: МАКС Пресс, 2016. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM), ISBN 978-5-317-05237-9.
- 5. Горбунова М.В.,** Баранова М.А., Апяри В.В., Гаршев А.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Определение катехоламинов в водных средах методами оптической молекулярной спектроскопии с использованием наностержней золота. / Тезисы докладов X всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2016», Углич, 26 июня – 2 июля 2016 г., С. 37.
- 6. Gorbunova M.V.,** Apyari V.V., Baranova M.A., Zolotova N.S., Telitsin V.D., Garshev A.V., Volkov P.A., Dmitrienko S.G. Synthesis and properties of a new nanocomposite material based on gold nanorods and polyurethane foam. / Theses of 7th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience “SIWAN7”, Szeged, Hungary, 12 – 15 October 2016, P. 76.

- 7. Горбунова М.В.,** Матвеева М.А., Антонян Г.В., Гуторова С.В. Определение катехоламинов с использованием наностержней золота и нанокompозитного материала на их основе методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии. / Тезисы докладов на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2017», секция «Инновации в химии: достижения и перспективы», Москва, 10 – 14 апреля 2017 г., С. 21.
- 8. Gorbunova M.,** Apyari V., Matveeva M., Gutorova S., Antonyan G., Garshev A., Volkov P., Dmitrienko S., Zolotov Yu. New spectrophotometric reagents based on Au nanorods and their polyurethane foam nanocomposite for determination of catecholamines. // Theses of 14th International Conference on Molecular Spectroscopy, Krakow, Poland, 3 – 7 September 2017, P. 295.
- 9. Шленова А.О., Горбунова М.В.** Определение суммарного содержания катехоламинов с использованием наностержней золота. / Тезисы докладов на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2018», секция «Инновации в химии: достижения и перспективы», Москва, 9 – 13 апреля 2018 г., С. 110.
- 10. Горбунова М.В.,** Шленова А.О., Клименко Р.В., Гуторова С.В., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г. Наностержни золота и нанокompозитный материал на их основе: аналитические возможности спектрофотометрического определения суммарного содержания катехоламинов. / Тезисы докладов на Четвертом междисциплинарном научном форуме с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", секция «Нanomатериалы и нанотехнологии», Москва, 27 – 30 ноября 2018 г., Т. 1, С. 139.
- 11. Горбунова М.В.** Аналитические возможности наностержней золота и их нанокompозита на основе пенополиуретана при спектрофотометрическом определении катехоламинов. / Тезисы докладов на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2019», секция «Химия», Москва, 8 – 12 апреля 2019 г., С. 24.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю с.н.с., д.х.н. Аняри В.В. за поддержку в научно-исследовательской деятельности и помощь на всех этапах выполнения диссертации и проф., д.х.н. Дмитриенко С.Г. за постоянную помощь в работе и обсуждении результатов.

Автор выражает благодарность к.х.н. Гаршеву А.В. и к.х.н. Волкову П.А. за выполнение электронно-микроскопических исследований, к.ф.-м.н. Боченкову В.Е. за выполнение теоретического моделирования спектров наностержней, к.х.н. Иуотси В.А. и к.м.н. Фоминых В.В. за предоставленные образцы сыворотки крови, студентам Антоняну Г.В., Берсеновой Д.А., Гуторовой С.В., Замуруевой Л.С., Золотовой Н.С., Золотову И.И., Клименко Р.В., Матвеевой М.А., Телицину В.Д., Шленовой А.О. за помощь в проведении экспериментов и анализе литературных данных.

Отдельные исследования выполнены с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета.