

ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук
Горбуновой Марии Владимировны
на тему: «Наностержни золота и их нанокомпозиты для определения
катехоламинов методами спектрофотометрии и спектроскопии
диффузного отражения»
по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия»

Актуальность темы исследования

Использование наноматериалов является интенсивно развивающейся и актуальной областью современной аналитической химии. Наноматериалы обладают рядом уникальных свойств, которые могут помочь улучшить метрологические характеристики методик анализа. Наиболее распространенными являются металлические наночастицы, такие как наночастицы золота и серебра, обладающие поверхностно-плазмонным резонансом (ППР). Среди них наибольший интерес представляют несферические наночастицы золота, в том числе наностержни (НСт), для которых характерны две полосы ППР в спектре поглощения в видимой области. Оптические свойства НСт Au чрезвычайно чувствительны к окружению и поэтому являются перспективным материалом для развития спектроскопических методов анализа.

Работа Горбуновой М.В. посвящена применению НСт золота для высокочувствительного и экономичного способа определения катехоламинов – биологически-активных соединений, выполняющих множество жизненно важных функций в живых организмах. Поэтому цель работы Горбуновой М.В., состоящая в изучении возможностей применения наностержней золота и их нанокомпозитов на основе пенополиуретана для

определения катехоламинов методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения, несомненно, является актуальной.

Структура диссертационной работы

Диссертация изложена на 195 страницах, включает 68 рисунков и 32 таблицы. Список литературы содержит 280 наименований. Диссертационная работа состоит из введения, девяти глав, заключения, выводов и списка литературы.

Методы исследования

При выполнении диссертационной работы использовались следующие методы: просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, спектрофотометрия, спектроскопия диффузного отражения, высокоэффективная жидкостная хроматография, а также статистические методы исследования.

Обнаруженное М.В. Горбуновой владение современными методами анализа подтверждает её высокую квалификацию.

Основные научные результаты

В процессе выполнения диссертационной работы М.В. Горбуновой **получены результаты, обладающие научной новизной, практической и теоретической значимостью.**

Основные результаты, имеющие принципиальную научную новизну, состоят в следующем:

- получены и охарактеризованы НСт золота с достаточно высоким значением формфактора, которые предложено использовать в качестве спектрофотометрического реагента для определения катехоламинов;
- оптимизированы условия взаимодействия НСт золота с катехоламинами в присутствии нитрата серебра, обеспечивающие максимальный аналитический сигнал и даны объяснения наблюдаемым оптическим эффектам с позиций протекающих химических реакций и изменения

морфологии частиц; обоснован выбор НСт золота в присутствии нитрата серебра в качестве наиболее чувствительных наносистем;

- получены и охарактеризованы нанокompозиты на основе пенополиуретана и НСт; оптимизированы условия получения таких нанокompозитов и условия определения с их использованием катехоламинов, обеспечивающие наилучшие метрологические характеристики; дано физико-химическое обоснование полученным результатам;

- разработаны новые высокочувствительные и экономичные способы определения катехоламинов в модельных растворах, лекарственных препаратах и биологических жидкостях (моча и кровь) на основе полученных НСт и их нанокompозитов методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения; оценены аналитические характеристики определения; показана возможность определения суммарного содержания катехоламинов с использованием предложенных наносистем.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов

Достоверность, представленных в работе научных результатов, подтверждается их непротиворечивостью, согласием между собой взаимодополняющих экспериментальных исследований, совпадением части результатов с данными литературы. Правильность разработанного способа определения катехоламинов подтверждена методом «введено – найдено» и сопоставлением с результатами других методов анализа (ВЭЖХ).

Комплексный и многоплановый подход к решению поставленных в работе задач является основой высокой степени **обоснованности** полученных автором научных положений, выводов и рекомендаций, а также основой их **новизны и практической значимости**. Можно констатировать, что проделанная работа позволила значительно расширить аналитические возможности наностержней золота и нанокompозитов на их основе. Именно эти возможности в совокупности с разработанными аналитическими

методиками определения катехоламинов, реализованные на реальных объектах, составляют **практическую значимость** данной работы, заключающуюся в следующем:

- предложены способы определения катехоламинов (дофамина, норадреналина, адреналина и добутамина) с использованием НСт золота и их нанокомпозитов с пределами обнаружения 0,08 – 0,1 мкМ в случае использования коллоидных растворов НСт и 0,3 – 0,4 мкМ в случае нанокомпозитов; разработанные способы апробированы при анализе реальных объектов (лекарственные препараты, кровь, моча), правильность определения подтверждена методом «введено-найдено» и сравнением с результатами ВЭЖХ-анализа; разработанные способы определения являются одними из наиболее чувствительных из описанных на данный момент методик спектрофотометрического определения катехоламинов;
- разработан способ сорбционно-спектроскопического определения катехоламинов в биологических жидкостях с предварительным динамическим концентрированием на сверхсшитом полистироле и последующим определением с использованием НСт, который применим для определения катехоламинов в моче на уровне их нормального содержания.

Предложенные способы отличаются высокой чувствительностью, доступностью оборудования, экономичностью.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Предложенные в работе подходы и полученные результаты могут быть использованы в Саратовском национальном исследовательском государственном университете имени Н.Г. Чернышевского, Санкт-Петербургском государственном университете (г. Санкт-Петербург), Казанском (Приволжском) федеральном университете (г. Казань), Воронежском государственном университете, в Кубанском государственном университете, в Уральском федеральном университете имени первого

Президента России Б. Н. Ельцина и других учебных, научных и научно-исследовательских центрах, лабораториях для контроля качества фармацевтических препаратов и в медицинской диагностике.

Диссертация прошла **хорошую апробацию**, результаты доложены и обсуждены на представительных международных, всероссийских конференциях и симпозиумах. Результаты достаточно полно отражены в 16 публикациях, среди которых 5 статей в изданиях, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus (в том числе в журналах с высоким импакт-фактором Anal. Chim. Acta и Appl. Spectrosc. Rev.).

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Диссертация хорошо написана, логически выстроена и аккуратно оформлена. В работе показан высокий современный научный уровень обсуждения результатов.

Замечания

Существенные замечания по диссертации отсутствуют. Имеющиеся не принципиальные замечания и вопросы носят характер пожеланий на будущее, ничуть не снижают общего положительного впечатления о работе.

1. Литературный обзор производит очень хорошее впечатление: переработан огромный объем информации, который представлен в виде информативных таблиц и диаграмм. Однако, на мой взгляд, некоторые разделы являются необязательными, например, использование НСт золота в КР-спектроскопии. Кроме того, несколько удивляет небольшое число работ по использованию НСт золота в КР-спектроскопии (всего 5 ссылок). В табл. 3 литературного обзора вместо постоянно повторяющейся фразы «Изменение спектральных характеристик наностержней золота» можно было указывать сразу суть этих изменений: например, «гипсохромный сдвиг длинноволнового максимума...».

2. Почему влияние температуры на определение катехоламинов с НСт золота исследовано только при двух значениях: 25 и 70 °С? На стр. 103 автор утверждает, что «По сравнению с соответствующими зависимостями при 25°С, наблюдается бóльший угол наклона кривых, причем при концентрациях КА больше 2 мкМ (область после перегиба) эта тенденция проявляется более выражено...». Однако далее в приведенных методиках определения используется комнатная температура.
3. Не совсем понятно, как автор использует нелинейные зависимости сигнала от концентрации (рис. 34) для определения катехоламинов. Было бы полезным представить кривые на рисунке с планками погрешностей определения каждой точки.
4. Для построения и интерпретации изотерм сорбции НСт золота на пенополиуретане (рис. 43-44) желательно было бы увеличить число экспериментальных точек.
5. Было бы полезно дать более полное описание объектов исследования – биологических жидкостей: количество исследованных образцов, их происхождение (здоровые или больные люди), условия их хранения и т.п.
6. Имеются неудачные выражения и орфографические ошибки. Например, на стр. 88 «Некоторое уширение максимумов в экспериментальном спектре»; в подписи к рис. 9 «Люминисцентные методы».

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Таким образом, М.В. Горбуновой выполнено завершенное в рамках поставленных целей исследование, заключающееся в комплексном решении задач по выбору оптимальных условий определения катехоламинов в лекарственных препаратах и биологических жидкостях с использованием наностержней золота и их нанокомпозитов. Автор продемонстрировал себя сложившимся научным работником, способным ставить и решать научные задачи.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Горбунова Мария Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
зав. кафедрой аналитической химии и химической экологии
Института химии
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
РУСАНОВА Татьяна Юрьевна

TRy
30.08.2019

Контактные данные:

тел.: 7(927)1565785, e-mail: tatyanyars@yandex.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.02 – Аналитическая химия

Адрес места работы:

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83,
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра
аналитической химии и химической экологии Института химии
Тел.: +7(8452)51-64-11; e-mail: rector@sgu.ru

