

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

На правах рукописи



ФУРЛЕТОВ АЛЕКСЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

**ТРЕУГОЛЬНЫЕ НАНОПЛАСТИНКИ СЕРЕБРА КАК
АНАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАГЕНТ В СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ
И СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ**

Специальность – 02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

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

Научный руководитель: **Апяри Владимир Владимирович**
Доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Лисичкин Георгий Васильевич**
Доктор химических наук
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, главный научный сотрудник

Романовская Галина Ивановна
Доктор химических наук
ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского», ведущий научный сотрудник

Штыков Сергей Николаевич
Доктор химических наук
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», институт химии, профессор

Защита диссертации состоится «20» апреля 2022 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.02.05 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, аудитория 337.

E-mail: dissovet02.00.02@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (г. Москва, Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/436867929/>.

Автореферат разослан «16» марта 2022 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Ананьева И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В последнее время наночастицы серебра находят все более широкое применение в аналитической химии. Их используют для усиления аналитического сигнала в некоторых спектроскопических методах анализа, для придания каталитических и бактерицидных свойств материалам, а также при разработке различного рода сенсоров, важное место среди которых занимают оптические сенсоры. Необычные оптические свойства наночастиц серебра обусловлены явлением локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ППР): в спектрах поглощения и рассеяния металлических наночастиц присутствует широкая и интенсивная полоса в видимой области, положение и форма которой сильно зависят от морфологии частиц и состояния их поверхностного слоя.

Основное число научных публикаций посвящено исследованию и применению в химическом анализе сферических наночастиц серебра и материалов на их основе. Значительно меньшее число работ посвящено синтезу и изучению анизотропных наночастиц серебра, в частности, треугольных нанопластинок (ТНП). Между тем, особенности их физических и химических свойств, связанные с морфологией, могли бы сыграть решающую роль в разработке принципиально новых способов определения соединений. Высокая чувствительность ТНП серебра в отношении многих аналитов в сочетании с относительной простотой получения и нестандартными способами возникновения аналитического сигнала делают их перспективной альтернативой традиционным аналитическим реагентам.

Проявление аналитического сигнала в виде спектральных изменений в видимой области открывает широкие возможности применения ТНП серебра в сочетании с такими простыми, дешевыми и экономически эффективными методами химического анализа, как спектрофотометрия (СФ), спектроскопия диффузного отражения (СДО), цветометрия и визуальная колориметрия. Данное сочетание, в свою очередь, создает хорошую основу для массового использования методик анализа с применением этих нанообъектов, в том числе людьми, не являющимися профессиональными химиками-аналитиками. С другой стороны, невысокая стоимость и простота реализации аналитических процедур с участием ТНП серебра могут быть эффективно использованы при реализации предварительного скрининга проб перед их детальным анализом высокоинформативными, но дорогостоящими методами, такими как, например, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) с различными вариантами детектирования аналитического сигнала.

Таким образом, поиск новых вариантов применения ТНП серебра в оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии, в частности, в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения, является актуальной задачей аналитической химии.

Цель работы

Разработка новых вариантов применения треугольных нанопластинок серебра и твердофазных аналитических реагентов на их основе для определения соединений различной природы методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии.

Для достижения цели, поставленной в рамках данной диссертационной работы, необходимо было решить следующие **задачи**:

- синтезировать ТНП серебра, стабилизированные цитратом натрия и поли(N-винил-2-пирролидоном); охарактеризовать полученные наночастицы методами динамического рассеяния света, электронной дифракции, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и спектрофотометрии; изучить влияние условий проведения синтеза на спектральные характеристики образующихся наночастиц;
- изучить особенности взаимодействия ТНП серебра с аналитами, относящимися к различным классам химических соединений, в зависимости от ряда внешних факторов, разработать способы спектрофотометрического определения соединений с использованием ТНП серебра в качестве аналитического реагента, оценить аналитические характеристики разработанных способов, провести их сравнение с существующими способами;
- разработать способы получения композитных материалов на основе пенополиуретана (ППУ) и ТНП серебра, получить данные об особенностях сорбции наночастиц из водных растворов на поверхности ППУ, оптических свойствах нанокompозитных материалов и их зависимости от содержания наночастиц в твердой фазе;
- изучить особенности взаимодействия нанокompозитных материалов с аналитами, относящимися к различным классам химических соединений, в зависимости от ряда внешних факторов, разработать способы определения соединений методом СДО с использованием нанокompозитных материалов, оценить аналитические характеристики разработанных способов, провести их сравнение с существующими способами;
- предложить способы, позволяющие эффективно решать задачи анализа объектов окружающей среды, пищевых продуктов и медицинских препаратов с использованием ТНП серебра.

Научная новизна

Обоснованы возможности использования ТНП серебра для спектрофотометрического и твердофазно-спектроскопического определения ряда органических соединений различных классов (пероксидов, тиосоединений, катехоламинов и их метаболитов, флавоноидов), а также пероксида водорода и ртути(II).

Получены новые научные данные о физических и химических характеристиках оптических аналитических систем на основе ТНП серебра, а также предложены пути аналитического использования этих систем.

Выявлены взаимосвязи между условиями взаимодействия ТНП серебра с соединениями различной функциональности и изменением спектральных характеристик системы.

Обоснован выбор аналитического сигнала при определении соединений разных типов с помощью ТНП серебра.

Разработан сорбционный способ получения новых композитных материалов на основе ТНП серебра и ППУ.

Выявлены некоторые особенности окисления и агрегации ТНП серебра в растворе и на поверхности ППУ в присутствии пероксидов и тиосоединений соответственно; особенности морфологического изменения ТНП серебра в присутствии катехоламинов и их метаболитов, а также при взаимодействии с нитратом серебра(I) и флавоноидами.

Практическая значимость

Предложены новые аналитические системы с ТНП серебра для целей химического анализа.

Созданы твердофазные реагенты на основе ППУ и ТНП серебра для определения соединений методом спектроскопии диффузного отражения.

Продемонстрирована возможность использования дешевого и компактного мини-спектрофотометра – калибратора мониторов для измерения спектральных характеристик ТНП серебра в составе их нанокompозитов с ППУ.

Разработаны способы определения окислителей (ртуть(II), пероксид водорода и его органические производные), восстановителей (флавоноиды), органических тиосоединений, катехоламинов и их метаболитов с использованием новых аналитических систем на основе ТНП серебра в пищевых добавках, косметических препаратах, лекарственных средствах и объектах окружающей среды.

Положения, выносимые на защиту

- ТНП серебра со средней длиной ребра 52 нм и полосой ППР в области 620–700 нм, полученные борогидридным методом с использованием поли(N-винил-2-пирролидона) и цитрата натрия, могут быть использованы в качестве аналитического реагента для определения пероксидов, тиосоединений, катехоламинов и их метаболитов, флавоноидов, а также ртути(II) методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии.
- Процессы окисления ТНП серебра в водном растворе пероксидами, агрегации в присутствии органических тиосоединений, морфологического изменения под воздействием ртути(II), флавоноидов, катехоламинов и их

метаболитов сопровождаются характерными спектральными изменениями в зависимости от природы вещества и ряда внешних факторов.

- Возможность сорбции ТНП серебра на ППУ из водных растворов является основой способа получения нового нанокompозита в качестве твердофазного аналитического реагента для определения соединений методом СДО. Оптические свойства нанокompозитного материала можно изменять, варьируя содержание ТНП серебра в твердой фазе.
- Нанокompозит на основе ППУ и ТНП серебра взаимодействует с пероксидами, ртутью(II) и тиосоединениями, что приводит к изменению его спектральных характеристик в результате окисления и агрегации ТНП серебра на поверхности ППУ.
- Разработанные способы определения соединений с применением ТНП серебра и их нанокompозита с ППУ применимы для анализа некоторых объектов окружающей среды, пищевых продуктов и медицинских препаратов.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных инструментальных методов анализа веществ и материалов (метод электронной дифракции, метод динамического рассеяния света, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, сканирующая электронная микроскопия, спектрофотометрия, спектроскопия диффузного отражения, высокоэффективная жидкостная хроматография, косвенная кулонометрия), осуществлением обработки полученных результатов методами математической статистики, хорошей воспроизводимостью и правильностью результатов, их согласованностью с данными независимых методов анализа.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.02 – Аналитическая химия по областям исследований:

- методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.);
- анализ органических веществ и материалов;
- анализ объектов окружающей среды;
- анализ лекарственных препаратов.

Апробация результатов исследования

Основные результаты работы представлены на следующих конференциях:

2021 год: XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021», Москва, Россия, 12–23 апреля; XII International Conference On Chemistry For Young Scientists «Mendeleev-2021», Санкт-Петербург, Россия, 6–10 сентября; VI

Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, Краснодар, Россия, 26 сентября – 2 октября;

2020 год: XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020», Москва, Россия, 10–27 ноября; VI Междисциплинарный научный форум «Новые материалы и перспективные технологии» с международным участием, Москва, Россия, 23–27 ноября;

2019 год: XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», Москва, Россия, 8–12 апреля; VIII Международная конференция «Наноматериалы и технологии», Улан-Удэ, Россия, 24–28 августа; XIII Международные чтения по квантовой оптике «IWQO-2019», Владимир, Россия, 9–13 сентября; II Всероссийская конференция «Химия биологически активных веществ» с международным участием, Саратов, Россия, 21–25 октября; V Междисциплинарный научный форум «Новые материалы и перспективные технологии» с международным участием, Москва, Россия, 30 октября – 1 ноября;

2018 год: XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018», Москва, Россия, 9–13 апреля; V Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, Москва, Россия, 7–13 октября;

2017 год: XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017», Москва, Россия, 10–14 апреля, XIV International Conference on Molecular Spectroscopy, Краков, Польша, 3–7 сентября; III Съезд аналитиков России, Москва, Россия, 8–13 октября;

2016 год: VII Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, Сегед, Венгрия, 12–15 октября.

Публикации

По материалам исследования опубликовано 27 печатных работ, в том числе 10 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.02 «Аналитическая химия», и 17 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора

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. Электронно-микроскопические исследования наночастиц выполнены к.х.н. Гаршевым А.В. и Волковым П.А. Методика сорбционного концентрирования катехоламинов на сверхсшитом полистироле предоставлена к.х.н. Горбуновой М.В.

Структура и объем работы

Представленная диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 197 страницах машинописного текста и содержит 75 рисунков и 33 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 257 наименований.

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

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором систематизированы данные о различных способах получения ТНП серебра и композитных материалов на их основе, обобщены литературные данные об оптических свойствах ТНП серебра, а также подробно рассмотрены основные направления их использования в аналитической химии.

В первом разделе обзора литературы систематизированы данные о термальных, фотохимических, биологических и биохимических способах синтеза ТНП в растворе, а также рассмотрены основные подходы к синтезу наночастиц, иммобилизованных на поверхности твердых матриц (кварцевое стекло, хитозан, целлюлоза, различные сополимеры и др.).

Второй раздел посвящен обзору различных оптических свойств ТНП серебра, в частности, детальному обсуждению явлений локализованного поверхностного плазмонного резонанса, упругого и неупругого рассеяния электромагнитного излучения, люминесценции наночастиц.

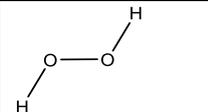
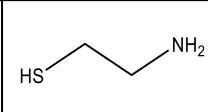
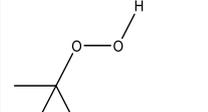
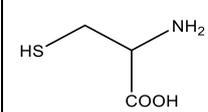
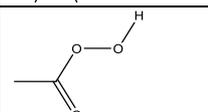
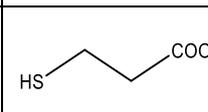
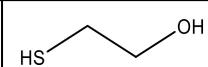
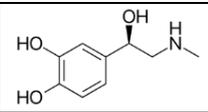
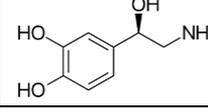
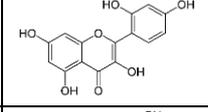
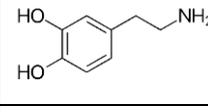
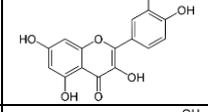
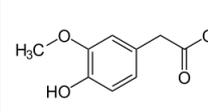
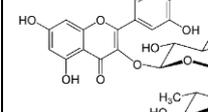
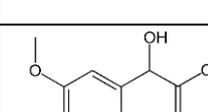
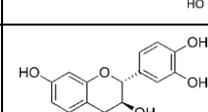
В третьем разделе обзора литературы систематизированы данные о способах получения и использовании композитных материалов на основе ТНП серебра и различных матриц (бумага, пенополиуретан).

В четвертом разделе обзора литературы рассмотрены актуальные направления использования аналитических систем на основе ТНП серебра в спектроскопических и электрохимических методах анализа.

Экспериментальная часть

Во второй главе перечислены объекты исследования, реагенты и аппаратура, использованные в работе, описаны техника и методики экспериментов, а также синтеза ТНП серебра и их нанокомпозитов.

Таблица 1. Определяемые соединения, изученные в настоящей работе

Название соединения	Структурная формула	Название соединения	Структурная формула
Пероксиды		Органические тиосоединения	
Пероксид водорода		Цистеамин (ЦА)	
<i>трет</i> -Бутилгидропероксид (<i>т</i> -БГП)		Цистеин (ЦН)	
Надуксусная кислота (НУК)		3-Меркаптопропионовая кислота (МПК)	
Катехоламины и их метаболиты		2-Меркаптоэтанол (МЭ)	
<i>L</i> -адреналин (АДР)		Флавоноиды	
<i>L</i> -норадреналин (НОР)		Морин	
Допамин (ДОП)		Кверцетин	
Гомованилиновая кислота (ГВК)		Рутин	
Ванилилминдальная кислота (ВМК)		Дигидрокверцетин	

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были выбраны пероксиды, органические тиосоединения, катехоламины и их метаболиты, а также флавоноиды. В табл. 1 приведены их структурные формулы.

Аппаратура. Спектры поглощения и оптическую плотность растворов в диапазоне длин волн 300–1100 нм измеряли в стандартных кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см на спектрофотометре «СФ-103» («Аквилон», РФ). Спектры диффузного отражения в видимой области регистрировали на мини-спектрофотометре «i1 Pro 2» («X-Rite», США).

Хроматографический анализ проводили на жидкостном хроматографе «Цвет-Яуза» (ОАО НПО «Химавтоматика», РФ) с амперометрическим детектором на колонке «Luna 5u C18» («Phenomenex», США) с предколонкой «Security Guard C18» («Phenomenex», США). В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрил:вода (1:1). Объем вводимой с помощью петли-дозатора пробы составлял 20 мкл.

Электронно-микроскопические исследования растворов ТНП серебра проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа «Libra 200» («Carl Zeiss», Германия) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Электронно-микроскопические исследования ТНП серебра на поверхности ППУ проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа «JSM 7100 F» («Jeol», Япония).

Синтез треугольных нанопластинок серебра, стабилизированных цитратом натрия и поли(N-винил-2-пирролидоном) (ПВП). К 0.50 мл водного 0.01 М раствора AgNO_3 прилили 4.30 мл деионизованной воды, а затем при интенсивном перемешивании добавили 2.30 мл 1%-ного раствора цитрата натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$, 0.60 мл раствора ПВП с концентрацией 20.3 г/л и 1.20 мл 3%-ного раствора H_2O_2 . К полученному раствору быстро добавили 1.00 мл свежеприготовленного 0.035 М раствора NaBH_4 . В процессе выдерживания системы в течение 30 мин наблюдали изменение окраски раствора с желтой на синюю, свидетельствующее о формировании ТНП серебра. Полученный раствор ТНП серебра хранили при комнатной температуре. Конечная концентрация ТНП серебра в растворе после синтеза составляла 56 мг/л (0.52 мМ в расчете на атомарное серебро).

Сорбционное концентрирование катехоламинов из биологических жидкостей. С целью устранения мешающего влияния отдельных ионов, а также для предварительного концентрирования *L*-адреналина и допамина из образцов искусственной мочи, содержащих добавку данных катехоламинов, проводили их предварительное сорбционное концентрирование на сверхсшитом полистироле (ССПС) в динамическом режиме. Картридж, заполненный 20 мг ССПС («Биохиммак», РФ), предварительно кондиционировали 3 мл ацетонитрила и промывали 10 мл деионизованной воды. Затем через картридж пропускали 30 мл модельного раствора искусственной мочи, содержащей добавку *L*-адреналина или допамина, со средней скоростью потока 1 мл/мин. После этого картридж промывали 10 мл деионизованной воды, а катехоламины элюировали 3.0 мл 0.1 М водного раствора CH_3COOH . Для определения были взяты аликвотные порции полученных растворов. Для регулирования рН к ним добавляли 0.1 М водный раствор NaOH .

Техника осуществления сорбции треугольных нанопластинок серебра на пенополиуретане. В водный раствор ТНП объемом 10 мл помещали таблетку ППУ, прожимали ее стеклянной палочкой для удаления воздуха из пор и встряхивали на электромеханическом вибросмесителе в течение 0.5–2 часов. По истечении этого времени окрашенные таблетки извлекали и высушивали между листами фильтровальной бумаги.

Определение содержания ТНП серебра в исходных и равновесных растворах проводили спектрофотометрическим методом по предварительно построенному градуировочному графику. Количество адсорбированного вещества *a* (мкмоль $\text{Ag}/\text{г}$) определяли по убыли концентрации ТНП серебра в растворе по формуле

$$a = (c_0 - [c]) \cdot V/m$$

где c_0 — начальная концентрация ТНП серебра в растворе, ммоль Ag/л; $[c]$ — равновесная концентрация ТНП серебра в растворе, ммоль Ag/л; V — объем раствора, из которого проводилась сорбция, мл; m — масса таблетки ППУ, г.

О содержании наночастиц серебра в фазе ППУ судили по значению функции Гуревича-Кубелки-Мунка F при длине волны $\lambda_{\text{макс}}$, соответствующей максимуму полосы ППР:

$$F(R) = (1 - R)^2 / (2 \cdot R)$$

где R — коэффициент диффузного отражения.

Для перехода к величине, прямо пропорциональной удельной адсорбции a , во всех случаях вычисляли значения функции

$$\Delta F(R) = F(R) - F_0(R)$$

где $F(R)$ — значение функции Гуревича-Кубелки-Мунка для таблетки ППУ, модифицированного ТНП серебра, $F_0(R)$ — значение функции Гуревича-Кубелки-Мунка для чистого ППУ.

Результаты и их обсуждение

Результаты и их обсуждение представлены в главах 3–6 диссертации.

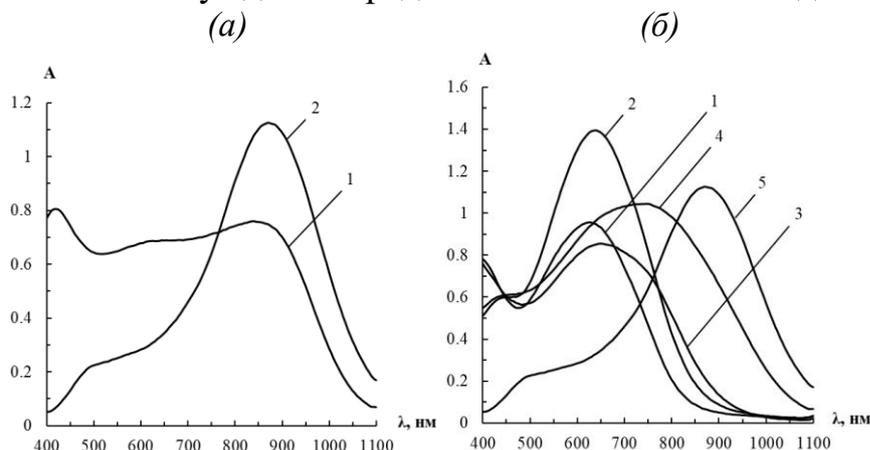


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов наночастиц серебра, синтезированных в различных условиях. (а) $c(\text{ПВП})$, мкМ = 14 (1), 21 (2); $c(\text{NaBH}_4) = 100$ мМ. (б) $c(\text{NaBH}_4)$, мМ = 25 (1), 35 (2), 45 (3), 70 (4), 100 (5); $c(\text{ПВП}) = 21$ мкМ.

Третья глава диссертации посвящена выбору условий синтеза и характеристикам ТНП серебра. На рис. 1, а приведены спектры поглощения водных растворов наночастиц серебра при концентрации ПВП в реакционной смеси 14 и 21 мкМ. Как видно из представленных данных, отчетливая полоса ППР ТНП серебра наблюдается для образца, полученного в присутствии 21 мкМ ПВП. При концентрации 14 мкМ ПВП, по-видимому, происходит образование как ТНП, так и сферических наночастиц серебра и их агрегатов с широким распределением по размерам. С увеличением концентрации ПВП в реакционной смеси наблюдается значительное увеличение времени, требующегося для проведения синтеза, поэтому в дальнейшем в реакционной смеси создавали концентрацию ПВП равную 21 мкМ.

Значительное влияние на спектральные характеристики ТНП серебра оказывает концентрация используемого раствора борогидрида натрия (рис. 1, б). Увеличение концентрации раствора NaBH_4 от 25 мМ до 35 мМ приводит к

увеличению интенсивности полосы ППР в области 625 нм, что свидетельствует об увеличении выхода наночастиц при незначительных изменениях их геометрических параметров. Дальнейшее увеличение концентрации борогидрида натрия до 100 мМ приводит к батохромному смещению полосы ППР в область 900 нм, что, вероятно, отвечает образованию ТНП серебра с большей длиной ребра. При использовании 45–70 мМ растворов NaBH_4 в спектрах поглощения наночастиц присутствует широкая полоса, отвечающая смеси ТНП серебра с различными геометрическими и спектральными характеристиками. Для дальнейших экспериментов выбран 35 мМ раствор NaBH_4 , использование которого позволяет получать ТНП серебра с максимумом полосы ППР при длине волны 625 нм и с наибольшим выходом.

Присутствие ТНП серебра в растворах подтверждено с помощью просвечивающей электронной микроскопии в светлом поле. Как видно из микрофотографии, представленной на рис. 2, а, морфология наночастиц серебра в образце после синтеза преимущественно тригонально-призматическая. Помимо этого, в образце присутствуют наночастицы с огранкой в виде дисков и сфер, а также некоторое количество частиц неправильной формы.

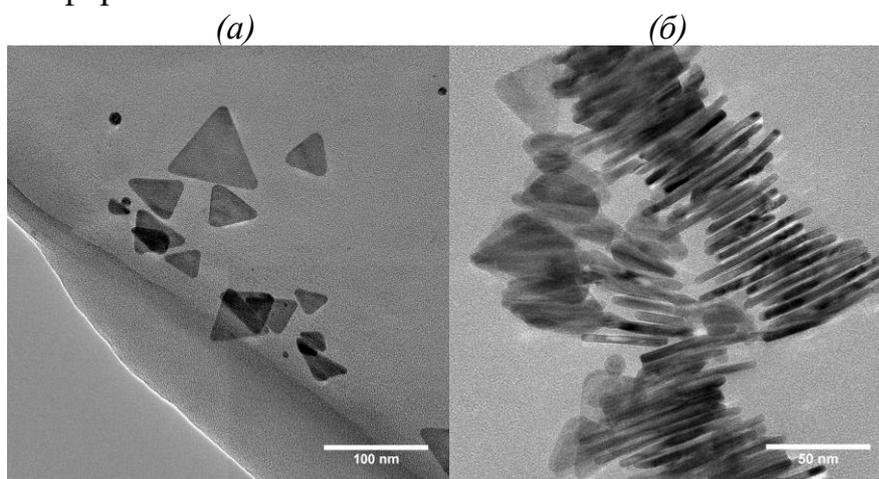


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ в светлом поле ТНП серебра.

Интересным фактом является наличие на микрофотографиях ТНП серебра своеобразных агрегатов частиц, имеющих форму «стопок» (рис. 2, б). Эти агрегаты, по-видимому, формируются в процессе высыхания раствора на подложке для микроскопии, а их наличие указывает на энергетическую выгодность параллельной ориентации плоскостей ТНП серебра при их взаимодействии.

Согласно гистограммам распределения ТНП серебра по длине ребра и толщине, средняя длина ребра синтезированных ТНП серебра составляет 52 нм, средняя толщина равна 3.8 нм, а средний радиус кривизны угла составляет 6.5 нм.

Четвертая глава диссертации посвящена *поиску новых вариантов применения ТНП серебра в спектрофотометрии*. Его проводили по четырем направлениям, основанным на окислении наночастиц, изменении степени их агрегации, изменении геометрических параметров ТНП и формировании поверхностного слоя. В первом случае определяемыми веществами являлись

пероксиды, во втором — органические тиосоединения. При изучении изменения геометрических параметров в качестве объектов исследования выбраны катехоламины и их метаболиты, а при изучении формирования поверхностного слоя — флавоноиды в присутствии AgNO_3 (табл. 1).

Установлено, что при взаимодействии ТНП серебра с пероксидом водорода и надуксусной кислотой происходит уменьшение интенсивности полосы поверхностного плазмонного резонанса ТНП серебра (рис. 3), особенно выраженное в случае взаимодействия с НУК. В случае *трет*-бутилгидропероксида, содержащего объемный *трет*-бутильный радикал, изменения проявляются в гораздо меньшей степени. При проведении экспериментов с *трет*-бутилпероксибензоатом (*т*-БПБ) и ди(*трет*-бутил)пероксидом (ДТБП), которые содержат в своих молекулах дизамещенную пероксогруппу и стерически объемные *трет*-бутильные радикалы, аналитический сигнал незначимо отличался от нуля (рис. 4). Полученные данные указывают на то, что окислению ТНП серебра способствует уменьшение размеров заместителей в молекулах пероксидов и увеличение их электроноакцепторных свойств.

Наблюдаемые спектральные изменения могут быть положены в основу спектрофотометрических способов определения пероксидов. Для достижения наилучших аналитических характеристик проведено изучение влияния времени и рН на величину аналитического сигнала, в качестве которого рассматривали уменьшение интенсивности полосы ППР в ее максимуме. В табл. 2 приведены выбранные условия и аналитические характеристики предложенного способа определения пероксида водорода, *т*-БПБ и НУК с помощью ТНП серебра.

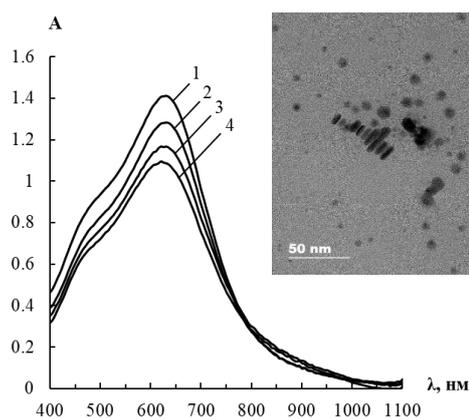


Рис. 3. Спектры поглощения водных растворов ТНП серебра до (1) и после добавления пероксида водорода (2–4). $c(\text{H}_2\text{O}_2)$, мкМ = 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4); $c(\text{ТНП}) = 0.16$ мМ Ag, рН 6, $t = 10$ мин. На вставке – микрофотография после реакции с 30 мкМ H_2O_2 .

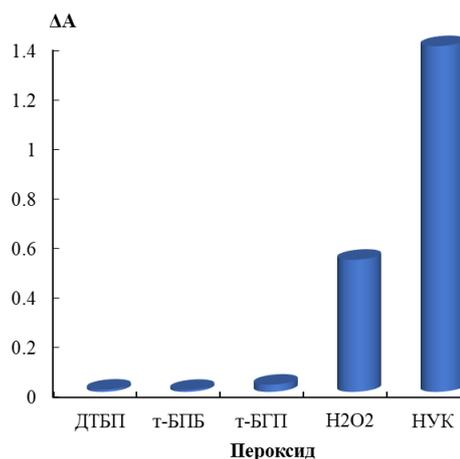


Рис. 4. Изменение оптической плотности растворов ТНП серебра в зависимости от природы пероксида. $c(\text{ТНП}) = 0.16$ мМ Ag, $c(\text{пероксид}) = 0.1$ мМ, рН 6, $t = 10$ мин.

Таблица 2. Условия и аналитические характеристики способа определения пероксидов с помощью ТНП серебра

Пероксид	Условия определения			Аналитические характеристики		
	c (ТНП), мМ Ag	t , мин	pH	Уравнение ГГ (c , мМ)	c_{\min} , мкМ	ДОС, мкМ
НУК	0.16	15	5–6	$\Delta A = 106.3 \cdot c$	0.08	0.25–6
H ₂ O ₂		10	5–7	$\Delta A = 5.696 \cdot c$	1.6	5–60
<i>m</i> -БГП		20	5–7	$\Delta A = 0.376 \cdot c$	24	72–600

Оценку правильности определения пероксидов с использованием ТНП серебра проводили на объектах, различающихся по содержанию определяемого вещества и матричному составу: дезинфицирующем средстве «Гидроперит», оксигенте для волос 9% «Estel De Luxe», содержащих пероксид водорода, и модельных системах на основе *трет*-бутанола с добавкой *m*-БГП, имитирующих загрязнение химического реактива пероксидным продуктом его окисления. Результаты определения пероксида водорода совпадают с данными производителя и результатами независимого метода (табл. 3), а в случае образца *трет*-бутанола соответствуют введенной добавке *m*-БГП (табл. 4), что говорит о хорошей правильности.

Таблица 3. Результаты определения пероксида водорода в реальных объектах анализа ($n = 3, P = 0.95$)

Объект анализа	Содержание пероксида водорода, масс. %				
	Заявлено производителем	Реакция с ТНП серебра		Независимый метод*	
		Найдено	s_r	Найдено	s_r
Гидроперит (ОАО «Татхимфармпрепараты»)	36.2	36 ± 4	0.05	36 ± 2	0.02
Оксигент для волос (ООО «Юникосметик»)	9.0	8.8 ± 1.1		9.3 ± 0.6	

* перманганатометрическое титрование с визуальным фиксированием конечной точки

Таблица 4. Результаты определения *трет*-бутилгидропероксида в модельных системах на основе *трет*-бутанола ($n = 3, P = 0.95$)

Объект анализа	Содержание <i>m</i> -БГП, мг/г		s_r
	Введено	Найдено	
Модельная система на основе <i>трет</i> -бутанола	0	0	—
	1.2	1.1 ± 0.2	0.08

В рамках второго направления изучено взаимодействие ТНП серебра с тиосоединениями, которое сопровождается уменьшением интенсивности полосы ППР и появлением полосы поглощения агрегатов (рис. 5). Значительные изменения спектральных характеристик наблюдаются при взаимодействии наночастиц с цистеамином и 2-меркаптоэтанолом, в меньшей степени — с цистеином и 3-меркаптопропионовой кислотой (рис. 6).

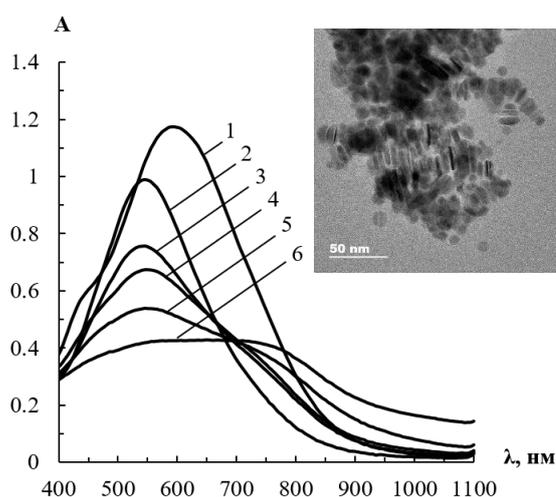


Рис. 5. Спектры поглощения ТНП серебра до (1) и после (2–6) добавления цистеина. $c(\text{ЦН})$, мкМ: 0 (1), 0.40 (2), 0.80 (3), 1.20 (4), 1.60 (5), 1.80 (6); $c(\text{ТНП}) = 0.16 \text{ мМ Ag}$, $\text{pH } 5.0$, $t = 15 \text{ мин}$. На вставке – микрофотография после реакции с 1.20 мкМ ЦН.

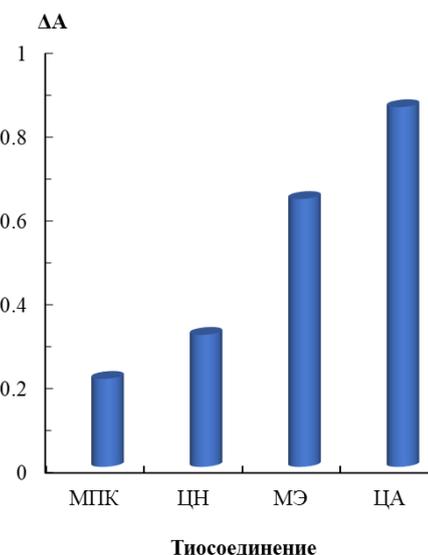


Рис. 6. Изменение оптической плотности растворов ТНП серебра в максимуме полосы ППР в зависимости от природы тиосоединения. $c(\text{ТНП}) = 0.16 \text{ мМ Ag}$, $c(\text{тиол}) = 0.10 \text{ мг/л}$, $\text{pH } 5$, $t = 15 \text{ мин}$.

Вероятный механизм агрегации ТНП серебра включает хемосорбцию аналита по тиольной группе на поверхности наночастиц и последующую их агрегацию за счет образования межмолекулярных связей. Наблюдаемые спектральные изменения положены в основу способов спектрофотометрического определения органических тиосоединений. В качестве аналитического сигнала использовали уменьшение величины оптической плотности раствора в максимуме полосы ППР ТНП серебра (ΔA). В табл. 5 приведены аналитические характеристики способов.

Таблица 5. Аналитические характеристики способа определения органических тиосоединений с помощью ТНП серебра ($c(\text{ТНП}) = 0.16 \text{ мМ Ag}$, $t = 15 \text{ мин}$, $\text{pH } 5.0$)

Определяемое соединение	Аналитические характеристики		
	Уравнение ГГ (c , мкМ)	c_{\min} , мкМ	ДОС, мкМ
Цистеамин	$\Delta A = 0.566 \cdot c$	0.03	0.08–1.3
2-Меркаптоэтанол	$\Delta A = 0.425 \cdot c$	0.04	0.10–1.7
Цистеин	$\Delta A = 0.340 \cdot c$	0.05	0.16–2.1
3-Меркаптопропионовая кислота	$\Delta A = 0.188 \cdot c$	0.09	0.28–2.8

Разработанный способ определения цистеина применен для анализа реальных объектов (табл. 6). Представленные данные говорят о хорошей правильности предложенного способа.

Таблица 6. Определение цистеина в реальных объектах ($n = 3, P = 0.95$)

Объект анализа	Содержание цистеина		
	Заявленное производителем	Найденное по реакции с ТНП серебра	Найденное независимым методом*
Пивные дрожжи (ООО «Экко Плюс»)	45 мг/табл.	(44 ± 7) мг/табл.	(50 ± 7) мг/табл.
«NAC Complex» («Nittany Pharmaceuticals»)	220 мг/табл.	(220 ± 20) мг/табл.	(211 ± 9) мг/табл.
«Перфалган» («UPSA»)	0.17 мг/мл	(0.15 ± 0.03) мг/мл	(0.16 ± 0.02) мг/мл

* ВЭЖХ с амперометрическим детектированием ($E = 1.2$ В)

В рамках третьего направления изучено взаимодействие ТНП серебра с катехоламинами и их метаболитами. Взаимодействие с адреналином и допамином сопровождается гипсохромным сдвигом полосы ППР и изменением цвета, в то время как при взаимодействии с гомованилиновой и ванилилминдальной кислотами происходит уменьшение ее интенсивности (рис. 7). Аналитическим сигналом может служить изменение положения (рис. 7, *а*) или интенсивности полосы поглощения (рис. 7, *б*) соответственно.

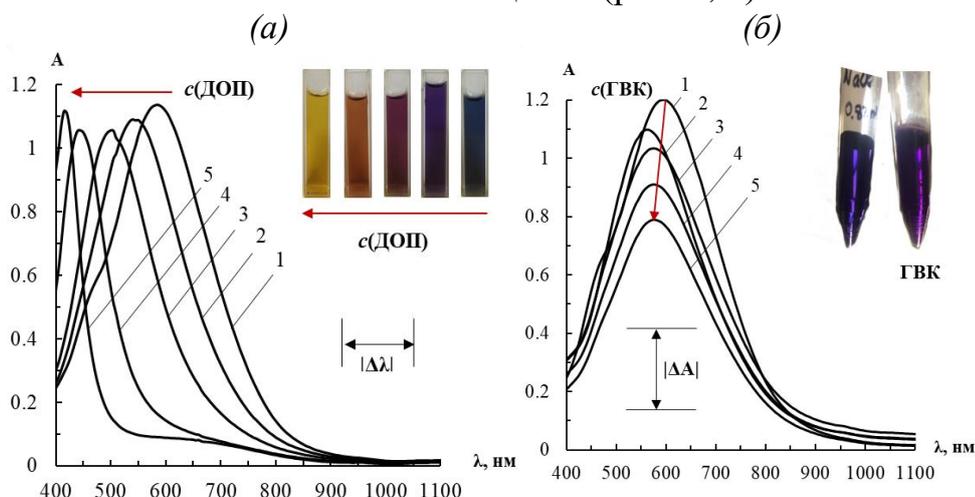


Рис. 7. Спектры поглощения ТНП серебра в присутствии допамина (а) и гомованилиновой кислоты (б). (а) $c(\text{ДОП})$, мкМ: 0 (1), 140 (2), 160 (3), 180 (4), 200 (5); $c(\text{ТНП}) = 0.13$ мМ Ag, pH 4.9, $t = 2$ мин. (б) $c(\text{ГВК})$, мкМ: 0 (1), 25 (2), 250 (3), 1000 (4), 2500 (5); $c(\text{ТНП}) = 0.16$ мМ Ag, pH 4.6, $t = 10$ мин.

Для установления особенностей влияния заместителей на этот процесс изучено взаимодействие ТНП серебра с рядом структурно-родственных катехоламинам соединений. По полученным спектрам поглощения построена диаграмма в координатах $\Delta A - \Delta \lambda$, представленная на рис. 8. Как видно, максимальное смещение полосы поглощения наблюдается в том случае, если молекула определяемого соединения содержит катехольный фрагмент и электронодонорный заместитель в алифатической цепи; если молекула содержит только один незамещенный фенольный гидроксил и

электроноакцепторный заместитель в алифатической цепи, то наблюдается преимущественно изменение интенсивности полосы поглощения. Высказано предположение, что в механизм взаимодействия катехоламинов с ТНП серебра вносят вклад два процесса — изменение морфологии ТНП, реализующееся преимущественно в присутствии соединений, содержащих катехольный фрагмент, и агрегация наночастиц, зависящая от природы заместителей в алифатической цепи.

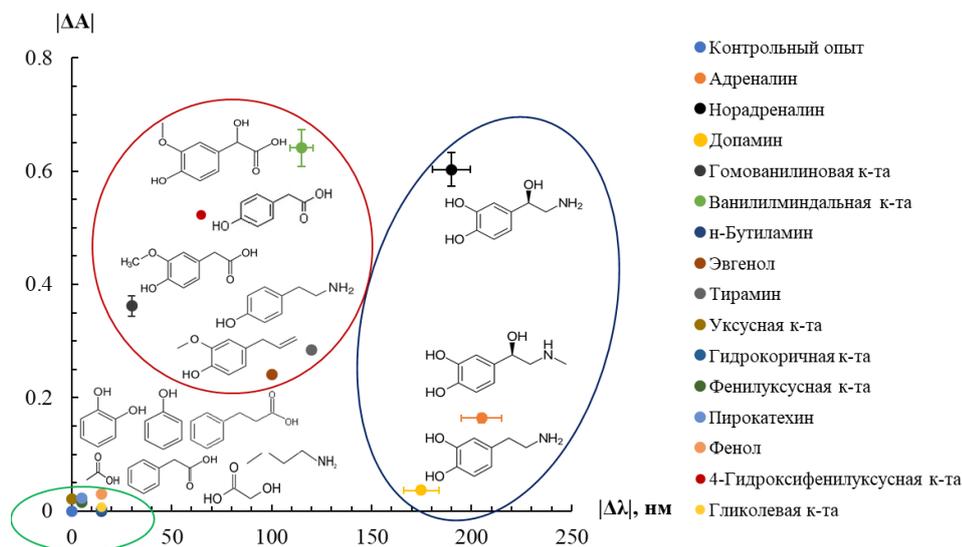


Рис. 8. Диаграмма изменения оптической плотности в максимуме полосы ППР ТНП серебра ($|\Delta A|$) и величины ее гипсохромного сдвига ($|\Delta \lambda|$, нм) для ряда структурно-родственных катехоламинам соединений. $c(\text{ТНП}) = 0.16 \text{ мМ Ag}$, $c(\text{ВМК}) = 80 \text{ мкМ}$, $c(\text{ГВК}) = 2500 \text{ мкМ}$, $c(\text{АДР}) = 70 \text{ мкМ}$, $c(\text{НОР}) = 250 \text{ мкМ}$, $c(\text{ДОП}) = 250 \text{ мкМ}$, $c(\text{соединение}) = 250 \text{ мкМ}$, $\text{pH } 5.0$, $t = 15 \text{ мин}$.

В выбранных условиях оценены аналитические характеристики определения катехоламинов и их метаболитов (табл. 7). Стоит отметить, что можно выделить два типа градуировочных кривых: линейную и S-образную. Линейные зависимости были достигнуты для адреналина и его метаболита, ванилилминдальной кислоты. Для гомованилиновой кислоты получена градуировочная зависимость с двумя линейными участками. S-образные градуировочные зависимости наблюдаются для допамина и норадреналина.

Таблица 7. Аналитические характеристики способа определения катехоламинов и их метаболитов с помощью ТНП серебра

Аналит	Аналитические характеристики			
	Уравнение ГГ (c , мкМ)	c_{min} , мкМ	ДОС, мкМ	s_{r}^*
ГВК	Нелинейная градуировка $ \Delta A(c) $	0.3	0.8–2500	0.03
ВМК	$ \Delta A = 0.0083 \cdot c$ ($r^2 = 0.993$)	1	3–80	0.04
АДР	$ \Delta \lambda = 3.97 \cdot c$ ($r^2 = 0.997$)	3	9–50	0.02
НОР	S-образная градуировка $ \Delta \lambda(c) $	64	90–175	0.02
ДОП	S-образная градуировка $ \Delta \lambda(c) $	130	140–180	0.02

* Значение приведено для концентраций, соответствующих серединам ДОС.

Самый низкий предел обнаружения достигнут для ГВК, так как первый из двух линейных участков ее градуировочной зависимости характеризовался

большим тангенсом угла наклона. Видно, что для АДР и метаболитов возможно определение в широком диапазоне концентраций на микромолярном уровне. Для ДОП, напротив, диапазон определяемых содержаний крайне узкий и лежит в области высоких концентраций, что перспективно для реализации порогового теста, например, при контроле качества лекарственных препаратов.

Проведен анализ лекарственных препаратов на основе катехоламинов (табл. 8). Для подтверждения правильности определения объекты проанализированы также методом ВЭЖХ. Во всех случаях найденное с помощью предлагаемого способа содержание катехоламина совпадает с содержанием, полученным независимым методом, и данными, заявленными производителями.

В качества образцов со сложной матрицей, содержащих представленные определяемые соединения, рассмотрены модельные растворы, приготовленные на основе искусственной мочи, содержащие добавку АДР или ДОП (табл. 9). Для осуществления предварительного концентрирования аналитов и устранения мешающего влияния матрицы проведено сорбционное концентрирование на ССПС с последующим элюированием катехоламинов 0.1 М CH_3COOH . Видно, что найденное с помощью предлагаемого способа содержание согласуется с методом ВЭЖХ и со значениями введенной добавки, что подтверждает правильность результатов анализа.

Таблица 8. Определение катехоламинов в лекарственных препаратах ($n = 3$, $P = 0.95$)

Аналит	Объект анализа	Заявлено производителем, г/л	Найдено предложенным методом, г/л	Найдено независимым методом*, г/л
АДР	«Адреналин» (ФГУП «Московский Эндокринный Завод»)	1	1.1 ± 0.1	1.09 ± 0.01
	«Адреналин гидрохлорид – Виал» (ООО «ВИАЛ»)	1	1.0 ± 0.1	0.99 ± 0.01
НОР	«Норадреналин» (АО «Экофармплус»)	2	2.1 ± 0.2	2.05 ± 0.07
ДОП	«Допамин» (ОАО «Биохимик»)	5	4.9 ± 0.1	4.92 ± 0.04
	«Дофамин Ферейн» (ПАО «БРЫНЦАЛОВ-А»)	40	39.9 ± 0.8	40.1 ± 0.5

* ВЭЖХ с амперометрическим детектированием ($E = 0.8 \text{ В}$).

Таблица 9. Определение катехоламинов в модельных растворах на основе искусственной мочи* ($n = 3, P = 0.95$)

Добавка катехоламина	Предлагаемый метод		Независимый метод**	
	Найдено, мкМ	s_r	Найдено, мкМ	s_r
20 мкМ адреналина	19 ± 2	0.05	20.3 ± 0.2	0.004
150 мкМ допамина	152 ± 5	0.01	149 ± 2	0.005

* Состав искусственной мочи: мочевины — 22 г/л, натрия хлорид — 5.2 г/л, креатинин — 1.5 г/л, натрия дигидрофосфат дигидрат — 1.08 г/л, натрия азид — 1 г/л, натрия гидрофосфат моногидрат — 0.97 г/л, тетразин — 10 мг/л.

** ВЭЖХ с амперометрическим детектированием ($E = 0.8$ В).

В рамках четвертого направления изучено взаимодействие ТНП серебра с флавоноидами в присутствии AgNO_3 . Показано, что оно сопровождается батохромным смещением и увеличением интенсивности полосы ППР наночастиц (рис. 9, а). Предполагаемый механизм взаимодействия включает две стадии — восстановление Ag^+ до металлического серебра под действием флавоноидов и его осаждение на поверхности ТНП, что приводит к их укрупнению; и образование агрегатов ТНП, существование которых подтверждено методом ПЭМ. Для выбора аналитического сигнала изучали зависимости ΔA и $\Delta \lambda$ от концентрации флавоноидов (рис. 9, б). Более низкие пределы обнаружения и более широкий ДОС удается достичь при использовании в качестве аналитического сигнала величины ΔA .

Некоторые аналитические характеристики предложенного способа определения флавоноидов приведены в табл. 10. Пределы обнаружения флавоноидов в выбранных условиях увеличиваются в ряду морин < рутин = кверцетин < дигидрокверцетин. Верхняя граница ДОС для всех изученных флавоноидов составляет 120 мкМ.

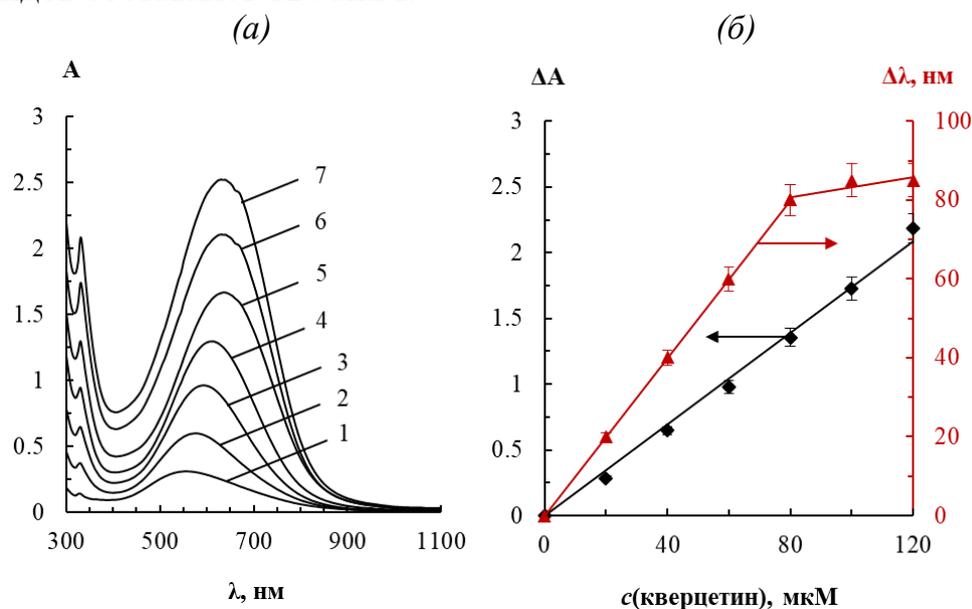


Рис. 9. (а) Спектры поглощения ТНП серебра до (1) и после (2–7) взаимодействия с кверцетином в присутствии нитрата серебра(I). $c(\text{кверцетин})$, мкМ = 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5), 100 (6), 120 (7); (б) Зависимости ΔA и $\Delta \lambda$ от концентрации кверцетина. $c(\text{ТНП}) = 0.04$ мМ Ag , $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5) = 80$ мкМ, $c(\text{AgNO}_3) = 0.20$ мМ, рН 6.5, $t = 20$ мин.

Таблица 10. Аналитические характеристики предлагаемого способа определения флавоноидов

Флавоноид	Уравнение ГГ (c , мкМ)	c_{\min} , мкМ	ДОС, мкМ
Морин	$\Delta A = 0.0222 \cdot c$	0.9	3–120
Рутин	$\Delta A = 0.0173 \cdot c$	1.2	4–120
Кверцетин	$\Delta A = 0.0174 \cdot c$	1.2	4–120
Дигидрокверцетин	$\Delta A = 0.0099 \cdot c$	2.0	6–120

Предложенные в работе подходы применены для анализа фармпрепаратов, а также шелухи лука. Результаты представлены в табл. 11.

В пятой главе диссертации рассмотрен *сорбционный способ получения нового композитного материала* на основе ТНП серебра и пенополиуретана. Достоинствами пенополиуретана являются высокая сорбционная емкость, широкий круг сорбируемых соединений, легкость и монолитность, термическая устойчивость и химическая инертность, а также доступность и низкая стоимость.

Таблица 11. Результаты определения флавоноидов в реальных объектах ($n = 3$, $P = 0.95$)

Флавоноид	Объект анализа	Предложенный метод		Независимый метод*	
		Найдено	s_r	Найдено	s_r
Кверцетин	Шелуха лука	(38 ± 5) мг/г	0.05	(44 ± 3) мг/г	0.03
	Настойка боярышника (ООО «Флора Кавказа»)	(6.0 ± 0.9) мг/л	0.06	(6.3 ± 0.5) мг/л	0.03
	Настойка календулы (ООО «МосФарма»)	(17 ± 2) мг/л	0.05	(18 ± 1) мг/л	0.02
Рутин	«Аскорутин» (ПАО «Фармстандарт»)	(145 ± 15) мг/г	0.04	(151 ± 9) мг/г	0.02

* ВЭЖХ с амперометрическим детектированием ($E = 1.2$ В)

Построена изотерма адсорбции ТНП серебра на ППУ из водного раствора (рис. 10, а). Показано, что в исследуемом интервале концентраций она хорошо описывается моделью адсорбции Ленгмюра. Величина предельной адсорбции a_m составляет 19 ± 2 мкмоль/г, константа сорбционного равновесия K равна $(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^5$ л/моль, что говорит о достаточно прочной иммобилизации ТНП.

Из микрофотографий образцов после сорбции видно, что ТНП серебра расположены на поверхности полимерных мембран, степень их агрегации невелика и частицы преимущественно отделены друг от друга (рис. 10, б).

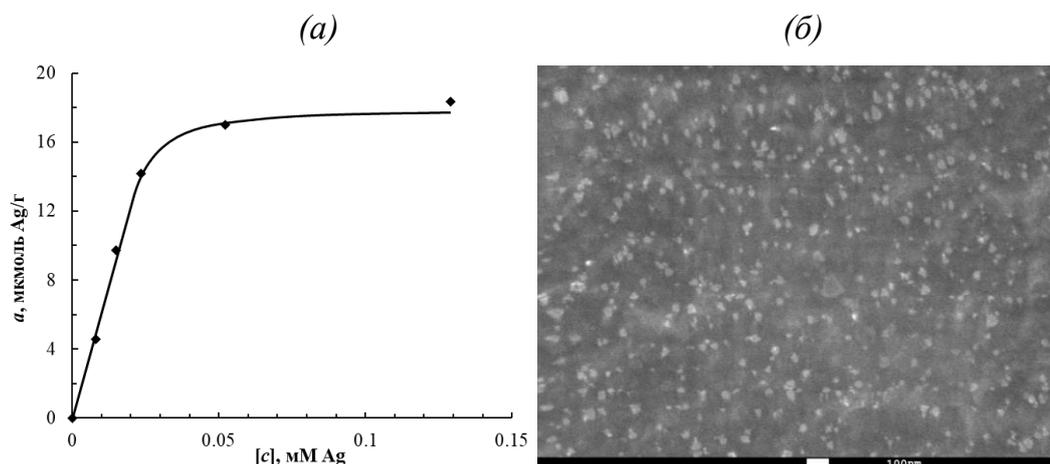


Рис. 10. Изотерма сорбции ТНП серебра на ППУ из водного раствора (а) и микрофотография образца после сорбции (б). $m(\text{ППУ}) = (20 \pm 2)$ мг, рН 7, $t = 120$ мин, $T = (298 \pm 2)$ К.

Установлено, что ТНП серебра в матрице ППУ сохраняют способность к поверхностному плазмонному резонансу. По мере увеличения концентрации наночастиц максимум полосы на спектрах диффузного отражения смещается в длинноволновую область, а ее интенсивность увеличивается (рис. 11). Зависимость, приведенная на рис. 11, б, характеризуется наличием двух линейных участков — в области низких и высоких значений удельной адсорбции a , что говорит о резком изменении молярного коэффициента поглощения ТНП серебра на ППУ в области 15 мкмоль Ag/г, что, вероятно, связано с самоорганизацией ТНП на поверхности полимера при их высокой концентрации.

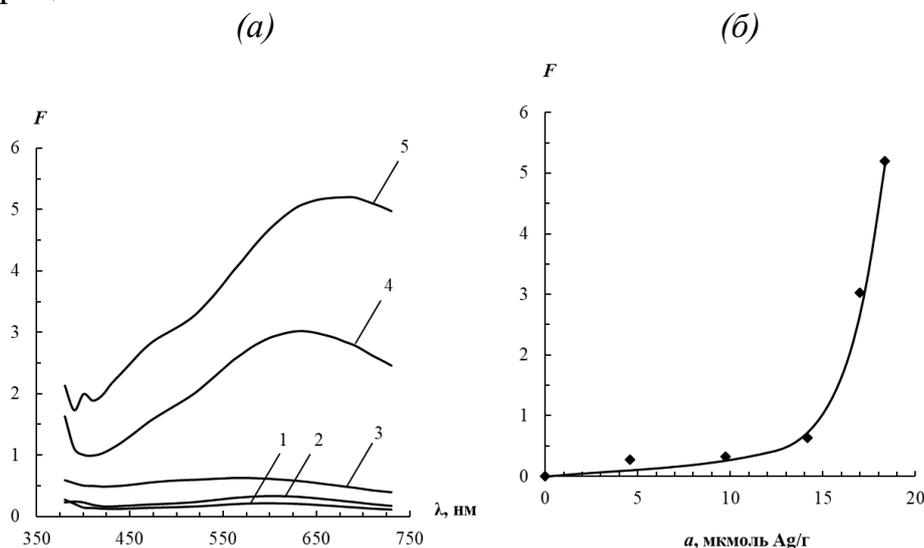


Рис. 11. Спектры диффузного отражения ТНП серебра на ППУ (а) и зависимость изменения значений функции Гуревича-Кубелки-Мунка ΔF при длине волны 625 нм от значений удельной адсорбции a ТНП на ППУ (б).

Шестая глава диссертации посвящена изучению возможностей применения композитного материала на основе ППУ и ТНП серебра (ППУ/ТНП серебра) в спектроскопии диффузного отражения. На примере этого нового материала изучена возможность определения ртути(II) и проведено сравнение с аналогичным вариантом с использованием ТНП

серебра в растворе. Взаимодействие ТНП серебра со ртутью(II) сопровождается их окислением и амальгамированием, что приводит к уменьшению интенсивности полосы ППР и ее гипсохромному смещению. Предел обнаружения ртути(II), рассчитанный по 3s-критерию, составил 48 мкг/л. Эта величина примерно в два раза выше, чем при использовании для определения ртути(II) ТНП серебра в водном растворе, что обусловлено фактором неоднородности поверхности ППУ и погрешностями стадии его сорбционного модифицирования. При этом, однако, показано, что увеличение объема анализируемого раствора в 20 раз при постоянном содержании ртути(II) приводит за счет эффекта концентрирования к уменьшению предела ее обнаружения примерно в 10 раз — до 5 мкг/л. Эта величина в 4.4 раза ниже предела обнаружения ртути(II) с помощью ТНП серебра в растворе. Другими преимуществами нанокompозита является удобство в использовании, отсутствие необходимости дозирования раствора реактива, простота детектирования сигнала с помощью дешевых и доступных бытовых цветорегистрирующих устройств, таких как калибратор мониторов или цифровая фотокамера.

Показано, что определению Hg^{2+} не мешают ионы Na^+ ($m(\text{Hg}^{2+})/m(\text{Na}^+) = 1:4000$), K^+ (1:4000), Mg^{2+} (1:1000), Ca^{2+} (1:1000), Al^{3+} (1:1000), Pb^{2+} (1:100), CH_3COO^- (1:4000), NO_3^- (1:1000). Мешают определению ионы Cu^{2+} (1:100), Ni^{2+} (1:1), Fe^{3+} (1:1), Cl^- (1:250), Br^- (1:10), I^- (1:1).

Показано, что обсужденные ранее подходы к определению пероксидов и тиосоединений могут быть реализованы с применением ППУ/ТНП серебра и метода спектроскопии диффузного отражения. В табл. 12 приведены выбранные условия и аналитические характеристики способа определения пероксида водорода, *трет*-бутилгидропероксида и надуксусной кислоты с использованием ППУ/ТНП серебра. Наименьший предел обнаружения, равный 1.3 мкМ, достигнут в случае НУК.

Таблица 12. Условия и аналитические характеристики способа определения пероксидов с помощью композитного материала ППУ/ТНП серебра

Пероксид	Условия определения			Аналитические характеристики		
	$c(\text{ТНП})$, мкмоль Ag/г	t , мин	pH	Уравнение ГГ (c , мМ)	c_{\min} , мкМ	ДОС, мкМ
НУК	17	25	5–6	$\Delta F = 23.8 \cdot c$	1.3	4–65
H_2O_2		30	5–7	$\Delta F = 5.13 \cdot c$	6	18–450
<i>m</i> -БПП		30	5–7	$\Delta F = 0.727 \cdot c$	41	125–1000

В табл. 13 приведены аналитические характеристики способов определения цистеина, цистеина, 3-меркаптопропионовой кислоты и 2-меркаптоэтанола с использованием ППУ/ТНП серебра. Наименьший предел обнаружения, равный 50 нМ, также, как и для случая коллоидного раствора ТНП (табл. 5), достигнут в случае цистеина. Как следует из приведенных данных, ТНП серебра в растворе характеризуются более высокой чувствительностью по сравнению с нанокompозитом. В свою очередь,

достоинствами нанокompозита являются более высокая селективность и удобство в работе.

Таблица 13. Аналитические характеристики способа определения органических тиосоединений с помощью композитного материала ППУ/ТНП серебра ($c(\text{ТНП}) = 17$ мкмоль $\text{Ag} / \text{г}$, $t = 40$ мин, $\text{pH} 5.0$)

Определяемое соединение	Аналитические характеристики		
	Уравнение ГГ (c , мМ)	c_{\min} , мкМ	ДОС, мкМ
Цистеамин	$\Delta F = 616 \cdot c$	0.05	0.13–3
2-Меркаптоэтанол	$\Delta F = 182 \cdot c$	0.16	0.5–10
Цистеин	$\Delta F = 62.8 \cdot c$	0.5	1.5–35
3-Меркаптопропионовая кислота	$\Delta F = 60.5 \cdot c$	0.5	1.5–35

В заключении описаны основные *результаты*, полученные в работе.

ВЫВОДЫ

1. Обоснована возможность применения ТНП серебра, стабилизированных цитратом натрия и поли(N-винил-2-пирролидоном), с полосой ППП в области 620–700 нм в качестве спектрофотометрических аналитических реагентов для определения пероксидов, органических тиосоединений, катехоламинов и их метаболитов, флавоноидов, ртути(II).
2. Установлено, что ТНП серебра легко подвергаются окислению под действием пероксидов, которое сопровождается уменьшением интенсивности полосы локализованного поверхностного плазмонного резонанса наночастиц при длине волны 625 нм. Выявлено влияние структуры пероксида, pH, времени взаимодействия, концентрации ТНП серебра и концентрации пероксидов на изменение спектральных характеристик наночастиц. Разработаны способы спектрофотометрического определения надуксусной кислоты, пероксида водорода и *трет*-бутилгидропероксида. Пределы обнаружения пероксидов в выбранных условиях составляют 0.08, 1.6 и 24 мкМ соответственно. Показана применимость предложенного в работе подхода для анализа косметических препаратов и дезинфицирующих средств.
3. Показано, что органические тиосоединения вызывают агрегацию ТНП серебра, что можно использовать для спектрофотометрического определения веществ этого класса. Агрегация ТНП серебра проявляется в возникновении полосы ППП агрегатов в области 700–800 нм. Выбраны условия проведения анализа. Пределы обнаружения цистеамина, 2-меркаптоэтанола, цистеина и 3-меркаптопропионовой кислоты в выбранных условиях составляют 0.03, 0.04, 0.05 и 0.09 мкМ соответственно. Продемонстрирована применимость подхода для анализа лекарственных средств и пивных дрожжей.
4. Установлено, что в присутствии катехоламинов и их метаболитов происходит изменение морфологии ТНП серебра с их последующей

агрегацией, что проявляется в уменьшении интенсивности полосы ППР наночастиц или ее гипсохромном смещении. Выбраны условия и предложен способ определения веществ этих типов с использованием данных эффектов. Пределы обнаружения катехоламинов и их метаболитов возрастают в ряду гомованилиновая кислота < ванилилминдальная кислота < адреналин < норадреналин < допамин и составляют 0.25, 1.2, 3.0, 64 и 130 мкМ соответственно. На примере определения катехоламинов в фармацевтических препаратах и модельных растворах на основе искусственной мочи показана применимость предлагаемого подхода на практике.

5. Показано, что взаимодействие ТНП серебра с флавоноидами в присутствии нитрата серебра(I) сопровождается батохромным смещением и увеличением интенсивности полосы ППР наночастиц, что может быть положено в основу способа определения флавоноидов. На основании результатов изучения влияния pH, времени взаимодействия и концентрации реагентов на величину аналитического сигнала, найдены условия проведения аналитической процедуры. Пределы обнаружения флавоноидов в выбранных условиях уменьшаются в ряду дигидрокверцетин > кверцетин = рутин > морин и составляют 2.0, 1.2, 1.2 и 0.9 мкМ соответственно. Продемонстрирована применимость разработанного способа спектрофотометрического определения флавоноидов с помощью ТНП серебра для анализа лекарственных препаратов и продуктов питания.

6. Установлено, что ТНП серебра сорбируются на ППУ из водного раствора, что положено в основу сорбционного способа получения нанокompозитного материала в качестве твердофазного аналитического реагента. Обоснованы перспективы использования ППУ, модифицированного ТНП серебра, в спектроскопии диффузного отражения.

7. Показана возможность использования процессов окисления и агрегации ТНП в составе нанокompозита с ППУ для определения пероксидов, ртути(II) и тиосоединений. Разработанные способы характеризуются пределами обнаружения аналитов 10–100 нМ. Достоинствами нанокompозитного материала являются удобство в работе, а также возможность использования для регистрации аналитического сигнала дешевого и компактного мини-спектрофотометра – калибратора монитора.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:
Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия»:

1. Zaytsev V.D., **Furletov A.A.**, Apyari V.V., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Label-free silver triangular nanoplates for spectrophotometric determination of catecholamines and their metabolites. // *Microchim. Acta*. 2020. V. 187. P. 610–620. (Импакт-фактор Web of Science – 5.833, **Q1**), 50%.
2. **Furletov A.A.**, Apyari V.V., Garshev A.V., Volkov P.A., Dmitrienko S.G. Silver triangular nanoplates as a colorimetric probe for sensing thiols: Characterization in the interaction with structurally related thiols of different functionality. // *Microchem. J.* 2019. V. 147. P. 979–984. (Импакт-фактор Web of Science – 4.821, **Q1**), 60%.
3. **Furletov A.A.**, Apyari V.V., Garshev A.V., Dmitrienko S.G. A comparative study on the oxidation of label-free silver triangular nanoplates by peroxides: main effects and sensing applications. // *Sensors*. 2020. V. 20. P. 4832–4844. (Импакт-фактор Web of Science – 3.576, **Q2**), 60%.
4. **Furletov A.A.**, Apyari V.V., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Fast and sensitive determination of bioflavonoids using a new analytical system based on label-free silver triangular nanoplates. // *Sensors*. 2022. V. 22. P. 843–857. (Импакт-фактор Web of Science – 3.576, **Q2**), 60%.
5. **Фурлетов А.А.**, Апяри В.В., Гаршев А.В., Волков П.А., Дмитриенко С.Г. Новый нанокompозитный материал на основе пенополиуретана и треугольных нанопластинок серебра в качестве твердофазного аналитического реагента для определения ртути(II). // *Рос. нанотехнол.* 2019. Т. 14. С. 3–9. (Импакт-фактор Scopus – 1.271, **Q3**), 60%.
6. **Фурлетов А.А.**, Апяри В.В., Гаршев А.В., Волков П.А., Толмачева В.В., Дмитриенко С.Г. Сорбция треугольных нанопластинок серебра на пенополиуретане. // *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92. С. 318–322. (Импакт-фактор Scopus – 1.080, **Q3**), 60%.
7. **Фурлетов А.А.**, Зайцев В.Д., Апяри В.В., Гаршев А.В., Дмитриенко С.Г., Торочешникова И.И. Кинетика взаимодействия тиосоединений с треугольными нанопластинками серебра в водном растворе. // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. С. 817–822. (Импакт-фактор Scopus – 1.080, **Q3**), 50%.
8. **Фурлетов А.А.**, Апяри В.В., Гаршев А.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Треугольные нанопластинки серебра в качестве спектрофотометрического реагента для определения ртути(II). // *Журн. аналит. химии*. 2017. Т. 72. С. 1059–1064. (Импакт-фактор Scopus – 1.055, **Q3**), 60%.
9. 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. химии. 2019. Т. 74. С. 26–38. (Импакт-фактор Scopus – 1.055, **Q3**), 40%.

10. Furletov A.A., Zaytsev V.D., Apyari V.V., Garshev A.V., Volkov P.A., Dmitrienko S.G. Spectrophotometric determination of epinephrine using new analytical systems based on label-free silver triangular nanoplates. // IOP. Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 848. P. 012021-1–012021-8. (Импакт-фактор Scopus – 0.510, **Q4**), 50%.

По материалам диссертационной работы опубликовано также 17 тезисов докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность своему научному руководителю д.х.н. Апяри В.В. за поддержку в научно-исследовательской деятельности и помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы и д.х.н. Дмитриенко С.Г. за постоянную помощь в работе и обсуждении результатов.

Автор выражает благодарность к.х.н. Гаршеву А.В. и Волкову П.А. за выполнение электронно-микроскопических исследований, а также выпускникам, аспирантам и студентам химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова Безпалой Е.Ю., Буриштынович Р.К., Власихиной А.А., Голубеву Н.А., Евдокимову А.А., Зайцеву В.Д., Здоровенко И.П., Калинин В.И., Попову В.А., Савиновой В.Ю., Саркисян А.О., Тришкину Г.Н., Узуналовой А.Э. и Шашкину Г.Д. за помощь в проведении экспериментов и анализе литературных данных.

Отдельные эксперименты выполнены с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Автор выражает также благодарность РФФИ за финансовую поддержку выполненных исследований в рамках гранта «Треугольные нанопластины серебра как аналитический реагент в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения» (РФФИ 20-33-90019, номер ЦИТИС АААА-А20-120082090077-4).