

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертацию

Рамазановой Гюлселем Рамисовны

«Сорбционно-спектроскопическое определение синтетических анионных пищевых красителей», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия

### **Оценка актуальности диссертационной работы**

Для придания цвета различным пищевым продуктам (алкогольные и безалкогольные напитки, конфеты, кондитерские изделия) и фармацевтическим препаратам широко используются синтетические пищевые красители, отличающиеся от натуральных красителей высокой устойчивостью. Высокая устойчивость синтетических пищевых красителей к фото- и биodeградации в природной среде приводит к их накоплению в природных водах наравне с неразрушаемыми синтетическими лекарственными препаратами. Негативное влияние, оказываемое синтетическими пищевыми красителями на живые организмы, и в первую очередь, человека ставит задачу разработки простых и экспрессных методик их определения.

При определении пищевых красителей одной из задач является возможность концентрирования выбранного красителя и его отделения от других компонентов. Одним из наиболее эффективных методов концентрирования и разделения компонентов растворов является сорбционный. Использование сорбентов позволяет осуществить концентрирование компонента и его определение непосредственно на поверхности сорбента или после десорбции в растворе.

Диссертационная работа Рамазановой Г.Р., посвященная исследованию сорбционного концентрирования ряда синтетических анионных пищевых красителей сорбентами различной природы с целью их дальнейшего определения, является *актуальной*.

### **Объем и структура диссертационной работы**

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, изложена на 186 страницах машинописного текста, содержит 39 таблиц, 49

рисунков, состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы из 207 источников и приложения.

**Во введении** приведена актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, изложены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** (обзор литературы) приведена общая информация о синтетических пищевых красителях, их влиянии на организм человека и важности их определения в пищевых продуктах и фармацевтических препаратах. Обстоятельно рассмотрены методы сорбционного концентрирования синтетических анионных пищевых красителей сорбентами различной природы: шерстью, пенополиуретанами на основе простых и сложных эфиров, полиамидными сорбентами, оксидом алюминия, кремнеземами, химически модифицированными октадецильными группами, органополимерными сорбентами и сорбентами на основе углеродных нанотрубок и магнитных частиц оксида железа.

Экстракционное концентрирование синтетических анионных пищевых красителей рассмотрено преимущественно в варианте гомогенной и мицеллярной экстракции.

Рассмотрены различные варианты пробоподготовки пищевых, фармацевтических препаратов для последующего сорбционного и экстракционного концентрирования красителей.

При рассмотрении методов определения красителей основное внимание уделено фотометрическому методу. Рассмотрены и комбинированные методы определения: высокоэффективная жидкостная хроматография и капиллярный электрофорез.

Литературный обзор оставляет весьма благоприятное впечатление по объему, широте и глубине охвата литературных источников и способу подачи материала. Обширный массив литературных данных, как по методам концентрирования красителей, так и по методам их определения, удачно сгруппирован и приведен в виде таблиц.

Критическое рассмотрение опубликованных данных позволило соискателю аргументированно сделать заключение о перспективности сорбционного концентрирования наиболее часто используемых синтетических анионных пищевых красителей (тартразина (**ТАР**), желтого «солнечный закат» (**ЖЗ**), понсо-4R (**П-4R**), хинолинового желтого (**ХЖ**), зеленого прочного (**ЗП**)) с использованием доступных сорбентов, а именно: пенополиуретанов на основе простых эфиров (**ППУ**), кремнезёмов,

химически модифицированных гексадецильными группами (ХМК-С16), первичными аминогруппами (ХМК-NH<sub>2</sub>) и группами четвертичного аммониевого основания (ХМК-ЧАО), оксида алюминия, сверхсшитого полистирола (ССПС) с целью их последующего определения фотометрическим методом непосредственно в фазе сорбента.

*Во второй главе* диссертации приведены характеристики используемых синтетических пищевых красителей и сорбентов, перечни используемых химических реактивов и оборудования, методики подготовки сорбентов, методики сорбции красителей в статическом и динамическом режимах, методики их определения в растворах и на поверхности сорбентов.

*Третья глава* посвящена изучению сорбции красителей на исследуемых сорбентах. В начале главы (раздел 3.1) приведены спектры поглощения красителей, коэффициенты их молярного поглощения и диаграммы распределения форм красителей от кислотности среды. Приведены зависимости степени извлечения всех исследуемых красителей на ППУ, оксиде алюминия, ХМК-С16, ССПС от кислотности среды. На ХМК-NH<sub>2</sub> и ХМК-ЧАО зависимость степени извлечения от рН приведена только для ЖЗ. Определено время установления сорбционного равновесия и влияние ионной силы раствора. Построены изотермы сорбции, рассчитаны площади, занимаемые молекулами на поверхности сорбентов, и проведено их сопоставление с площадями самих молекул. Проведено исследование сорбции ЖЗ и ЗП на оксиде алюминия и ХМК-С16 в динамическом режиме из различных объемов водных растворов.

*В четвертой главе* приведены спектроскопические характеристики красителей на поверхности сорбентов (оксида алюминия, ХМК-С16, ППУ) и проведено их сопоставление со спектроскопическими характеристиками красителей в водных растворах. Приведены зависимости интенсивности окраски сорбентов от кислотности среды и линейности градуировочных зависимостей. Проанализированы возможности метода первой производной, метода множественной линейной регрессии и метода проекции на латентные структуры при определении двух красителей в фазе сорбента. Проведено определение красителей в напитках и ополаскивателе полости рта.

*Пятая глава* посвящена исследованию возможности разделения бинарных смесей синтетических пищевых красителей в динамическом режиме, в том числе, с применением ион-парного реагента, и их определению с использованием гидрофобизированного кремнезема ХМК-С16. Показана возможность разделения и определения пар ТАР и ЖЗ, ТАР и ХЖ, ТАР и П-

4R. Разработанные подходы использованы при определении ТАР и ХЖ в напитках.

### **Научная новизна исследований и полученных результатов**

Научная новизна состоит в систематическом исследовании закономерностей сорбции сульфопроизводных азокрасителей (желтый «солнечный закат», тартразин, Понсо-4R); красителя хинолфталонового ряда (хинолиновый желтый) и красителя трифенилметанового ряда (зеленый прочный) на полярных сорбентах: оксиде алюминия, пенополиуретане, химически модифицированных первичными и четвертичными аминогруппами кремнеземах и неполярных сорбентах: кремнеземе, химически модифицированном октадецильными группами и сверхсшитом полистироле, а также в обосновании механизмов сорбции красителей из водных растворов.

Методом спектроскопии диффузного отражения изучены спектроскопические характеристики сорбированных красителей и проведено их сопоставление со спектроскопическими характеристиками красителей в водных растворах. Определены условия сорбционного концентрирования красителей и их последующего определения в фазе сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения, сорбционного разделения бинарных смесей красителей в динамическом режиме и их определения в элюате фотометрическим методом.

### **Практическая значимость работы**

Предложены способы сорбционного концентрирования пищевых красителей из водных растворов сорбентами различной природы.

Разработаны методики сорбционно-фотометрического определения красителей в фазе гидрофобизированного кремнезема ХМК-С16 с использованием спектроскопии диффузного отражения. Разработан способ концентрирования и разделения бинарных смесей красителей в динамическом режиме с использованием в качестве сорбентов оксида алюминия и ХМК-С16. Показана возможность разделения бинарных смесей красителей на гидрофобизированном кремнеземе в динамическом режиме с использованием градиентного элюирования и их определения в элюате фотометрическим методом.

Методики использованы при определении красителей в пищевых напитках и фармацевтических препаратах.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность основных результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на достаточно хорошем уровне. Объем проведенных исследований достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Применяемые реактивы, приборы и методы исследования, в целом, адекватны намеченной цели и задачам. Для оценки правильности полученных результатов использованы традиционные способы: проведение исследований на модельных растворах, использование метода «введено-найденно». Полученные данные сопоставлены с другими известными решениями, на которые в тексте диссертации имеются ссылки.

### **Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе**

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют определенную научную новизну, теоретически обоснованы в тексте диссертации и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют ее содержанию, базируются на достаточно большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным. Разработанные методики определения синтетических анионных пищевых красителей проверены при анализе реальных объектов.

### **Значение результатов диссертации для науки и производства**

Полученные в диссертационной работе Рамазановой Г.Р. результаты имеют теоретическое и практическое значение в области сорбционного концентрирования, разделения и определения красителей в продуктах пищевой и фармацевтической промышленности. Возможность динамического концентрирования красителей из больших объемов растворов может быть использована при мониторинге за загрязнением красителями природных вод. В этом случае отбор проб может быть осуществлен непосредственно на месте, сорбенты транспортированы в аналитическую лабораторию, где красители могут быть определены различными, в том числе, фотометрическими или хроматографическими методами. Поскольку в напитках и продуктах, а также фармацевтических препаратах, наиболее часто используется не более двух красителей, особое значение приобретает возможность разделения бинарных смесей красителей и их определение в элюате фотометрическим методом.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в аналитических лабораториях предприятий, занимающихся контролем загрязнения природных вод различными красителями: организации Госсанэпиднадзора, Госкомприроды, водоканалов различного уровня, а также в санитарно-химических лабораториях предприятий пищевой и фармацевтической промышленности. Результаты исследования представляют несомненный интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ. Основные результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 8 тезисах докладов.

Автореферат полностью раскрывает содержание диссертации.

Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа логично изложена и аккуратно оформлена.

К диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В литературном обзоре достаточно подробно рассмотрено использование оксида алюминия, ПШУ, гидрофобизированных кремнеземов для концентрирования и определения красителей, в том числе и исследуемых в настоящей работе. В заключении по литературному обзору следовало бы акцентировать внимание на то, какие противоречия присутствуют в опубликованных литературных источниках и пути их разрешения, а в заключении по результатам экспериментальной работы следовало бы указать, какие противоречия устранены и какие данные уточнены.
2. Используемые в работе коммерческие препараты красителей не отличаются высокой степенью чистоты, так содержание основного компонента в препарате ТАР составляет  $\geq 85\%$ , ЖЗ  $\geq 90\%$  П-4R  $\geq 75\%$ , ЗП  $\geq 85\%$ , ХЖ  $\geq 95$ . Коммерческие препараты могут содержать как моносulfированные, так и несulfированные аналоги. Поэтому, вероятно, различается степень извлечения красителей на полярных и неполярных сорбентах.
3. Среди исследованных сорбентов хорошими характеристиками (время установления сорбционного равновесия, диапазон рН количественного

извлечения) обладают сорбенты с аминогруппами (ХМК-NH<sub>2</sub> и ХМК-ЧАО). Однако, данные сорбенты выпали из дальнейшего рассмотрения, а сорбент с худшими сорбционными характеристиками - ППУ (максимальная степень извлечения красителей на ППУ при рН 1 не превышает 30%) исследуется и в дальнейшем.

4. В табл. 3.1. приведены не все значения рK<sub>a</sub> групп красителей, в частности, сульфогрупп. Приведение значений рK<sub>a</sub> групп красителей позволило бы определить в какой конкретно форме сорбируются красители на полярных и неполярных сорбентах при различных значениях рН. Если не известны значения рK<sub>a</sub> всех групп красителей, то каким образом было рассчитано распределение всех форм красителей в зависимости от рН.
5. Не обосновано почему приведено время установления сорбционного равновесия только для красителя Желтый «солнечный закат» на пяти сорбентах (рис. 3.10, стр. 80) и отсутствуют данные по временам установления сорбционного равновесия для других красителей, исследуемых в работе.
6. Чем обусловлен выбор рН 6,3 при построении градуировочного графика для определения красителя Зеленого прочного (ЗП) с использованием ХМК-С16 (табл. 4.5 стр.106), если на стр. 77 указано, что «Краситель трифенилметанового ряда (ЗП) сорбируется на ХМК-С16 ... в ... области (1 М HCl – рН6)», а на рис. 3.7 (стр. 78) показано, что при рН > 6 наблюдается снижение степени извлечения. Представленное уравнение градуировочной зависимости в табл. 4.5 для определения ЗП на ХМК-С16 ( $y=1.9757x$  при рН 6.3) отличается от уравнения ( $y=1.684x$ ), приведенного в описании методики определения ЗП в ополаскивателе «Colgate» (стр. 119).

### **Заключение**

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки диссертации. Поставленная цель достигнута, а задачи исследования выполнены. В работе представлен большой объем экспериментальных данных, грамотная интерпретация которых подтверждает обоснованность выводов и свидетельствует о высоком научном уровне представленной к защите работы.

Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, содержит большой экспериментальный материал и проработки научной новизны и практической значимости. На основании выполненных автором

исследований решены задачи сорбционного концентрирования, разделения и определения ряда синтетических пищевых анионных красителей в напитках и фармацевтических препаратах с использованием сорбентов различной природы.

По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа «Сорбционно-спектроскопическое определение синтетических анионных пищевых красителей» соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Рамазанова Гюлселем Рамисовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Старший научный сотрудник,  
доктор химических наук,  
профессор

Лосев Владимир Николаевич

15.11.2016 г.



ФГАОУ ВО СФУ  
Подпись ВН Лосев заверяю  
Начальник общего отдела Глу  
« 15 » 11 2016 г.

Тел. раб: (391)206-20-10  
тел. моб. 8-913-537-77-29  
e-mail: losevvn@gmail.com

660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета.



Председателю диссертационного  
совета Д.501.001.88, созданного на  
базе ФГБОУ ВО «Московский  
государственный университет имени  
М.В.Ломоносова», академику РАН  
Юрию Александровичу Золотову

Я, Лосев Владимир Николаевич, согласен выступить официальным оппонентом по диссертации Рамазановой Гюлселем Рамисовны на тему: «Сорбционно-спектроскопическое определение синтетических анионных пищевых красителей» по специальности 02.00.02-аналитическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Совместных публикаций по теме диссертации с соискателем не имею.


Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело и их дальнейшую автоматизированную обработку.

#### Сведения об официальном оппоненте

Фамилия, имя, отчество (последнее - при наличии) официального оппонента;	Лосев Владимир Николаевич
ученая степень, обладателем которой является официальный оппонент, и наименования отрасли науки, научных специальностей, по которым им защищена диссертация;	Доктор химически наук, 02.00.02 – аналитическая химия
полное наименование организации, являющейся основным местом работы официального оппонента на момент представления им отзыва в диссертационный совет, и занимаемая им в этой организации должность (в случае осуществления официальным оппонентом трудовой деятельности);	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», старший научный сотрудник научно-исследовательской части
список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций).	1. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К., Легенчук А.В. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение платины с использованием силикагеля, химически модифицированного дитиокарбаминатными группами //

- Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. № 9. С. 860-865.
2. Vladimir N. Losev, Elena V. Buiko, Anatoly K. Trofimchuk and Nikolai G. Maksimov Regularities of reactions of osmium in various oxidation states with mercaptopropyl and aminopropyl groups simultaneously attached to silica gel surface // Mendeleev Comm. 2013. V.23. P.90-91.
  3. Лосев В.Н., Бородина Е.В., Буйко О.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К., Сорбционно-спектрометрическое определение палладия и золота с использованием силикагеля, химически модифицированного дипропилдисульфидными группами // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69. № 5. С. 462-468
  4. Losev V.N., Didukh S.L., Trofimchuk A.K., Zaporozhets O.A. Sorption-photometric and test determination of copper using silica gel sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and bathocuproinedisulfonic acid // Adsorption Science and Technology. 2014. V. 32. № 6. P. 443-452.
  5. Дидух С.Л., Мухина А.Н., Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение общего содержания железа в природных водах с использованием сорбентов на основе оксида циркония, модифицированного полигексаметиленгуанидином, феррозином и ференом С // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 4. С. 430-437.
  6. Лосев В.Н, Буйко О.В., Бородина Е.В., Трофимчук А.К. Химическое дифференцирование в твердофазной спектрофотометрии комплексов серебра(I), золота(I) и палладия(II) с ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля дипропилдисульфидными группами и тиокетоном Михлера // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70. № 4. С. 365-369.
  7. Лосев В.Н., Дидух С.Л., Сорокина А.Н., Трофимчук А.К. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и нитрозо-Р-солью, для концентрирования и определения кобальта // Журнал

	<p>аналитической химии. 2015. Т. 70. № 6. С. 594-601.</p> <p>8. Лосев, В.В. Парфёнова, Е.В. Елсуфьев, Трофимчук А.К. концентрирование и определение осмия(VIII) с использованием силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70. № 7. С. 686-692.</p> <p>9. Losev V.N., Buiko O.V., Trofimchuk A.K. Zuy O.N. Silica sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and Arsenazo I for preconcentration and ICP-OES determination of metals in natural waters // Microchemical journal. 2015. V. 123. P. 84-89.</p> <p>10. Немыхин В.В., Качин С.В., Метелица С.И., Лосев В.Н., Сагалаков С.А., Шахворостова Т.С. Определение кодеина в лекарственных препаратах методом спектроскопии диффузного отражения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 2. С. 20-23.</p>
--	---

Подпись \_\_\_\_\_  \_\_\_\_\_ В.Н. Лосев



ФГАБУ ВО СОУ  
 Подпись \_\_\_\_\_ заверяю  
 начальник общего отдела \_\_\_\_\_  
 « 03 » 10 20 14