

УТВЕРЖДАЮ:

Ректор ФГБОУ ВО

«Кубанский государственный университет»



М.Б. Астапов

«01» ноября 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» на диссертационную работу Рамазановой Гюлселем Рамисовны «Сорбционно-спектроскопическое определение синтетических анионных пищевых красителей», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Оценка актуальности темы диссертационной работы

Для определения синтетических пищевых красителей в настоящее время используют различные физико-химические методы, которые предполагают использование сложного оборудования и характеризуются длительностью проведения анализов. В этой связи заявленная цель диссертационного исследования, предусматривающая разработку простых и доступных способов определения красителей является актуальной задачей. Любой метод определения красителей требует извлечение их из водных или водно-органических растворов. Для этих целей предложен широкий ассортимент как неорганических, так и органополимерных сорбентов, различных по своей природе. Накопленный фактический материал в сфере сорбции красителей позволил в значительной мере сузить круг проблем, связанных с определением синтетических анионных пищевых красителей в реальных объектах. Вместе с тем, существует ряд нерешенных проблем, к которым можно отнести наличие матричных эффектов при анализе сложных по составу объектов, значительное влияние солевого состава на эффективность извлечения красителей, баланс между требуемой степенью

извлечения аналитов и простотой реализации анализа. В связи с этим диссертационная работа Рамазановой Р.Г., посвященная исследованию сорбции синтетических пищевых красителей на сорбентах различной природы, влияния матрицы на спектральные характеристики красителей, закрепленных на поверхности сорбентов, и разработке методик сорбционно-спектроскопического определения красителей в реальных объектах является актуальной и представляет несомненный теоретический и практический интерес.

Новизна исследований и полученных результатов

В диссертационной работе Рамазановой Г.Р. проведено систематическое изучение сорбции синтетических пищевых красителей различных классов на сорбентах различной природы (полярных и неполярных). Установлены особенности сорбции красителей в зависимости от кислотности и ионной силы растворов, природы сорбентов, а также концентрации и структуры красителей. В частности, впервые исследована сорбция таких важнейших представителей ряда азокрасителей, как желтый «солнечный закат» (ЖЗ), тартразин (ТАР), понсо 4R (П-4R); хинофталонового ряда – хинолиновый желтый (ХЖ) и трифенилметанового красителя – зеленый прочный FCF (ЗП). Предложены и обоснованы возможные механизмы сорбции и установлено обращение рядов селективности извлечения красителей на оксиде алюминия и неполярных сорбентах (ХМК-С16 и ССПС). Методом спектроскопии диффузного отражения изучены спектральные характеристики сорбированных красителей и установлен характер влияния поверхности сорбентов на спектральные характеристики красителей. Предложен оригинальный способ сорбционного концентрирования красителей в статическом и динамическом режимах с последующим их определением на поверхности сорбентов, в том числе для двухкомпонентных растворов с использованием хемометрических методов.

На основании систематизации полученных результатов соискателем разработан ряд методик сорбционно-спектроскопического определения красителей в напитках и капсуле лекарственного препарата, установлены их метрологические характеристики.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Установленные закономерности и накопленный экспериментальный материал позволили соискателю предложить высокочувствительные и экспрессные

методики, совмещающие концентрирование и определение пищевых красителей в ряде реальных объектов – пищевых продуктах и лекарственных препаратах.

Практическая значимость диссертационной работы Рамазановой Г.Р. определяется разработкой методик сорбционно-спектроскопического определения пищевых красителей методом СДО после предварительного сорбционного концентрирования. Результаты работы могут использоваться в научных учреждениях и вузах, занимающихся исследованиями в области сорбционно-спектроскопических методов анализа, а также в испытательных лабораториях и реальном секторе экономики.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа Рамазановой Г.Р. изложена на 186 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков, 39 таблиц, и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, пяти глав обсуждения результатов, выводов и списка цитированной литературы (207 библиографических ссылок).

Во введении сформулированы цель и задачи исследования. Обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость проведенного исследования.

В выполненном обзоре литературы (**глава 1**) систематизированы данные отечественных и зарубежных авторов о сорбентах, наиболее часто используемых для выделения красителей из пищевых продуктов, подходов к сорбции реагентов с их применением, а также методах определения. Хочется отметить удобную (табличную) форму представления ряда литературных данных.

На основании анализа литературы автор делает обоснованный вывод о том, что, несмотря на огромное количество сорбционных материалов, существующих подходов и методов по определению красителей с их использованием, существует проблема выбора подходящего сорбента для извлечения синтетических анионных пищевых красителей и метода их определения. В связи с этим автор формулирует основные задачи исследования по изучению сорбции красителей на различных по природе сорбентах и разработке достаточно простых и дешевых способов определения красителей.

В экспериментальной части (**глава 2**) диссертационной работы представлены объекты и методы исследования, методики проведения сорбции

красителей в статическом и динамическом режиме, методики спектрофотометрического определения красителей после сорбции, а также методика определения красителей в смесях. Уровень используемого оборудования, материалов и методов, постановка эксперимента и анализ полученных данных, свидетельствуют о достоверности представленных в диссертационной работе результатов исследования и выводов.

В **третьей главе** диссертации автором изучены особенности сорбции красителей на различных по природе сорбентах, содержащих анионообменные центры, таких как оксид алюминия, пенополиуретан и кремнеземные сорбенты, содержащие анионообменные группы (кремнезем, модифицированный группами четвертичного аммониевого основания (ХМК-ЧАО) и аминогруппами (ХМК-NH₂)). Кроме того изучена сорбция на неполярных сорбентах, таких, как кремнезем, химически модифицированный гексадецильными группами (ХМК-C₁₆) и сверхсшитый полистирол (ССПС). Для исследуемых красителей представлены спектральные характеристики красителей и рассчитаны значения рКа и факторы гидрофобности (lgP). Определены оптимальные параметры сорбции красителей (время установления сорбционного равновесия, кислотность среды, ионная сила раствора). Отмечено, что более перспективными сорбентами для аналитической практики являются оксид алюминия, кремнеземный сорбент и ССПС, для которых значения коэффициентов распределения при извлечении красителей, практически на порядок выше, чем на ППУ. Рассчитаны значения сорбционной емкости сорбентов; степени извлечения и коэффициентов распределения для всех красителей при сорбции на различных сорбентах. Изучена сорбция красителей – Желтый «солнечный закат» и Зеленый прочный FCF в динамических условиях.

Четвертая глава посвящена исследованию спектральных характеристик сорбатов сорбентов и разработке методик их спектроскопического определения методом СДО после предварительного сорбционного концентрирования. С применением спектроскопии диффузного отражения исследованы спектральные характеристики сорбатов и проведено их сравнение с их спектральными характеристиками в водных растворах. Автор отмечает для каждого сорбента и красителя схожий характер зависимости степени извлечения красителя и функции F от pH. Показана возможность применения метода СДО для определения

красителей при совместном присутствии с использованием методов множественной линейной регрессии и проекции на латентные структуры (PLS). Приведены примеры определения некоторых красителей в ополаскивателе для полости рта, безалкогольных напитках и капсулах лекарственного препарата.

В **пятой главе** приведены результаты исследований по оптимизации условий хроматографического разделения красителей на мини-колонке, заполненной ХМК-С₁₆, разработана методика для определения красителей в газированном напитке.

Выводы диссертационной работы хорошо обоснованы. Работа базируется на достаточном объеме экспериментальных данных. Результаты исследований прошли широкую апробацию на Всероссийских конференциях, международных форумах и конференции в Португалии. По материалам диссертации опубликовано 11 работ, включая 3 статьи в профильных цитируемых научных журналах и 8 тезисов докладов.

Автореферат и публикации автора в должной мере отражают содержание диссертации, соответствующей паспорту научной специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Предложенные автором диссертации способы сорбционного разделения и концентрирования синтетических пищевых красителей из водных растворов и разработанные методики определения красителей могут быть использованы при анализе напитков, лекарственных препаратов и других объектов.

Вместе с тем, к диссертационной работе имеются замечания:

1. Для изучения сорбции анионных пищевых красителей соискатель в работе использовала навеску массой 0.10 г независимо от природы исследуемого сорбента. Однако, для получения зависимостей степени извлечения желтого «солнечный закат» от времени контакта фаз соискателем использована масса сорбента ССПС - 0.01 г (рис. 3.10); для получения изотерм сорбции (рис. 3.20 и 3.22) - массу сорбента 0.02 г. Но в тексте диссертации нет данных, определяющих обоснование оптимальной массы каждого сорбента, обеспечивающей количественное извлечение красителя.

2. Чем объяснить тот факт, что максимальная сорбция красителей

хинофталонового ряда – ХЖ и трифенилметанового ряда – ЗП $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит в заметно более узком диапазоне кислотности по сравнению с остальными красителями (рис 3.5).

3. Сравнение полученных автором изотерм сорбции различных анионных красителей показывает заметное различие в значениях сорбционной емкости неполярных сорбентов ССПС и ХМК-С₁₆ по отношению к красителям. В частности, максимальная емкость ХМК-С₁₆ и ССПС по отношению к зеленому прочному соответственно равны 62 и 650 мкмоль/г. Интересно было бы узнать мнение автора о причинах подобного различия.

4. В диссертации используются концентрации красителей то в г/л, то моль/л, что представляется нелогичным.

5. В литературном обзоре в табл.1.2 приведены параметры различных сорбентов, применяемых в аналитической практике, однако отсутствуют ссылки на литературные источники.

6. Имеются замечания по тексту диссертации. Например, представляется неудачным термин «твердофазная спектроскопия» (стр.53); значения рН растворов указываются с различным количеством значащих цифр (например, рН 6,5 и рН 3 на рис. 3.2); в подрисуночных подписях указана масса сорбента в виде, например, 0.02 ± 0.001 , что метрологически неверно. На рис. 3.20 указаны неверно единицы измерения концентрации: мкмоль вместо мкМ. В табл.4.3 ошибочно представлено соотношение максимумов для сорбента ППУ. В таблицах диссертации (например, табл.3.2, 3.3, 4.12) неверно представлены значения степеней приведенных параметров. Так, в табл. 3.2 следует указать $\varepsilon \cdot 10^4$.

Несмотря на отмеченные выше замечания, можно заключить, что диссертационная работа Рамазановой Г.Р. «Сорбционно-спектроскопическое определение синтетических анионных пищевых красителей» базируется на большом теоретическом и экспериментальном материале, соискателем разработаны теоретические положения, получены оригинальные экспериментальные данные, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в современной пищевой аналитической химии.

Диссертационное исследование представляет законченное самостоятельное исследование, выполненное на высоком научном уровне, научные положения и

заключения, сформулированные в диссертации, обоснованы и соответствуют критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842, а ее автор, Рамазанова Гюлселем Рамисовна, заслуживает искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Отзыв заслушан и обсужден на совместном заседании кафедры аналитической химии и УНПК «Аналит» ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (протокол № 2 от 21 октября 2016г).

Зав. кафедрой аналитической химии

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,

д.х.н., профессор

Темердашев Зауаль Ахлоевич

350040 Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,

Тел. +7(861)21-99-571

E-mail: analyt@chem.kubsu.ru





МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования

**«Кубанский государственный
университет»
(ФГБОУ ВО «КубГУ»)**

Ставропольская ул., д. 149, г. Краснодар, 350040

тел. (861) 219-95-02, факс: 219-95-17

<http://www.kubsu.ru>, E-mail: rector@kubsu.ru

ИНН 2312038420

03.10.2016 № 38/06.14.02

на № _____ от _____

Декану химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
академику РАН
Лунину В.В.

Председателю диссертационного
Совета Д 501.001.88, академику РАН
Золотову Ю.А.

Настоящим подтверждаю согласие ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» выступить в качестве ведущей организации по кандидатской диссертации Рамазановой Гюлселем Рамисовны на тему «Сорбционное-спектроскопическое определение синтетических анионных пищевых красителей» по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия (научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Тихомирова Т.И.).

Ректор



М.Б. Астапов

Сведения о ведущей организации

по диссертации Рамазановой Гюлселем Рамисовны на тему «Сорбционно-спектроскопическое определение синтетических анионных пищевых красителей», представленной на соискании ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 — «Аналитическая химия».

Полное название организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»
Сокращенное название организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО «КубГУ»
Ведомственная принадлежность	Министерство образования и науки Российской Федерации
Место нахождения	г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
Почтовый индекс, адрес организации	350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
Телефон	+7(861)219-95-02
Адрес электронной почты	rector@kubsu.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	http://www.kubsu.ru
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Konshina D.N., Open`ko V.V., Temerdashev Z.A., Gurinov A.A., Konshin V.V. Synthesis of novel silica-gel-supported thiosemicarbazide and its properties for solid phase extraction of mercury // Separation Science and Technology. 2016. Т. 51. № 7. С. 1103-1111. 2. Milevskaya V.V., Temerdashev Z.A., Kiseleva N.V., Vernikovskaya N.A., Statkus M.A. Methods for the extraction of biologically active substances from medicinal plants based on an example of st. John's wort components // Journal of Analytical Chemistry. 2015. Т. 70. № 12. С. 1432-1440. 3. Дженлода Р.Х., Шкинев В.М., Данилова Т.В., Темердашев З.А., Карандашев В.К., Спиваков Б.Я. Суспензионные колонки с удерживаемыми в ультразвуковом поле зернистыми сорбентами для выделения и определения редкоземельных элементов в винах // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70. № 12. С. 1264. 4. Темердашев З.А., Колычев И.А., Артюх Е.В., Киселева Н.В., Занозина И.И. Экстракция и хроматографическое определение дитиофосфатов цинка в моторных маслах // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70. № 7. С. 693. 5. Коншина Д.Н., Данилова А.В., Темердашев З.А., Коншин В.В. Некоторые сорбционные характеристики силикагелей с ковалентно иммобилизованными пиридилсодержащими формазанами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 5. С. 649-656. 6. Опенько В.В., Коншина Д.Н., Темердашев З.А., Коншин В.В. Изучение сорбции Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) на силикагеле с ковалентно-иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом // Известия высших 	

- учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 10. С. 57-61.
7. Коншина Д.Н., Опенько В.В., Темердашев З.А., Коншин В.В., Романовский К.А. Силикагель с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом для твердофазного концентрирования ртути // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 4. С. 451-457.
 8. Konshina D.N., Furina A.V., Темердашев З.А., Gurinov A.A., Konshin V.V. Immobilization of guanazil functional groups on silica for solid-phase extraction of metal ions // Analytical Letters. 2014. Т. 47. № 16. С. 2665-2681.
 9. Коншина Д.Н., Темердашев З.А., Бышкина Е.И., Коншин В.В. Функционализация поверхности целлюлозы тиосемикарбазидными группами с целью создания сорбента для концентрирования и определения тяжелых металлов в водах // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С. 393-400.
 10. Починок Т.Б., Анисимович П.В., Темердашев З.А., Решетняк Е.А. Сорбционно-спектроскопическое определение Pb(II) с бромпирогаллоловым красным, иммобилизованным в отвержденный желатиновый гель // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С. 477-484.
 11. Коншина Д.Н., Темердашев З.А., Салов Д.И., Коншин В.В. Сорбенты на основе целлюлозы, модифицированные тиосемикарбазоном тиофен-2-альдегида и тиосемикарбазоном 5-нитротиофен-2-альдегида, для твердофазной экстракции и определения тяжелых металлов // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 1. С. 97-101.
 12. Темердашев З.А., Починок Т.Б., Тарасова П.В., Гостева М.А. Исследование иммобилизации бромпирогаллолового красного в желатиновую матрицу и оценка возможности создания на ее основе оптически прозрачного сенсора для определения металлов // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 1. С. 39-45.
 13. Temerdashev Z.A., Konshina D.N., Salov D.I., Konshin V.V. Concentration and X-RAY fluorescence determination of heavy metals on impregnated cellulose filters // Inorganic Materials. 2011. Т. 47. № 15. С. 1619-1622.
 14. Темердашев З.А., Коншина Д.Н., Логачева Е.Ю., Коншин В.В. Сорбционные свойства целлюлозных фильтров с химически иммобилизованным тиосемикарбазидом // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 3. С. 7-11.
 15. Temerdashev Z.A., Konshina D.N., Logacheva E.Yu., Konshin V.V. Sorption properties of cellulose filters with covalently immobilized thiosemicarbazide // Journal of Analytical Chemistry. 2011. Т. 66. № 10. С. 930-936.

Ректор ФГБОУ ВО

«Кубанский государственный университет»

Зав. кафедрой аналитической химии

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,

д.х.н., профессор



М.Б. Астапов

З.А. Темердашев