

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук
Казимировой Ксении Олеговны
на тему: «Концентрирование и определение пищевых азокрасителей с
применением наночастиц магнетита, модифицированных
полиэлектролитами»
по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия»

Диссертационная работа К.О. Казимировой посвящена решению **актуальной** проблемы, связанной с разработкой эффективных способов извлечения и концентрирования азокрасителей, а также вариантов их сочетания с простыми методами определения. Азокрасители широко используются не только в пищевой промышленности, но и в фармацевтической и косметической, например, для окрашивания капсул лекарств или придания цвета румянам, помадам и т.д. Из-за токсичности некоторых красителей они были запрещены в применении и их содержание нормируется на законодательном уровне. Поэтому необходимы методы контроля этих веществ в пищевой и фармацевтической продукциях. Из-за сложности анализируемых объектов определению красителей часто предшествует пробоподготовка. В работе для этих целей предложено использовать магнитную твердофазную экстракцию с использованием модифицированных наночастиц магнетита.

Научная новизна рассматриваемой работы заключается в следующих результатах:

- Сравнении размеров, состава, структуры, магнитных свойств и дзета-потенциалов наночастиц магнетита, покрытых полиэтиленмином, хитозаном, полиакриловой кислотой и бромидом цетилтриметиламмония.

- Установлении характера влияния рН среды, времени контакта фаз, массы сорбента, концентрации сорбатов на сорбцию и десорбцию

азокрасителей на модифицированных наночастицах. Выявлении моделей изотерм и кинетики сорбции азокрасителей, сравнении сорбционной емкости модифицированных сорбентов. Предположениях о механизмах процесса сорбции.

- Разработке способов сорбционно-спектрофотометрического и сорбционно-хроматографического определения пищевых азокрасителей, а также разработке хемометрического подхода для сорбционно-спектрофотометрического определения пищевых азокрасителей в их смеси после десорбции.

Практическая значимость работы К.О. Казимировой связана с разработкой методик эффективного извлечения и концентрирования азокрасителей, основанных на модификации поверхности наночастиц магнетита, которые могут быть использованы как в анализе, так и в очистке сточных вод. За счет использования магнитных сорбентов возможно быстрое отделение сорбента от больших объемов раствора, кроме того снижаются пределы обнаружения и пределы определения методик спектрофотометрического определения азокрасителей. Показан потенциал практического использования предложенных сорбентов для других классов красителей, а также для ветеринарных лекарственных веществ. Предложены методики сорбционно-спектрофотометрического и сорбционно-хроматографического определения пищевых азокрасителей после сорбционного концентрирования методом магнитной твердофазной экстракции, которые отличаются правильностью и хорошей воспроизводимостью.

Степень достоверности полученных результатов и выводов не вызывает сомнений за счет использования современного оборудования, подробного описания всех методик эксперимента, обработки полученных результатов методами математической статистики, проверки правильности предлагаемых методик.

Структура представленной диссертационной работы соответствует классической схеме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав с результатами исследования, заключения, списка используемой литературы и приложения. Работа содержит 189 страниц машинописного текста, включая 53 рисунка, 36 таблиц и список цитируемой литературы из 200 источников информации.

Первая глава представляет собой исчерпывающий обзор по теме на основе данных из 172 источников информации по методам синтеза магнитных наночастиц магнетита, способам модификации поверхности магнитных наночастиц неорганическими молекулами, поверхностно-активными веществами и полиэлектролитами. В разделе 1.4 уделено внимание также методам определения азокрасителей. Особо следует отметить подробную таблицу (Приложение, табл. 1) по сорбционному извлечению азокрасителей на модифицированных МНЧ магнетита, в которой в удобной форме собраны данные по анализам, синтезу, условиям сорбции и десорбции, степеням извлечения и максимальной сорбционной емкости, возможностям повторного применения сорбентов. В конце главы сформулирована цель исследования.

В экспериментальной части (глава 2) подробнейшим образом описаны реактивы, оборудование, методики синтеза функционализированных наночастиц магнетита, методы исследования сорбентов, методики экспериментов по изучению сорбции азокрасителей, условия спектрофотометрического и хроматографического определения аналитов, также приведены все использованные расчетные формулы и модели.

В главе 3 приведены исчерпывающие данные по характеристике полученных модифицированных наночастиц методами просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота, оценены магнитные характеристики сорбентов. Также показано изменение дзета-потенциалов наночастиц от

времени и концентрации модификаторов. Полученные данные обсуждены и сделаны соответствующие выводы.

Самая объемная четвертая глава диссертации посвящена сорбционным свойствам модифицированных наночастиц магнетита. Диссертантом систематически изучена сорбция синтетических красителей в статических условиях в зависимости от времени контакта фаз, pH и объема раствора, массы сорбента, концентрации сорбатов, выбраны условия десорбции. Обсуждено влияние структуры соединений на сорбцию, высказаны предположения о возможных механизмах взаимодействия сорбатов с модифицированными наночастицами. В конце главы даны оценки метрологических характеристик методик определения красителей после их сорбционного концентрирования методом магнитной твердофазной экстракции из 50 и 200 мл водного раствора.

Последняя, пятая глава, посвящена определению красителей в пищевых продуктах и фармпрепаратах. Автором показана возможность совместного определения красителей с помощью хемометрического подхода без предварительного хроматографического разделения, что значительно сокращает время проведения анализа объектов. Правильность предлагаемых методик подтверждена методами «введено-найдено» и сравнением с результатами независимого метода. Следует отметить системность и большой объем проведенной экспериментальной работы, а также тщательность в обсуждении полученных данных.

Основные результаты диссертационной работы достаточно полно опубликованы в 6 статьях, в том числе в ведущих российских журналах по специальности, и в 7 статьях в сборниках, индексируемых РИНЦ, также результаты доложены на всероссийских и международных конференциях, по итогу которых опубликовано 25 тезисов докладов.

Несмотря на высокий уровень научного исследования и высокую значимость полученных диссертантом результатов, по работе имеются следующие замечания:

1. В обзоре литературы есть раздел, который называется «Определение синтетических красителей в объектах с применением МТФЭ», который в основном посвящен сорбционным характеристикам модифицированных наночастиц, хотелось бы видеть в этом разделе больше информации об определении красителей.

2. С чем может быть связано уменьшение среднего размера наночастиц после модификации хитозаном и полиэтиленимином? На рис. 3.2д, на котором приведена гистограмма распределения наночастиц магнетита по размерам, максимум распределения приходится на 8-9 нм, в то время как для модифицированных наночастиц он смещается к 5-6 и 4-5 нм при покрытии хитозаном и полиэтиленимином, соответственно.

3. Чем определялся выбор массы модифицированных наночастиц при построении изотерм сорбции? Этот параметр варьирует не только в зависимости от природы наночастиц, но и от природы красителя.

4. В работе оценены возможности повторного использования наночастиц магнетита, модифицированных хитозаном и полиэтиленимином, однако не приведены эти данные для цетилтриметиламмоний бромид, полиакриловой кислоты и додецилсульфата натрия, а это представляет интерес с учетом нековалентной модификации наночастиц.

5. В разделе 5.1 при обсуждении сорбционно-спектрофотометрического определения некоторых пищевых азокрасителей в сиропе для кофе, таблетках и пастилках для рассасывания не описана пробоподготовка образцов.

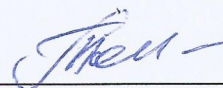
Вместе с тем, вышеприведенные замечания не носят принципиального характера и не умаляют значимости диссертационного исследования. По актуальности, объему исследований, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Казимировой Ксении Олеговны на тему «Концентрирование и определение пищевых азокрасителей с применением наночастиц магнетита, модифицированных полиэлектролитами» отвечает

требованиям пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а её автор, Казиминова Ксения Олеговна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Толмачева Вероника Владимировна



11.06.2024

Контактные данные:

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, Химический факультет, кафедра аналитической химии

Телефон: +7 (495) 939-46-08, e-mail: nikatolm@mail.ru

Подпись Толмачевой В.В. удостоверяю.

И.о. декана химического факультета

МГУ имени М.В.Ломоносова,

профессор



 С.С. Карлов