ОТЗЫВ

официального оппонента Зайцева Николая Конкордиевича на диссертацию Медведевских Марии Юрьевны на тему «Комплекс референтных методов определения воды в веществах и материалах», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. – Аналитическая химия (Химические науки)

Актуальность темы предопределена необходимостью повышения точности и контроля правильности результатов определения воды, обеспечения метрологической прослеживаемости, проведения калибровки инструментальных методов анализа. В течение последних 20 лет методы влагометрии интенсивно развиваются. При определении влагосодержания по методу Карла Фишера произошел в основном переход на беспиридиновые реактивы, развивается также методическая и приборная база как кулонометрического, так и объемного титрования по Карлу Фишеру. В частности, прошел Государственные испытания и внесен в Государственный реестр средств измерений автоматический титратор «Титрион-2», обеспечивающий, в частности, высокую точность объемного титрования воды по Карлу Фишеру за счет объемно-весового метода дозирования. Появляются новые датчики воды, в частности, на основе поверхностной электрической проводимости монокристаллов ниобата лития. Однако проблема референтных материалов до настоящей работы не была решена. Актуальность представленной на отзыв работы связана с необходимостью преодолеть это отставание.

В диссертации М.Ю. Медведевских решена актуальная научная проблема, имеющая большое научное и хозяйственное значение,-разработан методологический подход к созданию новы референтных .методов определения вод 1 и стандартных образцов состава с аттестованным значением массовой доли воды для обеспечения метрологической

прослеживаемости при проведении анализа чистых неорганических веществ и материалов, фармацевтических препаратов, пищевых продуктов и твердого минерального топлива. Разработан, аттестован и внедрен комплекс референтных методов анализа, обладающих наивысшими показателями точности.

Выполнен значительный объем работы, имеющей большое методологическое, теоретическое и практическое значение для аналитического контроля материалов. на основе редких и благородных металлов.

Диссертационная работа представляет собой научное исследование, в котором поставлены и решены как теоретические задачи аналитической химии - создание методологии разработки и применения методов наивысшей точности определения воды в твёрдых веществах и материалах, создание новых способов пробоподготовки и выбор математического аппарата для оценки однородности подготовленного материала, так и практические: созданы методы анализа и стандартные образцы содержания водьы в чистых неорганических веществах и материалах, фармацевтических препаратах, пищевых продуктах и твердом минеральном топливе.

Диссертация Медведевских М.Ю. изложена на 280 страницах машинописного текста, содержит 81 таблицу, 37 рисунков и 3 приложения. Включает введение, обзор литературы по теме (глава 1), экспериментальную часть (главы 2-5), выводы, а также список авторских публикаций из 46 наименований и список цитируемой литературы из 281 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Описание работы по главам. Первая глава содержит постановку задачи: описание объектов и методов исследования, формулирует требования к референтным материалам, содержит краткую историческую информацию о развитии влагометрии в РФ. Во второй главе более подробно описаны объекты исследования: неорганические вещества высокой чистоты, фармацевтические

препараты, пищевые е продукты, топливо твердое минеральное, охарактеризованы и обоснованы использованные реактивы и оборудование. Третья глава описывает Методический подход к созданию референтных методов определения воды на основе выбранных методов от выбора метода пробоподготовки вплоть до разработки метода контроля точности, учитывающего специфику объекта. Четвертая глава содержит разработку референтных методов определения воды в конкретных веществах и материалах, а пятая - применение этих методов.

Характеризуя диссертацию Медведевских М.Ю. в целом, необходимо отметить, что это законченное исследование, характеризующееся логикой, завершенностью, преемственностью представленных данных.

Единая методология разработки и применения референтных методов определения воды в данной работе представлена следующими основными блоками:

- методический подход к созданию референтных j методов определения воды;

- разработка стандартных образцов с применением референтных методов определения воды в веществах и материалах при установлении их метрологических характеристик;

- разработка стандартизованных методик и применение референтных методов при оценке. их правильности;

-внедрение референтных методов и стандартных образцов при решении фундаментальных и прикладных задач количественного химического анализа, включающего определение воды.

К числу положений, составляющих научную и практическую новизну, относятся:

Выполнены систематический теоретический анализ и экспериментальная проработка подавляющего большинства существующих к настоящему времени методов определения влагосодержания и детектирования

воды в твердой и газообразной форме. На основании проделанной теоретической и экспериментальной работы предложен и испытан набор органических и неорганических референтных материалов.

В результате в работе решена важная народнохозяйственная задача: разработан и внедрен набор надежных референтных стандартных образцов для измерения влагосодержания в твердых образцах. Это один из критериев, о которым диссертация может быть признана докторской.

Вместе с тем, к диссертации имеется ряд замечаний по форме и существу представленных результата:

В работе имеются некоторые неудачные выражения, например: «В фармацевтических субстанциях массовая доля воды менее 1%, но и такое количество является опасной примесью». Что значит «опасной»? вода нетоксична! Скорее, можно говорить, что такое влагосодержание технологически значимо. Однако таких случаев немного и для докторской диссертации не буду это акцентировать. Мои основные замечания, скорее, относятся к концепции понятия «влагосодержания», которое можно было бы более полно проработать методологически. В частности, для процесса сушки можно было бы сформулировать количественный критерий окончания, например, остаточное равновесное давление паров воды в условиях окончания сушки, например, определенное методом инфракрасной акустической спектроскопии. Предположим, производится определение влагосодержания в гранулах одного из осушителей - цеолита 3 Ангстрема. Цеолит заполнен на 10% от своей максимальной емкости. До какой степени его обезвоживать, чтобы рассчитать его влагосодержание? По моему мнению, критерием может быть остаточное равновесное давление водных паров над образцом, величину которого следовало бы административно сформулировать (исходя, разумеется, из физико-химических реалий, которые могут быть различными для разных групп образцов). Другой пример: допустим, какой-то образец содержит воду, причем на 50% вода дейтерированная. Термогравиметрический метод и метод

титрования по Фишеру при имеющемся подходе дадут результаты, которые расходятся почти на 5%. Между тем, с точки зрения физической химии ситуация абсолютно нормальная, если на уровне понятий различать массовое и мольное влагосодержание, можно для их согласования предложить специальный изотопный коэффициент коррекции.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки работы. Приведенные в качестве замечаний примеры представляют собою лишь сложные частные случаи. Представленная на отзыв работа прошла успешную апробацию на многочисленных конференциях, результаты наивысшей точности разработанных методов определения воды подтверждены на международном уровне и внедрены в деятельность национального метрологического института в области влагометрии. Основные результаты диссертации в достаточной мере опубликованы и правильно отражены в автореферате.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.2. Аналитическая химия (отрасль науки – химические) по следующим направлениям исследований: методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.), методическое обеспечение химического анализа, метрологическое обеспечение химического анализа, теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии, анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения, анализ пищевых продуктов, анализ природных веществ, анализ лекарственных препаратов. Диссертационная работа по новизне, научной и практической значимости полностью отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (с изменениями и дополнениями) и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в

Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 29 марта 2024 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук, а ее автор, Медведевских Мария Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

14.11.2025

профессор, доктор химических наук,

Генеральный директор ООО «Эконикс-Эксперт»

Зайцев Николай Конкордиевич

119296, г. Москва, п. Ломоносовский проспект д.14 квартира 369

+ 7 (916) 803-2792

Телефон моб.: +74996002345

Подпись Зайцева Николая Конкордиевича заверяю:

Начальник отдела кадров ООО «Эконикс-Эксперт»

Гаврилова Нина Борисовна

Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе Медведевских Марии Юрьевны

на тему «Комплекс референтных методов определения воды в веществах и материалах», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия»

Фамилия Имя Отчество оппонента	Зайцев Николай Конкордиевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.02 - Аналитическая химия, 02.00.04 – Физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	доктор химических наук, химические науки
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Общество с ограниченной ответственностью «Эконикс-Эксперт»
Занимаемая должность	Генеральный директор
Почтовый индекс, адрес	108811, г. Москва, п. Московский, Киевское шоссе, 22-й км, домовл.4, строен.2 этаж 6, блок Г, офис 603
Телефон	+74996002345
Адрес электронной почты	nk_zaytsev@mail.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	**Список публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)** 1. Янькова Т.В., Мельников П.В., Александровская А.Ю., Зайцев Н.К. Усовершенствование лабораторных методов определения общего микробного числа с использованием хемилюминесцентных реакций в организованных молекулярных системах. Аналитика и контроль. **2020**. Т. 24. № 1. С. 40-47. 2. Антропов А.П., Зайцев Н.К., Рябков Е.Д., Яштулов Н.А., Мудракова П.Н. Химико-технологический подход к созданию нановорсистых (ультрадисперсных) каталитически активных материалов. Тонкие химические технологии. **2021**. Т. 16. № 2. С. 105-112. 3. Антропов А.П., Лебедева М.В., Рагуткин А.В., Зайцев Н.К., Яштулов Н.А. Энергоэффективность

	нанокомпозитных мембранно-электродных блоков генерации водорода. Вестник Технологического университета. **2021**. Т. 24. № 12. С. 73-78. 4. Мельников П.В., Холмухамедов Э.Л., Зайцев Н.К. Устройство для измерения концентрации растворенного кислорода в водных растворах и суспензиях биологических объектов с использованием оптико-волоконного кислородного сенсора. Патент на изобретение RU 2786374 C1, **20.12.2022**. Заявка № 2022109416 от 08.04.2022. 5. Антропов, АП; Зайцев, НК; Рябков, ЕД; Слепченко, ГБ; Яштулов, НА; Установка для производства нановорсистых (ультрадисперсных) каталитически активных материалов, Вестник технологического университета, **2021** Т.24, №4, С. 85-88, 6. Рябков Е.Д., Антропов, АП; Зайцев, НК Яштулов Н.А. Методы определения глубины наноотверстий в металлическом алюминии при его высоковольтном анодировании, Вестник Московского университета. Серия 2. Химия, **2021** Т.62, №6, С.503-509, 7. Антропов, АП; Зайцев, НК; Рябков, Е.Д; Яштулов, НА; Применение установки динамического фильтрования с модифицированным титановым фильтром для очистки электролита в высоковольтной гальванической системе. Chemical Bulletin **2021**, Т.4, №3, С.13-21, 8. Krapivko, Alena L; Ryabkov, Yegor D.; Drozdov, Fedor V; Yashtulov, Nikolay A.; Zaitsev, Nikolay K; Muzafarov, Aziz M. Chemical Structural Coherence Principle on Polymers for Better Adhesion. Polymers, **2022 V.**14,№14,pp.28-29 9. Martynov L.Yu., Sakharov K.A., Pavel'eva Ya.I., Zvereva A.S., Zaytsev N.K., Skopin A.Yu., Andreev S.V. Detection of benzalkonium chloride and polyhexamethylene guanidine hydrochloride using novel organic gel-based amperometric electrode and HILIC DAD // Microchemical Journal, 2022. Vol. 183. P. 1-9:107988 10. Martynov L.Yu., Sergeeva A.S., Sakharov K.A., Shkinev V.M., Yashtulov N.A., Zaytsev N.K. Voltammetric determination of phosphates using ion-selective electrode based on organotin ionophore // Microchemical Journal, 2023. Vol. 191. P. 1-9:108877 11. Poklonnov V.D., Martynov L.Yu., Astafiev A.A., Zaitsev N.K. Voltammetric studies of glutathione transfer across arrays of liquid–liquid microinterfaces for sensing applications. Amino Acids. 2022;54(6):911–22. 12. Martynov L.Yu., Sadova M.K., Sakharov K.A., Yashtulov N.A., Zaytsev N.K. Determination of indium by adsorptive stripping voltammetry at the bismuth film electrode using combined electrode system facilitating medium exchange. Talanta [Internet]. 2024;271:125680.

	13. Martynov L.Yu., Dymova A.V., Semyachkin I.A., Nikulin A.V., Sakharov K.A., Yashtulov N.A., et al. Electrochemical and microscopic study of a rotating disk Gold-Film electrode for voltammetric determination of arsenic (III). Microchem J. [Internet]. 2024;205:111177. 14. Martynov L.Y., Sharipova E.R., Sakharov K.A., Nikulin A.V., Yashtulov N.A., Zaytsev N.K. Determination of trace amounts of beryllium by adsorptive square-wave stripping voltammetry in the presence of Thorin I. J. Electroanal Chem [Internet]. 2025;978:118911.

Генеральный директор Общества с ограниченной ответственностью «Эконикс-Эксперт», профессор, доктор химических наук по специальностям 02.00.02 «Аналитическая химия» и 02.00.04 – Физическая химия

Зайцев Н.К.

10 октября 2025 года

Подпись заверяю: