ОТЗЫВ

официального оппонента Зиятдиновой Гузель Камилевны 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)

Содержание воды в различных объектах (твердых веществах и материалах различного назначения) является важным показателем качества сырья и готовой продукции в различных формах и агрегатных состояниях, который высоко востребован в экологии и промышленности. При этом важную роль играют точностные характеристики существующих методик определения воды в различных объектах и необходимость создания стандартных образцов для обеспечения надежных результатов определения массовой доли воды. Для решения этой проблемы необходима разработка комплекса высокоточных референтных методов, которые в настоящее время отсутствуют в практике лабораторий. Таким образом, диссертационная работа М.Ю. Медведевских, посвященная разработке методического подхода к созданию новых референтных методов определения воды 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 представляет научный и практический интерес и, **несомненно, является актуальной**.

Основные достижения диссертанта, которые **определяют научную новизну и теоретическую значимость работы**, заключаются в оригинальном методическом подходе к разработке референтных методов определения воды в широком круге веществ, материалов и объектов, который базируется на использовании априорной информации об объектах и методах анализа и результатах эксперимента по выявлению и оценке влияния всех потенциальных источников неопределенности. Автором создана модель оценки неопределенности результата определения воды в твердых веществах и материалах с учетом факторов, обусловленных влиянием свойств и состава анализируемого вещества (объекта), методических факторов и факторов, связанных с используемым оборудованием. Интерес представляют научно-методические подходы для подготовки однородного влажного материала.

На основе проведенных исследований предложены референтные методы определения воды в чистых веществах, фармацевтических субстанциях, пищевых продуктах и твердом минеральном топливе в диапазоне значений массовой доли воды от 0.02 до 85 %, а также созданы и охарактеризованы стандартные образцы содержания воды в чистых веществах, фармацевтических субстанциях и пищевых продуктах сублимационной сушки.

Практическая значимость диссертационного исследования не вызывает сомнений и подтверждается внесением предложенных референтных методов определения воды, обладающих наивысшими показателями точности в Российской Федерации и соответствующих достигнутым в ведущих зарубежных странах, в состав Государственного первичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173, использованием этих методов при установлении метрологических характеристик вновь разрабатываемых стандартизованных методов (ГОСТ 8.649-2015, ГОСТ Р 8.894-2015, ГОСТ Р 70211-2022) и при корректировке параметров анализа ранее действующих (ГОСТ 11014-2001), а также созданием ряда стандартных образцов состава высокочистых веществ и пищевых продуктов сублимационной сушки. К достижениям автора можно отнести успешное внедрение предложенных референтных методов и стандартных образцов в практику различных метрологических и научно-исследовательских институтов.

Структура диссертации. Диссертация изложена на 259 страницах компьютерной верстки и приложениях на 21 странице. Работа имеет традиционное строение, включает введение, пять глав, выводы, благодарности, авторские публикации и список использованных источников. Она содержит 81 таблицу, 37 рисунков и библиографический список, насчитывающий 281 наименование.

Во *введении* раскрыта актуальность темы диссертации и степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту. Представлены сведения о степени достоверности полученных результатов и соответствии работы паспорту научной специальности, личный вклад автора, данные по апробации работы и публикациях, кратко описаны структура и объем диссертации.

В *первой главе* (литературном обзоре) подробно рассмотрена вода как показатель качества веществ и материалов, среди которых представлены неорганические вещества и материалы, фармацевтическая и пищевая продукция. Уделено внимание проблемам анализа воды как аналита в различных объектах как с терминологический, так и с аналитической точек зрения с акцентом на современное состояние влагометрии и особенностям пробоподготовки образцов к анализу. В отдельном подразделе рассмотрены особенности создания и применения референтных методов и методик анализа. В заключении первой главы представлены основные достижения, нерешенные проблемы и потенциальные пути их решения применительно к высоточному определению воды в различных образцах.

Во *второй главе* описаны реактивы и объекты исследования, использованное оборудование и методы исследования.

В главах 3–5 представлены полученные результаты и их обсуждение. Глава 3 посвящена разработке методического подхода к созданию референтных методов определения воды на основе абсолютных методов анализа (кулонометрическое титрование по К. Фишеру и термогравиметрия). Подход базируется на двух составляющих – обобщении и систематизации информации об объекте исследования и последующем блоке экспериментальных исследований, включающем выбор способа и проверку качества пробоподготовки образца, оценку пригодности выбранных методов, выбор и оптимизацию условий проведения измерений и разработку референсных методик с последующей оценкой их метрологических характеристик и проверкой пригодности. В результате автору удалось предложить новый методический подход к разработке референсных методик определения воды в различных веществах и материалах, обеспечивающий 3–5 кратное повышение точности по сравнению с рутинными методиками. На примере сложных по составу природных материалов, склонных к перераспределению воды по объему подготовленной пробы и к процессам сорбции/десорбции с окружающим воздухом, предложен новый способ возможного повышения однородности высокочистых веществ путем выбора фракционного состава, сочетающий пробоподготовку и пробоотбор. Даны рекомендации по разработке референсных методик в рамках выбранных методов анализа для обеспечения высокой точности определения воды. Предложенная обобщенная модель оценки неопределенности результата определения воды в твердых веществах и материалах выбранными методами

позволяет учесть вклад неоднородности вещества, составляющих, обусловленных методическими факторами и характеризующих технические возможности применяемого оборудования.

Глава 4 посвящена разработке референтных методов определения воды в веществах и материалах с помощью предложенного в главе 3 алгоритма. Экспериментальные данные систематизированы по типам образцов, среди которых рассмотрены чистые вещества (кристаллогидраты высокочистых солей лантаноидов, фармацевтические субстанции (моногидрат лактозы, левобупивакаиа гидрохлорид моногидрат, азитромицина дигидрат)), твердое минеральное топливо, мясные продукты сублимационной сушки, модельные пористые вещества (молекулярное сито типа 3А). Полученные результаты свидетельствуют о широкой области применения предложенного методического подхода. Подтверждение точности разработанных методов на наивысшем метрологическом уровне и их применимость в качестве референтных доказана путем сличения с аналогичными методиками национальных метрологических институтов и научно-исследовательских институтов иностранных государств. Кроме того, автором предложены различные способы контроля точности разработанных референтных методов при отсутствии возможности проведения сличений.

В *пятой главе* представлены результаты применения разработанных референсных методов определения воды для решения фундаментальных и прикладных задач количественного химического анализа, в частности, при установлении метрологических характеристик стандартных образцов и стандартизованных методик. Отдельное внимание уделено разработке модельных стандартных образцов на основе кристаллогидратов и пористых структур. Созданы стандартные образцы высокочистых веществ – кристаллогидратов в диапазоне значений массовой доли воды от 5 до 15 % с абсолютной расширенной неопределенностью аттестованного значения от 0.05 до 0.2 %, а также стандартные образцы пищевых продуктов сублимационной сушки в диапазоне значений массовой доли воды от 0.2 до 10 с абсолютной расширенной неопределенностью аттестованного значения от 0.08 до 0.2 %. Кроме того, разработаны и стандартизированы экспрессные методики определения воды в бурых и каменных углях, антрацитах в диапазоне измерений массовой доли воды от 1 до 50 %, а также молоке и молочных продуктах в диапазоне 0.5–85.0 % с применением термогравиметрических инфракрасных влагомеров. На основе проведенных

исследований внедрены в практику соответствующие ГСО, которые широко применяются в лабораториях предприятий и организаций, в том числе при обеспечении метрологической прослеживаемости.

В конце каждой главы представлены основные выводы, что облегчает восприятие материала и органично связывает главы между собой.

Выводы полностью отражают основные результаты, полученные автором.

Степень достоверности и обоснованности научных положений и выводов, изложенных в диссертации, определяется большим объемом экспериментального материала, полученного с применением современных методов исследования на сертифицированном оборудовании. Полученные метрологические характеристики и результаты сличения наивысшего уровня (сличения с участием национальных метрологических институтов и ведущих научно-исследовательских институтов Великобритании, Эстонии, Дании, Турции, Румынии и Италии) свидетельствуют о достоверности представленных в диссертации результатов. Кроме того, следует отметить что полученные в работе данные лежат в основе ряда национальных стандартов (ГОСТ), включены в документацию государственного первичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173, утверждены и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в виде ГСО, серийно выпускаются и используются в практике промышленных предприятий.

Полученные результаты опубликованы в 36 работ, в том числе 25 статьях в рецензируемых научных изданиях, 10 тезисах докладов и 1 свидетельстве о регистрации программы для ЭВМ.

Вышеотмеченное позволяет заключить, что полученные М.Ю. Медведевских **результаты являются достоверными**, а сделанные **выводы обоснованными**.

По диссертационной работе возникли некоторые вопросы и замечания.

1. В литературном обзоре, на мой взгляд, желательно было бы уделить внимание аналитическим характеристикам различных методов определения воды и провести их сопоставление. В настоящем виде, этот раздел носит достаточно описательный характер.
2. С. 61 диссертации, что подразумевается под «определением на основе закона Фарадея количества выделенных молекул воды». Согласно закону Фарадея,

рассчитывается либо масса электропревращенного вещества, либо его массовая доля.

3. С. 63, растворы Hydranal-Coulomat AG-Oven и Hydranal-Coulomat CG являются анолитом и католитом соответственно, то есть растворами для анодного и катодного пространств электрохимической ячейки, а не аналитом и катализатором.
4. С. 72, уравнение 3.5, дисперсии в уравнении и в расшифровке к нему содержат разные индексы и, судя по контексту, верные данные представлены в уравнении, а не в объяснении.
5. Подрисуночные подписи (например, рис. 3.1, 4.1, 4.4, 4.5, 4.16) недостаточны, чтобы понять содержимое рисунков без обращения к тексту.
6. С. 87, таблица 3.4, по-видимому, для традиционного метода кулонометрического титрования по Карлу Фишеру в описании источников неопределенности закралась ошибка, поскольку в этом случае нагрев образца не предполагается.
7. С. 103-104, насколько корректно проводить расчеты на двух параллельных измерениях (табл. 4.6 и 4.8)? Почему в табл. 4.6 массовая доля воды представлена с точностью 6 значащих цифр, а в таблице 4.7 это же значение, но уже с точностью 5 значащих цифр? Аналогичная ситуация с данными в таблицах 4.11 и 4.13.
8. Для всех рисунков с ТГА/ДСК кривыми отсутствует информация о скорости нагрева? Как будет проявляться влияние скорости нагрева образца на получаемые результаты?
9. С. 141, рис. 4.16, какие данные представлены в части «в», и почему наблюдаются переход к отрицательным значениям с увеличением числа экспериментов? Кроме того, из текста диссертации на С. 140 непонятно на какой раздел 3 ссылается автор при упоминании рис. 4.16.
10. В работе встречаются неудачные фразы (С. 68, химической реакции взаимодействия с водой, С. 80, общее среднее значение результатов, С. 90, использование химических реактивов высокой квалификации, аналогичных по составу объектам методики, С. 91, призванных для повышения точности и т. д.), рассогласованные предложения и технические огрехи в формулах (С. 72, 84), а также отдельные грамматические ошибки и опечатки.

Отмеченные замечания не снижают общую положительную оценку работы. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.2. Аналитическая химия (отрасль науки – химические) в пунктах: 2. Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); 4. Методическое обеспечение химического анализа; 6. Метрологическое обеспечение химического анализа; 7. Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии; 9. Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения; 13. Анализ пищевых продуктов; 14. Анализ природных веществ; 15. Анализ лекарственных препаратов.

Диссертационная работа по новизне, научной и практической значимости полностью отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями) и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых 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 ученой 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:
Зиятдинова Гузель Камилевна

21.11.2025

профессор, доктор химических наук (02.00.02 – Аналитическая химия), заведующий кафедрой аналитической химии, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ)
Адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18
Тел. 8(843)233-74-91, 233-77-36
E-mail: Guzel.Ziyatdinova@kpfu.ru

ПОДПИСЬ
заверяю
Документовед

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	Зиятдинова Гузель Камилевна
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.02 – Аналитическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук, химические науки
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Занимаемая должность	Заведующий кафедрой аналитической химии
Почтовый индекс, адрес	420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18
Телефон	8(843)233-74-91, 8(843)233-77-36
Адрес электронной почты	Guzel.Ziyatdinova@kpfu.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ФЛАВАНОНОВ Якупова Э.Н., Зиятдинова Г.К. Журнал аналитической химии. 2023. Т. 78. № 4. С. 291-316. КОМПЛЕКСНАЯ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ПИВА Матвеева С.Ю., Зиятдинова Г.К. Журнал аналитической химии. 2023. Т. 78. № 6. С. 559-567. ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE ANTIOXIDANT PROPERTIES OF MEDICINAL PLANTS AND PRODUCTS: A REVIEW Ziyatdinova G., Kalmykova A. Molecules. 2023. T. 28. № 5. C. 2308. RECENT ADVANCES IN ELECTROCHEMICAL SENSORS FOR SULFUR-CONTAINING ANTIOXIDANTS Ziyatdinova G., Gimadutdinova L. Micromachines. 2023. T. 14. № 7. C. 1440. SENSITIVE VOLTAMMETRIC QUANTIFICATION OF CARMINIC ACID IN CANDIES USING SELENIUM DIOXIDE

	NANOPARTICLES BASED ELECTRODE Kavieva L., Ziyatdinova G. Food Chemistry. 2022. Т. 386. С. 132851. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАРТРАЗИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ И ЦЕТИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЙ БРОМИДОМ Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Журнал аналитической химии. 2022. Т. 77. № 6. С. 514-521. CONSTANT–CURRENT COULOMETRY WITH ELECTROGENERATED TITRANTS AS A NOVEL TOOL FOR THE ESSENTIAL OILS SCREENING USING TOTAL ANTIOXIDANT PARAMETERS Ziyatdinova G., Kalmykova A., Kupriyanova O. Antioxidants. 2022. Т. 11. № 9. С. 1749. ANALYTICAL CAPABILITIES OF COULOMETRIC SENSOR SYSTEMS IN THE ANTIOXIDANTS ANALYSIS Ziyatdinova G., Budnikov H. Chemosensors. 2021. Т. 9. № 5.

Заведующий кафедрой аналитической химии

профессор, доктор химических наук, 02.00.02 – Аналитическая химия

Зиятдинова Г.К.

«09» октября 2025 г.