Утверждаю

Проректор по науке ФГАОУ ВО

«Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Германенко А. В.

«25» _ноября_ 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» на диссертационную работу 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)

Появление новых требований к чистоте веществ, рост числа задач, связанных с определением воды как мешающего компонента, исследования и разработка веществ с особыми свойствами, появление универсальных анализаторов состава, привело к необходимости развития новых подходов к аналитическим методам определения воды и их метрологическому обеспечению. Это справедливо для веществ высокой чистоты и химических реактивов, лекарственных препаратов и фармацевтических субстанций, сырья и продукции горной химии, твердого минерального топлива, пищевых продуктов, функциональных материалов.

В связи с этим, диссертационная работа Медведевских М.Ю., посвященная разработке методического подхода к созданию новых референтных методов определения воды и их применению при решении задач современной влагометрии: установлении метрологических характеристик стандартных образцов и рутинных методик анализа, установлении массовой

доли основного вещества и, в целом, обеспечении метрологической прослеживаемости твердых веществ и материалов, является, несомненно, актуальной.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 36 работах, в том числе 25 статей – в рецензируемых научных изданиях, соответствующих требованиям Положения о присуждении ученых степеней в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, доложены на многочисленных на всероссийских и международных конференциях.

Диссертационная работа Медведевских М.Ю. построена традиционно и включает введение, обзор литературы по теме (глава 1), экспериментальной части (главы 2-5), вывод, списка авторских публикаций (46 наименований) и списка цитируемой литературы (281 наименование). Изложена на 280 страницах машинописного текста, содержит 81 таблицу, 37 рисунков и 3 приложения.

Раздел **Введение** по структуре соответствует основным позициям автореферата в части актуальности, формулировки цели, задач, научной новизны, теоретической и практической значимости, положений, выносимых на защиту, сведений об апробации диссертационной работы и публикациях. Сформулированы степень достоверности и личный вклад автора.

В первой главе – обзоре литературы показано, что содержание воды является важнейшим показателем качества веществ и материалов. Обобщена основная информация о влагометрии: термины и определения, способы пробоподготовки и методы анализа, описаны современные экспрессные влагомеры и универсальные анализаторы состава.

Показана роль референтных методов в клинической диагностике. В завершении главы представлены выводы, в которых показана возможность применения идеологии референтных методов для задач влагометрии, как одной из областей количественного химического анализа.

Вторая глава содержит информацию об объектах исследования, применяемом оборудовании, реактивов и материалов. Рассматриваются особенности объектов исследования: чистых неорганических веществ и материалов, фармацевтических препаратов, пищевых продуктов и твердого минерального топлива. Содержит описание использованных методов и оборудования со ссылками на авторские публикации. Работа выполнена в Федеральном унитарном государственном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» и реализована в рамках работ по созданию, хранению и применению государственного первичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173.

Третья глава представляет собой теоретическую часть – описывающую предложенный в работе методический подход к созданию референтных методов, включающий

– обобщение имеющейся априорной информации об анализируемом веществе и применяемых методах анализа;

– планирование экспериментальных исследований и математический аппарат для их обработки при проверке качества пробоподготовки, при выборе метода и оптимизации параметров анализа, при учете влияющих факторов;

– оценку неопределенности результатов определения воды, полученных по разработанным методам;

– способы подтверждения и контроля достигнутой точности.

Четвертая глава посвящена разработке референтных методов определения воды в соответствии с предложенной методологией. Представлены экспериментальные данные по разработке референтных методов определения воды: в кристалогидратах солей лантаноидов, фармацевтических субстанциях, и, в частности, в моногидрате лактозы, мясных продуктах сублимационной сушки и твердом минеральном топливе и цеолитах, в целом, диапазон значений массовой доли воды в разработанных

методах от 0,02 % до 85 %. Точность разработанных методов подтверждена сличениями с рядом национальных метрологических или научно-исследовательских профильных институтов иностранных государств.

Показаны способы возможного повышения однородности высокочистых веществ путем выбора фракционного состава. Для ряда природных, сложных по составу материалов, предложен новый способ, сочетающий пробоподготовку и пробоотбор, и соответствующий математический аппарат для учета их однородности, возможных процессов перераспределения воды, сорбции (десорбции).

Представлена обобщенная математическая модель оценки неопределенности результата определения воды в твердых веществах и материалах выбранными методами, включающая учет неоднородности вещества, составляющих из уравнения связи, составляющих, обусловленных методическими факторами и составляющих, характеризующих технические возможности применяемого оборудования.

Пятая глава содержит результаты экспериментальных исследований, полученных при установлении метрологических характеристик стандартных образцов в чистых веществах в диапазоне значений массовой доли воды от 5 % до 15 %, а также стандартных образцов пищевых продуктов сублимационной сушки в диапазоне значений массовой доли воды от 0,2 % до 10 %; стандартизованных экспрессных методик определения воды в углях бурах, каменных и антрацитах в диапазонах измерений массовой доли воды от 1 % до 50 %, а также молоке и молочных продуктах в диапазонах измерений массовой доли воды от 0,5 % до 85,0 % с применением термогравиметрических инфракрасных влагомеров.

Показаны перспективные работы, связанные с созданием модельных стандартных образцов в широком диапазоне содержаний воды, для прикладных задач внедрения экспрессных влагомеров и универсальных анализаторов, представлена математическая модель влажного вещества для

теоретических исследований влажных веществ, процессов их увлажнения и обезвоживания.

Таким образом, в диссертационной работе Медведевских М.Ю. предложен методический подход к разработке референтных методов определения воды в чистых неорганических веществах и материалах, фармацевтических препаратах, пищевых продуктах и твердом минеральном топливе, основанный на использовании априорной информации об объектах и методах анализа, в сочетании с экспериментальными исследованиями, направленными на выявление, оценку вклада, поиск путей снижения или устранения влияния всех потенциальных источников неопределенности, а также за счет эффективного использования преимуществ (чувствительности и селективности) применяемых методов и их сочетаний. Представлена модель оценки неопределённости результата определения воды в твердых веществах и материалах с учетом факторов, обусловленных влиянием свойств и состава анализируемого вещества, методических факторов и факторов, связанных с применяемым оборудованием. Показаны результаты разработки референтных методов определения воды в чистых веществах, фармацевтических субстанциях, пищевых продуктах и твердом минеральном топливе и их применения. Созданы и охарактеризованы стандартные образцы содержания воды в чистых веществах, фармацевтических субстанциях и пищевых продуктах сублимационной сушки. Все это составляет **научную новизну** диссертационной работы.

Диссертационная работа Медведевских Марии Юрьевны носит фундаментальный характер и посвящена методологии разработки и применения референтных методов определения воды при решении **практических задач** аналитической химии и метрологии, как одного из разделов аналитической химии: обеспечение прослеживаемости, повышении точности и достоверности при контроле содержания воды в твердых веществах и материалах.

Созданные референтные методы определения воды и математический аппарат для оценки их характеристик введены в состав Государственного первичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173 в виде методик воспроизведения единиц массовой дли воды, а также методик оценки неопределенности. Разработанные методики определения воды с применением экспрессных влагомеров – стандартизованы, разработанные стандартные образцы утверждены в качестве государственных стандартных образцов и присвоением номеров ГСО, серийно выпускаются в национальном метрологическом институте и внедрены в лабораторную и метрологическую практику Российской Федерации.

Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе. Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Точность разработанных референтных методов доказана международными сличениями, полученные результаты широко внедрены. Общие выводы по работе полностью соответствуют содержанию диссертации, базируются на большом количестве экспериментальных данных, не противоречат научно-технической литературе и современным публикациям.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения: работа выполнена на высшем метрологическом уровне – в сфере первичных эталонов единиц величин, а также основана на сочетании знаний о теплофизических свойствах, химическом составе анализируемых веществ и материалов, о химических методах, их преимуществах и ограничениях, в сочетании с хемометрикой и методами математической статистики.

Автореферат диссертации и публикации автора в полной мере отражают содержание диссертации.

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

1. Для реализации референтных методов (РМ) в области влагометрии были выбраны хорошо известные «классические» методы, относящиеся к первичным. Не будет ли более терминологически правильным называть РМ референтными методиками.

2. Получены ли акты внедрения и патенты по результатам проделанной работы.

3. Международные сличения созданных автором РМ определения воды проводились на базе реально выполненного эксперимента или опубликованных в открытой печати данных.

4. Для определения воды в кристаллогидратах высокой степени чистоты были выбраны соли лантаноидов при их, мягко говоря, невысокой степени распространенности. Чем был обусловлен такой выбор?

5. По какой причине в качестве органического растворителя кристаллогидратов солей лантаноидов в реактиве Карла Фишера был выбран именно формамид. Почему не исследовали возможность использования для этой цели, например, широко доступного диметилформамида.

6. На чем основано допущение, что не растворившаяся в органических растворителях часть кристаллогидратов солей лантаноидов представляет собой безводную соль.

7. Как определяли гранулометрический состав сыпучих продуктов, кроме описанного ситового метода, пригодного только для порошков со сферической формой. Использовались ли для этой цели менее трудоемкие и более экспрессные методы?

8. В каких случаях принципиально важно определение воды в материале каждой из фракций исследуемого объекта?

9. Разработка РМ определения воды в левобупивакаине гидрохлоридемоногидрате была основана на предположении, что левобупивакаин имеет теплофизические свойства, аналогичные бупивакаину. По какой причине указанные свойства определяемого вещества не были изучены.

10. Начало деструкции моногидрата лактозы ≈ 70 °С. При этом анализ на содержание воды в этом соединении методом воздушно-тепловой сушки проводили при температуре 150 °С, выбранной по данным ТГА-МС, что требует пояснений.

Указанные замечания не меняют общей положительной оценки выполненной работы и никоим образом не снижают значимости представленного исследования и не ставят под сомнение достигнутые научные результаты. Приведенные замечания обращают внимание на упущенные моменты в обсуждении результатов и оформлении диссертации.

Таким образом, диссертационная работа 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. По новизне, научной и практической значимости диссертационная работа 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.

Отзыв подготовил:

Заведующая кафедрой аналитической химии

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,

доктор химических наук (02.00.02 – Аналитическая химия),

профессор Алиса Николаевна Козицина

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры аналитической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» от 07 ноября 2025 г, протокол № 9

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Почтовый адрес: 620062, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
Интернет адрес: https://urfu.ru/
Тел. +7 (343) 375-44-44
E-mail: alisa-kozitsina@yandex.ru

Подпись заведующего кафедрой аналитической химии Химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», д.х.н. Козициной Алисы Николаевны заверяю.

Ученый секретарь Ученого совета УрФУ

Главный специалист
Ученого совета УрФУ
Кудряшова Н.Н.

Сведения о ведущей организации

по диссертационной работе Медведевских Марии Юрьевны
на тему «Комплекс референтных методов определения воды в веществах и материалах» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. – Аналитическая химия (Химические науки).

Полное наименование организации в соответствии с Уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Сокращенное наименование организации в соответствии с Уставом	УрФУ
Полное наименование структурного подразделения, факультета, кафедры	Химико-технологический факультет, кафедра аналитической химии
Почтовый индекс, адрес организации	Главный учебный корпус УрФУ: 620062, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
Веб-сайт	https://urfu.ru
Телефон	Контакт-центр: 8-800-100-50-44 Телефон в Екатеринбурге: +7 (343) 375-44-44
Адрес электронной почты	contact@urfu.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, составляющего отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Voltammetric Determination of Chloramphenicol Based on Glassy Carbon Electrode Modified With 3,6-Diethynyl-9H-Carbazole Electrodeposited Functional Layer / T. S. Svalova, D. I. Antipina, A. A. Saigushkina, N.N. Malysheva, T.D. Moseev, Y.A. Kvashnin, D.A. Gazizov, Y.I. Kuzin, E.V. Verbitskiy, M.V. Varaksin, O.N. Chupakhin, G.A. Evtugyn, A.N. Kozitsina. – DOI 10.1002/elan.12055. – Text : unmediated // Electroanalysis. – 2025. – Vol. 37. – № 5. – P. e12055. 2. Neutral Red as a Redox Probe for Comparative Evaluation of Electrochemical Performance of Bismuth Modified Electrodes / N. Malakhova, A. B. Kifle, A. Ivoilova, N. Leonova, A. Kozitsina. – DOI 10.1080/00032719.2024.2314744. – Text : unmediated // Analytical Letters. – 2025. – Vol. 58. – № 1. – P. 61-78. 3. Rapid voltammetric determination of hemagglutinin in saliva using magnetic nanoparticles modified with triazolotriazine in a portable cell design / Y. Sabitova, T. Svalova, M. Medvedeva, N. Malysheva, V. Rusinov, A. Matern, A. Kozitsina. – DOI 10.15826/chimtech.2025.12.1.06. – Text : unmediated // Chimica Techno Acta. – 2024. – Vol. 12. – № 1. – P. 12106, 8289.

	4. Voltammetric determination of hemagglutinin using triazolotriazine derivatives as agents for the biomolecule recognition / T. S. Svalova, M. V. Medvedeva, A. V. Mazur, R.A. Drokin, I.I. Butorin, A.N. Tsmokalyuk, N.N. Malysheva, V.L. Rusinov, A.N. Kozitsina. – DOI 10.1016/j.electacta.2024.143954. – Text : unmediated // Electrochimica Acta. – 2024. – Vol. 481. – P. 143954. 5. Bismuth-coated screen-printed carbon electrodes for quantitative voltammetric determination of formaldehyde in urotropin / A. B. Kifle, N. A. Malakhova, P. N. Mozharovskaia, S.Yu. Saraeva, A.N. Kozitsina. – DOI 10.15826/chimtech.2024.11.4.04. – Text : unmediated // Chimica Techno Acta. – 2024. – Vol. 11. – № 4. – P. 202411404, 8106. 6. Evaluation of electrochemical performance of antimony modified screen-printed carbon electrodes / A. B. Kifle, N. Malakhova, A. Ivoilova, N. Leonova, S. Saraeva, A. Kozitsina. – DOI 10.15826/chimtech.2024.11.2.04. – Text : unmediated // Chimica Techno Acta. – 2024. – Vol. 11. – № 2. – P. 202411204, 7544. 7. Вольтамперометрическое определение антител к вирусу кори с использованием стеклоуглеродного электрода, модифицированного 2-пропаргилтио-6-нитро-7-гидрокси-4н-1,2,4-триазоло-4,7-дигидро[5,1-c]-1,2,4-триазином / М. В. Медведева, А. В. Мазур, Т. С. Свалова, И.А. Балин, В.Л. Русинова, А.И. Матерн, А.Н. Козицина. – DOI 10.31857/S0044450224010056. – Текст : непосредственный // Журнал аналитической химии. – 2024. – Т. 79. – № 1. – С. 41-49. 8. Вольтамперометрическое определение потенциального противовирусного лекарственного средства натриевой соли 3-нитро-4-гидрокси-7-метилтио-4h-[1,2,4]триазоло[5,1-c][1,2,4]триазинид моногидрата / П.Н. Можаровская, А.В. Ивойлова, Н.А. Малахова, Р.А. Дрокин, И.А. Балин, А.Н. Козицина, А.В. Иванова, В.Л. Русинов. – DOI 10.31857/S0044450224060103. – Текст : непосредственный // Журнал аналитической химии. – 2024. – Т. 79. – № 6. – С. 631-638. 9. Novel electrochemical immunosensing platform based on magnetite-antibody conjugate as a direct signal label: design and application for *Salmonella typhimurium* antigen determination / T. S. Svalova, N. N. Malysheva, R. A. Zaidullina, M.V. Medvedeva, A.V. Mazur, I.V. Morshchinin, A.N. Kozitsina. – DOI 10.1080/00032719.2023.2180015. – Text : unmediated // Analytical Letters. – 2023. – Vol. 56. – № 16. – P. 2572-2585. 10. Electrochemical creatinine determination with metal-organic framework catalyst based on copper and acetylenedicarboxylic acid / A. V. Okhokhonin, A. A. Ibatullina, Y. V. Izmozherova, M.I. Stepanova, A.I. Matern, A.N. Kozitsina. – DOI 10.15826/chimtech.2023.10.2.01. – Текст : непосредственный //

	Chimica Techno Acta. – 2023. – Т. 10. – № 2. – С. 202310201, 6378. 11. Electrochemical Reduction of 2-Substituted Quinoxalines in Aprotic Medium and in Conditions of Protonation / A. Tsmokalyuk, P. Mozharovskaia, E. Belina, I. Balin, E. Nosova, A. Matern, A. Kozitsina. – DOI 10.22034/abec.2023.703900. – Text : unmediated // Analytical and Bioanalytical Electrochemistry. – 2023. – Vol. 15. – № 3. 12. A new electrocatalytic system based on copper (II) chloride and magnetic molecularly imprinted polymer nanoparticles in 3D printed microfluidic flow cell for enzymeless and Low-Potential cholesterol detection / A. V. Okhokhonin, M. I. Stepanova, T. S. Svalova, A. N. Kozitsina. – DOI 10.1016/j.jelechem.2022.116853. – Text : unmediated // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2022. – Vol. 924. – P. 116853. 13. Bismuth-coated screen-printed electrodes for the simple voltammetric determination of formaldehyde / N. Malakhova, P. Mozharovskaia, A. B. Kifle, A. Kozitsina. – DOI 10.1039/D2AY00876A. – Text : unmediated // Analytical Methods. – 2022. – Vol. 14. – № 35. – P. 3423-3433. 14. Svalova, T. S. A "Clickable" Electrodeposited Polymer Films Based on 3-Ethynylthiophene for the Covalent Immobilization of Proteins. Application to a Label-free Electrochemical Immunosensor for Escherichia Coli and Staphylococcus Aureus Determination / T. S. Svalova, M. V. Medvedeva, A. N. Kozitsina. – DOI 10.1002/elan.202100320. – Text : unmediated // Electroanalysis. – 2021. – Vol. 33. – № 12. – P. 2469-2475. 15. Enzymeless Electrochemical Glucose Sensor Based on Carboxylated Multiwalled Carbon Nanotubes Decorated with Nickel (II) Electrocatalyst and Self-assembled Molecularly Imprinted Polyethylenimine / A. Okhokhonin, V. Stepanova, N. Malysheva, A. Matern, A. Kozitsina. – DOI 10.1002/elan.202060177. – Text : unmediated // Electroanalysis. – 2021. – Vol. 33. – № 1. – P. 111-119.

Проректор по науке,

Доктор физико-математических наук _____ А.В. Германенко

М.П.