

«УТВЕРЖДАЮ»



Проректор по научной работе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского», доктор физико-математических наук, профессор

Белим С.В.

19 февраля 2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Крашенининой Марии Павловны на тему «Разработка государственного вторичного эталона и стандартных образцов для повышения достоверности контроля азота в пищевых продуктах и активного хлора в питьевой воде», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.11.15 - метрология и метрологическое обеспечение

Соответствие выбранной научной специальности

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 05.11.15 — метрология и метрологическое обеспечение, в частности пункту 4 «Совершенствование системы обеспечения единства измерений» и пункту 5 «Разработка и внедрение новых государственных эталонов единиц физических величин, позволяющих существенно повысить единство и точность измерений». Основное внимание уделено разработке вторичного эталона и стандартных образцов для метрологического обеспечения титриметрического анализа, в частности для измерения массовой доли азота в некоторых пищевых продуктах и массовой концентрации активного хлора в воде. Следовательно, тематика диссертации имеет отношение и к научной специальности 02.00.02 - Аналитическая химия (пункт 6 ее паспорта - «Метрологическое обеспечение химического анализа»). Это требует рассмотрения результатов диссертационного исследования не только метрологами, но и химиками-аналитиками, что было учтено при подготовке настоящей рецензии.

Результаты исследования опубликованы в виде пяти статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Профиль журналов соответствует научной специальности «Метрология». Одна из статей опубликована в международном журнале ACQUAL и проиндексирована в базах данных Scopus и Web of Science. Содержание диссертации представлено в докладах на всероссийских и международных научных конференциях, опубликовано 8 тезисов. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Актуальность и общее направление исследований

Известно, что на стыке метрологии и аналитической химии имеется немало нерешенных научных проблем. Одна из них имеет фундаментальный характер, это изучение источников неопределенности при измерении количества вещества и поиск способов уменьшения этой неопределенности. Другая, не менее важная проблема имеет более прикладной характер. Речь идет о разработке эталонов и стандартных образцов (СО) для метрологического обеспечения химического анализа. Предметом исследований диссертанта стали именно эти проблемы, применительно к некоторой группе объектов. Для определения азота в пищевых продуктах и активного хлора в воде диссертант использует один и тот же химико-аналитический метод - титриметрию. В обоих случаях применяется один и тот же вторичный эталон - измерительная установка ГВЭТ 176-1-2010, метрологические характеристики которой установлены диссертантом. Эти обстоятельства объединяют разные направления данного исследования.

Хотя титриметрия - давно известный и широко применяемый метод химического анализа, изучение его метрологических аспектов начато сравнительно недавно и далеко не завершено. Исследования проводятся преимущественно за рубежом (Wampfler B., Rosslein M. и др.). В России систематические исследования в этой области ранее не проводились. Метрологическое обеспечение для титриметрического определения азота в пищевых продуктах является неполным. Так, в действующем ГОСТ 26889-86 «Продукты пищевые и вкусовые. Общие указания по определению содержания азота методом Кьельдаля» не указаны ни нормативы, ни источники погрешностей. Для определения хлора в питьевой воде метрологическое обеспечение разрабатывалось, но оно устарело и не обеспечивает прослеживаемость и необходимую точность измерений, особенно при использовании автоматических анализаторов. Таким образом, тематика рецензируемой диссертации актуальна не только в фундаментальном, но и в прикладном отношении.

Отметим, что с 2009 г российские научные институты метрологического профиля координируют свою деятельность по обеспечению единства измерений в области химического анализа. Результатом стал ГОСТ 8.735.0-2011, регламентирующий поверочную схему для соответствующих средств и методов измерений, а также набор первичных эталонов. Примером является разработанный в УНИИМ эталон ГЭТ 176-2013. Вторичный эталон ГВЭТ 176-1-2010, с которым работал диссертант, восходит к ГЭТ 176-2013. Таким образом, исследования диссертанта - часть комплексной научной программы, объединяющей усилия российских метрологов по решению важной научно-технической задачи.

Характеристика содержания диссертационной работы

Диссертация М.П. Крашенининой состоит из введения, четырех глав и заключения (выводов). Работа занимает 141 страницу, содержит 49 таблиц и 41 рисунок, а также 4 приложения. Список литературы включает 125 источников. Диссертация и автореферат довольно хорошо оформлены и логично структурированы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и задачи, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость, сформулированы положения, вынесенные на защиту.

В первой главе проанализированы литературные данные, связанные с оценкой неопределенности титриметрических измерений. Цитируемые источники имеют прямое отношение к теме диссертационного исследования и опубликованы преимущественно в последние 15 лет. Показано, что бюджет неопределенности методик титриметрического анализа недостаточно изучен, учитываются далеко не все источники. Диссертант рассмотрел и систематизировал способы определения массовой доли азота в пищевых продуктах и массовой концентрации активного хлора в питьевой воде. Для решения первой задачи диссертант выбрал метод Кьельдаля (с титриметрическим окончанием). Для решения второй задачи выбран метод йодометрического титрования, что вполне логично. Анализ литературы позволил диссертанту определить задачи исследования (с. 23).

Вторая глава посвящена оценке измерительных возможностей вторичного эталона ГВЭТ 176-1-2010 (высокоточной измерительной установки для титриметрического определения компонентов твердых и жидких веществ и материалов). Основным достижением является не создание установки (она собрана из известных, серийно выпускаемых приборов), а оценка неопределенности результатов, получаемых с помощью новой установки. Рассмотрены источники неопределенности, обоснованы средства и способы измерений, применявшиеся для оценки метрологических характеристик вторичного эталона. Расчеты проведены в соответствии с рекомендациями международных организаций (руководство GUM, издание 2008 г.). Диссертант учел и ту составляющую общей неопределенности, для которой нет официальных рекомендаций, в частности, неопределенность конечной точки титрования. Эта часть диссертационной работы представляется хорошо продуманной и корректно выполненной.

Третья глава названа автором «Разработка методик воспроизведения». Далее уточняется, что речь идет о разработке *методик воспроизведения единиц массовой доли азота* в сухом молоке, а также о разработке других подобных методик. Диссертант брал за основу известные стандартизованные методики определения азота и хлора. Тем не менее оригинальность новых методик несомненна. В частности, при титровании аммиака, образующегося в ходе анализа сухого молока, автор измерял оптическую плотность смешанного индикатора с помощью фотоптрода, что привело к улучшению метрологических характеристик методики по сравнению с рН-метрическим контролем или визуальным к.т.т. Такой вариант титрования аммиака ранее не использовался.

Оценивая неопределенность результатов анализа, автор стремился учесть не только неопределенность исходных данных, но и составляющие, связанные с методическими факторами и возникающие на неизмерительных стадиях анализа. Это совершенно правильно! Как многократно подчеркивали ведущие химики-аналитики, измерение количества вещества является особым видом косвенных измерений. Специфической особенностью является невозможность оценки общей неопределенности путем суммирования стандартных неопределенностей исходных данных. Таким способом можно найти лишь нижний предел оцениваемой величины. Оценить же другие составляющие общей неопределенности, возникающие на неизмерительных стадиях анализа, очень трудно, официальных рекомендаций на этот счет нет. Чтобы решить указанную проблему, диссертант провел два многофакторных эксперимента. Это позволило получить адекватные математические модели (уравнения 3.6 и 3.7) и рассчитать с их помощью методические составляющие неопределенности. Показано, что общая неопределенность результатов определения азота преимущественно возникает не при измерении аналитического сигнала, а в ходе пробоподготовки. Это вполне соответствует литературным данным. Другие результаты многофакторных экспериментов оказались несколько неожиданными. Так, из моделей следует, что для снижения систематической погрешности надо уменьшать время каталитического разложения пробы и массу катализатора, что трудно объяснить в рамках традиционных представлений о химизме моделируемого процесса.

Аналогичные исследования бюджета неопределенности выполнены и для йодометрического определения активного хлора в питьевой воде. В данном случае при расчете неопределенности результатов анализа составляющие, возникающие на неизмерительных стадиях, не учитывались, так как пробоподготовка минимальна.

Четвертая глава представляется наиболее важной и интересной частью диссертации. Приведены результаты исследований, направленных на разработку стандартных образцов (СО) сухого молока, зерна и продуктов его переработки с аттестованным значением массовой доли азота. Разработан также СО с аттестованным значением концентрации активного хлора. Данная система весьма неустойчива, тем не менее диссертант успешно решил поставленную задачу. Новый СО питьевой воды не имеет аналогов, и его создание является крупным научным и техническим достижением. Для создания этого СО использовали хлорамин Б, при этом учитывали природу и содержание примесей. Аттестацию новых СО вели не по результатам межлабораторных испытаний, а с помощью переноса единиц измерения от первичного эталона ГЭТ 176-2013. Диссертант грамотно исследовал однородность и стабильность новых СО. В виде приложений приведены свидетельства об утверждении четырех СО; к сожалению, в них не указаны фамилии разработчиков. Аттестованные СО применялись в межлабораторных испытаниях, с их помощью аттестовывали автоматические анализаторы. Новые СО внедрены в практику работы по меньшей мере 42 лабораторий.

Заключение содержит 9 выводов. Весьма важен вывод 1, включающий установленный автором рейтинг разных источников неопределенности, характерных для титриметрического анализа. Вывод 9 указывает на выявленную автором закономерность - снижение общей неопределенности в 1,5-2 раза при использовании специально разработанных вторичных эталонов и стандартных образцов. Остальные выводы имеют аннотационный характер.

Достоверность результатов, обоснованность выводов и рекомендаций, научная новизна диссертационной работы.

Автором проведен большой по объему и тщательно продуманный химический эксперимент, опыты многократно дублировались. Полученные данные правильно обработаны, грамотно проанализированы, сопоставлены с литературными данными и нормативными документами. В ходе эксперимента использовано современное научное оборудование, поверенные приборы, аттестованные стандартные образцы состава, химические реактивы особой чистоты. Кроме традиционной титриметрии, автор применял целый ряд инструментальных методов количественного химического анализа, в частности потенциметрическое и фотометрическое титрование водных и неводных растворов, ИК-спектromетрию, газовую хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием, термогравиметрию. Результаты, полученные разными методами, хорошо дополняют друг друга и не противоречат известным теоретическим положениям, на которые в тексте диссертации даны необходимые ссылки. Измерительные возможности разработанного автором вторичного эталона подтверждены путем пилотных сличений в рамках программы КОOMET 502/RU/10, а также при проведении межлабораторных испытаний. Таким образом, достоверность исходных данных и обоснованность выводов не вызывают сомнений.

В качестве научных положений, выносимых на защиту, диссертант представляет разработку вторичного эталона ГВЭТ 176-1-2010 для титриметрического определения содержания компонентов в твердых и жидких веществах и материалах. Кроме того, автор представляет на защиту четыре новых стандартных образца состава. Какие-либо теоретические положения или впервые установленные закономерности диссертант на защиту не выносит. Для диссертаций на соискание ученой степени кандидата технических наук такой подход представляется допустимым. Новые научные положения и ранее не известные закономерности сформулированы, но представлены лишь в качестве выводов 1 и 9.

Научная новизна данного диссертационного исследования уже отмечалась, однако перечень инноваций можно расширить. В частности, М.П. Крашенинина разработала новые способы снижения неопределенности результатов титриметрического анализа и сделала соответствующие практические рекомендации. Для точной передачи единицы молярной концентрации кислот она рекомендует применять второй скачок на кривой титрования карбоната натрия, описывая ее кубическим сплайном. Впервые показано, что точность определения азота в пищевых продуктах при фотометрическом титровании образующихся ионов аммония при 520 нм в присутствии смешанного индикатора выше, чем при использовании традиционных способов. Новые методики использованы автором и для определения константы кислотной ионизации глицина, а также для оценки точности этой константы. Диссертант объективно оценил составляющую неопределенности, связанную с установлением конечной точки титрования; ранее эта составляющая метрологами не учитывалась. При продолжении теоретических исследований по данной тематике мы рекомендуем М.П. Крашенининой учесть еще один источник неопределенности, который в некоторых случаях может оказаться наиболее важным. Речь идет о неопределенности, вызванной неполнотой протекания химических реакций. Так, химикам хорошо известно, что при определении азота по Кьельдалю некоторые азотсодержащие органические соединения не полностью превращаются в аммонийную форму. Это ведет к заниженным результатам анализа (неопределенность типа В). Реакция между аммиаком и титрантом также может проходить не количественно, в частности, при титровании сильно разбавленных растворов.

Практическая ценность работы

Работа М.П. Крашенининой имеет несомненную практическую значимость, поскольку азот в пищевых продуктах и активный хлор в водах определяют тысячи российских аналитиков в сотнях испытательных лабораторий разного профиля. Ошибки при проведении этих анализов могут привести к непредсказуемым негативным последствиям. С участием

диссертанта впервые разработан вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах, предназначенный для титриметрического анализа. Эталон ГВЭТ 176-1-2010 официально утвержден и использован для поверки автоматизированных СИ и для аттестации нескольких методик выполнения измерений. Создание и официальное утверждение вторичного эталона позволило разработать четыре новых типа стандартных образцов. Особенно важным достижением представляется разработка стандартного образца воды с аттестованным значением массовой концентрации активного хлора. Разработанные стандартные образцы применены для испытания новых автоматических анализаторов, выпускаемых зарубежными фирмами. Те же СО с успехом применены в качестве контрольных образцов при межлабораторных испытаниях и при проверке компетентности испытательных лабораторий.

Вопросы и замечания

По диссертационной работе есть три вопроса и три основных замечания.

Вопрос 1. Правомерно ли применять термин «методика воспроизведения единиц массовой доли» по отношению к методикам количественного химического анализа, как то делает диссертант? Является ли этот термин общепринятым, в каких нормативных документах он ранее использовался? Вопрос возникает, поскольку в действующем нормативном документе РМГ 29-2013 «ГСИ. Метрология. Основные термины и определения» термин «воспроизведение единиц» отнесен лишь к первичным эталонам (пункт 8.2), а при расшифровке понятия «вторичный эталон» воспроизведение единиц не упоминается (пункт 8.11). В тексте ГОСТ Р 8.735.0-2011, на который ссылается диссертант, термин «методика воспроизведения единиц массовой доли» также отсутствует. По своей сути, ГВЭТ 176-1-2010 является высокоточной измерительной установкой, поэтому ее применение должно регламентироваться **методиками выполнения измерений**, например, методикой измерения массовой доли азота. Именно результаты соответствующих измерений (анализов) позволяют создавать новые СО и поверять средства измерений более низкого уровня, то есть переносить шкалу единиц по схеме прослеживаемости, обеспечивая единство измерений. Введение новой терминологии для этого не обязательно.

Оговоримся, что этот вопрос не связан с оценкой результатов исследования. Важны метрологические характеристики новых методик, их оригинальность, обоснованность и практическая применимость, а не формальное отнесение к тому или иному типу.

Вопрос 2. По данным диссертанта, суммирование всех составляющих неопределенности при измерении массовой доли азота в сухом молоке приводит к расширенной неопределенности, равной 0,03 % (табл. 3.4). Обычно метод Кьельдаля дает гораздо большую неопределенность, которая возникает в основном на стадии превращения азота в аммонийную форму; результаты анализа отягощены немалыми погрешностями, как случайными, так и систематическими. Возникает вопрос: **отвечает ли рассчитанная теоретическим путем неопределенность эмпирической величине среднеквадратичного отклонения при выполненных диссертантом повторных анализах одного и того же образца сухого молока?** Числовых значений СКО для соответствующей методики в тексте диссертации мы не нашли.

Вопрос 3. В таблице 2.10 среди множества результатов, характеризующих неопределенность измерений с помощью ГВЭТ 176-1-2010, есть результаты, вызывающие удивление. А именно, при определении азота в нитрате аммония неопределенность типа А оказалась на полтора порядка выше, чем в случае анализа остальных веществ. **С чем связана столь низкая повторяемость результатов анализа?** В той же таблице приведены оценки неопределенности типа В для анализа майонеза и виноградного вина. **Какие опорные значения позволили диссертанту охарактеризовать правильность результатов анализа этих продуктов? Проводился ли их анализ другими методами?**

Замечание 1. Для определения основного вещества в химическом реактиве «глицин», диссертант использовал метод кислотно-основного титрования. Навески глицина титровали хлорной кислотой, используя ледяную уксусную кислоту в качестве растворителя. Подобные методики известны с 1950-х годов, однако они не селективны, поэтому их не рекомендуется применять для точного определения содержания основного вещества в химических реактивах. **В исследуемых образцах могут содержаться примеси кислотного и/или щелочного характера, которые существенно повлияют на результат анализа. В среде ледяной уксусной кислоты с титрантом реагируют даже примеси воды (как основание). Чистоту химических реактивов принято проверять другими, более селективными способами.** В частности, для оценки содержания основного вещества в глицине можно было использовать хроматографические методы.

Замечание 2. Автор применяет метод Кьельдаля не только для определения азота, но и для косвенного измерения суммарного содержания протеинов (по содержанию азота). В выводе 5 и 6 включены найденные таким образом аттестованные содержания белка в СО сухого молока и зерна, приведены и соответствующие значения неопределенности. Конечно, содержание белка (протеинов) - очень важный показатель, но рассчитывать содержание белка косвенным способом (по найденному титриметрическим методом содержанию азота) можно только в отсутствие других азотсодержащих соединений, что для пищевых продуктов нехарактерно. Увы, об этом часто забывают, что уже приводило к негативным последствиям. Так, учитывая распространенную практику определения белка по содержанию азота, зарубежные изготовители молочной продукции вводили в нее меламин (небелковое токсичное вещество с высоким содержанием азота) для кажущегося повышения содержания белка. В 2008 году это вызвало массовые отравления детей (см. книгу Ю.А.Золотова «Новый век аналитической химии» 2012, М.:Янус, с.122). Очевидно, содержание белка в пищевых продуктах надо определять другими, более селективными методами.

В отсутствие небелковых азотсодержащих компонентов, метод Кьельдаля использовать для косвенного определения белка можно, но содержание азота в смеси разных протеинов, присутствующих в исследуемом продукте, должно быть заранее установлено в ходе специальных экспериментов. К сожалению, вместо этого часто используют табличные пересчетные коэффициенты (см. ГОСТ 30648.2-99), причем зачастую неизвестно, кто и как изначально определял эти коэффициенты. По-видимому, диссертант тоже использовал такие коэффициенты, но тогда надо было установить и учесть их стандартные неопределенности. Однако соответствующие эксперименты и расчеты в диссертации М.П.Крашенининой не представлены. Мы полагаем, что **без проведения специальных исследований аттестовывать СО пищевых продуктов по показателю «содержание белка» и указывать в диссертации неопределенность данного показателя (с. 122) не следовало.** Тем более, что это и не требовалось, ведь определение белка не упомянуто ни в названии диссертации, ни в формулировке ее цели, ни в перечне решаемых задач!

Замечание 3. В текстах диссертации и автореферата есть отдельные терминологические и стилистические неточности, а также опечатки. Так, на с.6 диссертации упоминается «минимизация источников неопределенности» (минимизировать можно только неопределенность, но не ее источники!). На с.10 упоминается «измерение смесей кислот», на с.19 появляется «аналитическая химия различных органических образцов». Подпись под рисунком 2.3 обещает схему проведения эксперимента, но вместо нее приведена фотография автоматического титратора. Название таблицы 2.1 не соответствует ее содержанию. Перечень подобных досадных мелочей можно продолжить, но, естественно, они не снижают научную ценность полученных данных.

Заключение

Диссертация Крашенининой М.П. полностью отвечает критериям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям и установленным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г.

№ 842. Данная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые, научно обоснованные технические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны, в частности, разработки, связанные с аналитическим контролем качества пищевых продуктов и безопасностью водоснабжения населения. Прикладные результаты диссертационного исследования (в частности, разработанные методики выполнения измерений и стандартные образцы состава) могут и должны быть использованы в контрольно-аналитических (испытательных) лабораториях разного профиля для повышения качества измерений и для проверки компетентности этих лабораторий. Вышеизложенные замечания относятся к второстепенным разделам диссертационной работы и не затрагивают положений, выносимых на защиту. Соответственно они не меняют нашу общую положительную оценку данной работы. Материалы диссертационной работы Крашенининой М.П. соответствуют научной специальности 05.11.15 – метрология и метрологическое обеспечение, а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.11.15 – метрология и метрологическое обеспечение.

Заведующий кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», д.х.н. профессор

В.И. Вершинин

Подпись проф. В.И.Вершинина заверяю

Ученый секретарь Ученого Совета ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М.Достоевского»

Л.И.Ковалевская

Отзыв на диссертационную работу составлен Вершининым Вячеславом Исааковичем, доктором химических наук (научная специальность 02.00.02- аналитическая химия).

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры аналитической химии (протокол № 6 от 18 февраля 2016 г) и на заседании ученого совета химического факультета Государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского» (протокол № 6 от 19 февраля 2016 г.). Адрес организации: 644077, г. Омск, проспект Мира, д 55А, тел. (3812)642485, e-mail: vyvershinin@yandex.ru.