

## ОТЗЫВ

официального оппонента Владимира Ефимовича Курочкина на диссертационную работу Собина Алены Вячеславовны на тему «Разработка государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.11.15 - Метрология и метрологическое обеспечение.

Метрологическое обеспечение аналитических измерений является важной и трудной задачей, т.к. характеризуется множеством объектов и показателей. Совершенно понятно, что решение столь трудоемкой технической задачи требует скоординированных усилий. В 2009 г. пять метрологических институтов: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, УНИИМ, ВНИИФТРИ, ВНИИОФИ, ВНИИМС объединили усилия по разработке унифицированных методологических подходов к построению системы воспроизведения и передачи единиц величин, характеризующих химический состав жидких и твердых веществ и материалов. Был разработан национальный стандарт ГОСТ Р 8.735.0-2011 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения», устанавливающий структуру комплекса государственных первичных эталонов (ГПЭ) единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах и основные параметры системы передачи единиц от комплекса ГПЭ рабочим средствам измерений. Комплекс включает в себя пять государственных первичных эталонов, основанных на различных физико-химических принципах: кулонометрии, гравиметрии, атомной абсорбции, масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии, жидкостной хроматографии. Безусловно, узаконение и заполнение данной поверочной схемы является основой для реализации

«Соглашения о взаимном признании национальных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами» и обеспечения прослеживаемости всех рабочих измерений в области измерений состава веществ. Тем более, что кулонометрия занимает особое место, так как является абсолютным методом, имеющим высокие точностные характеристики, и рекомендована в качестве прямого первичного метода Консультативным комитетом по количеству вещества – метрология в химии Международного бюро мер и весов (МБМВ).

Со второй половины XX века и по настоящее время метод кулонометрического титрования (разновидность кулонометрии) во всем мире применяется для разработки стандартных образцов состава чистых химических веществ, которые являются верхним звеном в иерархии стандартных образцов и обеспечивают прямую прослеживаемость результатов измерений содержания компонентов к единицам СИ. Национальные эталоны и высокоточные установки, основанные на методе кулонометрического титрования, успешно развиваются и используют в Германии, Словакии, США, Японии, Корее, Китае, России и других странах.

Поэтому исследования в области повышения точности измерений и оптимизация параметров выполнения измерений методом кулонометрического титрования, поиск новых методов и средств передачи единиц величин содержания компонента является важнейшей актуальной научной и практической задачей.

В работе Собина А.В. детально проведена оценка вкладов от различных источников неопределенности воспроизведения единиц массовой доли и молярной концентрации компонента с помощью ГПЭ и показано, что наибольший вклад вносят следующие источники: повторяемость, плотность (для жидких проб), масса навески, напряжение генераторного тока при основном генерировании, сопротивление катушки, молярная масса, диффузия, содержание в электролите  $\text{CO}_2$  для кислотно-основных реакций или  $\text{O}_2$  для окислительно-восстановительных реакций. Особое внимание уделено оцениванию вкладов химических факторов, таких как содержание в

электролите  $\text{CO}_2$  для кислотно-основных реакций или  $\text{O}_2$  для окислительно-восстановительных реакций. Для их учета автором уточнена математическая модель процесса измерений содержания компонента методом кулонометрического титрования, на основе которой разработан алгоритм оценки неопределенности измерений содержания основного компонента в жидких и твердых веществах и материалах методом кулонометрического титрования.

Для повышения точности воспроизведения единиц на эталоне автором предпринят целый комплекс мероприятий:

- проведена замена всех основных средств измерений в составе эталона и разработана оригинальная кулонометрическая ячейка новой конструкции с меньшим объемом рабочей, промежуточной и вспомогательной камер, с возможностью продувки их аргоном и вытеснения электролита из промежуточной камеры в рабочую, с использованием барботера в виде стеклянной трубки с крупнопористой фриттой на конце, что позволило увеличить чувствительность индикаторной системы, и как следствие, уменьшить в 1,5-2 раза неопределенность измерений, связанную с фиксацией конечной точки титрования. Следует отметить, что в новой ячейке предусмотрена продувка аргоном всех трех камер ячейки, что сводит к минимуму возможную погрешность результата измерения за счет мешающего влияния углекислого газа воздуха при кислотно-основных реакциях и кислорода воздуха при окислительно-восстановительных реакциях;

- проведена оптимизация режимов титрования для повышения точности измерений количества электричества в процедурах предварительного, основного и заключительного титрований. Выбраны оптимальные значения генераторного тока на всех этапах титрования. Собиная Аленой Вячеславовной показано, что для предварительного и заключительного титрований оптимальным является пропускание количества электричества минимальным током 1,5 мА в течение большего временного интервала, а на этапе основного титрования оптимальным является пропускание максимально возможным током в течение более короткого

интервала времени. При этом максимальное значение генераторного тока  $I$  будет зависеть от плотности тока  $j$  и значения предельного тока вспомогательного реагента. Значения оптимальных параметров включены в методики воспроизведения единиц содержания основного компонента в твердых и жидких веществах и материалах на государственном первичном эталоне. Для исключения аддитивных смещений, связанных с несовпадением конечной точки титрования с точкой эквивалентности, включены процедуры предварительного и заключительного титрований. Разработаны алгоритмы оценки неопределенности, связанные с фиксацией конечной точки титрования;

- для автоматизации процесса проведения воспроизведения единиц на эталоне разработана программа сбора, хранения и обработки измерительной информации, поступающей от средств измерений.

Собина А.В. проводила экспериментальные исследования в рамках подтверждения измерительных и калибровочных возможностей разработанного эталона в целом ряде ключевых и пилотных сличений, в котором разработанный ГПЭ успешно выступил, что, безусловно, украшает работу:

- ССQM-K34.2 «Количественное определение бифталата калия» (2008-2009 гг.) ,
- ССQM-K73/P19.2 «Содержание  $H^+$  в хлороводородной кислоте» (2009 г.),
- ССQM-K96 «Количественное определение дихромата калия» (2011-2012 гг.).

Для передачи единиц величин от эталона Собина А.В. разработаны эталоны сравнения в виде новых стандартных образцов утвержденных типов (СО) состава:

- этилендиаминтетрауксусной кислоты с аттестованными значениями массовой доли основного компонента. СО состава этилендиаминтетрауксусной кислоты предназначен для передачи единиц величин от эталона стандартным образцам и средствам измерений состава

химических веществ на основе реакций комплексообразования, а это практически все без исключения растворы ионов металлов, которые потребляются промышленностью миллионами экземпляров в год. Результаты измерений по установлению аттестованного значения СО методом кулонометрического титрования подтверждены исследованиями другими методами: термогравиметрией, дифференциальной сканирующей калориметрией (ТГ-ДСК) и ИК-спектроскопией.

- хлорида калия с аттестованными значениями массовой доли основного компонента. Данный СО состава калия хлористого предназначен для передачи единиц величин от эталона стандартным образцам и средствам измерений состава химических веществ на основе реакций осаждения. Исследование материала СО дополнительно к методу кулонометрического титрования проведено методами масс-спектрометрии и ионного электрофореза. СО состава хлорида калия может быть успешно применен для градуировки анализаторов хлорида калия на крупнейшем предприятии ОАО «Уралкалий».

- СО состава раствора соляной кислоты с аттестованным значением молярной концентрации ионов водорода. СО состава раствора соляной кислоты предназначен для передачи единиц величин от эталона стандартным образцам и средствам измерений состава химических веществ на основе реакций нейтрализации. По результатам масс-спектрометрического анализа выбраны наиболее чистые реактивы для приготовления материала СО. Проведенные исследования подтвердили стабильность аттестованного значения СО в течение одного года.

Разработанные СО в настоящее время востребованы и имеют наивысшие метрологические характеристики в России (границы погрешности аттестованных значений СО составляют от  $\pm 0,02$  до  $\pm 0,05$  %).

Собина А.В. принимала непосредственное участие в разработке национального стандарта ГОСТ Р 8.735.1 на поверочную схему, в котором конкретизированы средства и порядок передачи единиц от ГПЭ на основе кулонометрического титрования в соответствии с обобщённой

государственной поверочной схемой по ГОСТ Р 8.735.0-2011. Разработанный национальный стандарт ГОСТ Р 8.735.1 вошёл в комплекс стандартов, распространяющихся на государственную поверочную схему для средств измерений содержания компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах. Данный стандарт предусматривает порядок передачи единиц содержания компонента от ГПЭ рабочим эталонам в виде стандартных образцов и измерительных установок и рабочим средствам измерений.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Диссертация оставляет впечатление завершённой работы, основные её результаты опубликованы в рецензируемых изданиях. Апробация работы на совещаниях и конференциях достаточно глубока и обширна.

Рукопись диссертации оформлена аккуратно, хотя и содержит обширный ряд опечаток, стилистических неточностей и отступлений от ГОСТ.

Указанные замечания не являются принципиальными. Работа представляет собой завершённое исследование, которое соответствует требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Собина Алена Вячеславовна – заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по специальности 05.11.15 - Метрология и метрологическое обеспечение.

Официальный оппонент,

директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института аналитического приборостроения Российской академии наук,

Председатель Диссертационного совета № Д 212.233.01,

доктор технических наук, профессор В.Е. Курочкин

