

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ  
РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ  
(РОССТАНДАРТ)



**ВНИИМ**

им. Д.И. Менделеева

Уральский научно-исследовательский  
институт метрологии - филиал Федерального  
государственного унитарного предприятия  
«Всероссийский научно-исследовательский  
институт метрологии им. Д.И. Менделеева»  
УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

620075, Свердловская область,  
г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
тел.: +7 (343) 271 271 3, +7 (343) 350 26 18,  
факс: +7 (343) 350 20 39

www.uniim.ru | e-mail: uniim@uniim.ru

ИНН 7809022120, КПП 668543001,

ОКПО 43279107, ОГРН 1027810219007

ОКТМО 65701000001, ОКФС 30002,

ОКОГУ 1323565, ОКФС 12

Первому заместителю генерального  
директора – заместителю по научной  
работе ФГУП «ВНИИФТРИ»  
Председателю диссертационного  
совета 32.1.004.01, д.т.н.

А.Н. Щипунову

12.09.2023

№

100

/ 4306

на № 02-08/6983 от 24.07.2023

Уважаемый Андрей Николаевич!

На Ваш запрос № 02-08/6983 от 24.07.2023 направляем в диссертационный совет оригинал отзыва оппонента (Собина Е.П.) в двух экземплярах, заверенный печатью предприятия и составленный в соответствии с положением ВАК на диссертацию Проскурина Сергея Викторовича «Совершенствование системы обеспечения единства измерений показателя активности ионов водорода в водных растворах».

Директор филиала

Е.П. Собина

Исп. Власова Л.Н.  
Общий отдел  
+7 (343) 2712713  
[uniim@uniim.ru](mailto:uniim@uniim.ru)

УНИИМ



**ВНИИМ**

им. Д.И. Менделеева

Ученому секретарю диссертационного  
совета 32.1.004.01 ФГУП «ВНИИФТРИ»  
141570, Московская область,  
г. Солнечногорск, р.п. Менделеево,  
ФГУП «ВНИИФТРИ»  
М.В. Балаханову

## **ОТЗЫВ**

### **официального оппонента**

доктора технических наук, директора Уральского научно-исследовательского  
института метрологии – филиала Федерального государственного  
унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский  
институт метрологии им. Д.И. Менделеева» **Собина Егора Павловича**  
на диссертационную работу **Прокунина Сергея Викторовича** на тему:  
«Совершенствование системы обеспечения единства измерений показателя  
активности ионов водорода в водных растворах», представленную к защите  
на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности  
2.2.10 Метрология и метрологическое обеспечение (Технические науки)

На отзыв представлена диссертация на 327 страницах машинописного  
текста (266 страницы основного текста) и автореферат на 46 страницах.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка  
литературы, включающего 446 библиографических источников и двух  
приложений.

Рассмотрение и анализ представленных материалов, а также  
опубликованных работ по теме диссертации позволили сформулировать  
следующий отзыв на диссертацию.

### **Актуальность темы диссертации**

Для хранения, воспроизведения и передачи значений рН служит  
Государственный первичный эталон показателя активности ионов водорода в

водных растворах, который зарегистрирован под номером ГЭТ 54. Эталон обладает самыми высокими метрологическими характеристиками и возглавляет Государственную поверочную схему для средств измерений рН в Российской Федерации. Для подтверждения своей эквивалентности эталон постоянно принимает участие в международных ключевых сличениях, проводимых в рамках Международного Бюро Мер и Весов. Для обеспечения достоверности получаемых результатов и повышения точности измерений рН каждая из измерительных составляющих эталона должна постоянно контролироваться, обновляться и модернизироваться. Поэтому диссертационная работа посвящена совершенствованию системы обеспечения единства измерений показателя активности ионов водорода в водных растворах, в том числе в сильнокислотной области. Актуальность этой тематики связана с тем, что обеспечение единства измерений в сильнокислотной области является крайне сложным объектом для стандартизации измерений. Следует отметить, что на сегодняшний день во всем мире активно проводятся работы по исследованию свойств растворов с повышенным содержанием ионов водорода, основным показателем которых является водородный показатель. Интерес к этой теме подтверждается большим количеством публикаций, в том числе в международных изданиях. Для решения задачи метрологического обеспечения сильнокислотной области, диссертантом предложено новое техническое решение, основанное на применении метода кулонометрического титрования, который обладает наилучшими точностными характеристиками и не требует стандартных образцов для калибровки. Определение рН таким методом базируется на определении концентрации ионов водорода в растворах с ионной силой более 1, где невозможно применять классические стеклянные электроды.

Также следует отметить важность работ по совершенствованию системы обеспечения единства измерений водородного показателя в классическом диапазоне рН от 1 до 12, где в силу бурного роста научного прогресса и

приборостроения возникла потребность в модернизации применяемого прецизионного оборудования и технических средств.

В связи с этим тема диссертационной работы Прокунина С.В., посвящена решению конкретной метрологической проблемы – ликвидации отставания развития системы обеспечения единства измерений водородного показателя в Российской Федерации, в части увеличения диапазона измерений рН в сильноокислотной области и создания принципиально новых мер - рабочих эталонов рН.

### **Общая характеристика работы**

Содержание работы построено в соответствии с решением поставленных проблем. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и двух приложений.

Во введении соискатель обосновывает актуальность темы работы, определяет ее цель, задачи и проблемы, раскрывает научную новизну результатов выполненной работы, теоретическую и практическую значимость.

В первой главе диссертации проведен литературный обзор, где подробно описаны возможные методы определения водородного показателя, области применения измерений водородного показателя, а также уровень метрологического обеспечения рН, достигнутый на сегодняшний день. Проведено сравнение существующих первичных эталонов эксплуатируемых в ведущих метрологических организациях зарубежных стран. В заключении главы представлены выводы из проведенного литературного обзора, главный на мой взгляд заключается, в том, что проблема метрологического обеспечения сильноокислотной области является нерешенной и требует поиска новых подходов к созданию надежной измерительной базы и аппаратного обеспечения измерений рН агрессивных сред.

Вторая глава посвящена подтверждению стабильности метрологических характеристик Государственного первичного эталона рН ГЭТ 54, в которой

представлены результаты по уточнению значений шкалы рН в интервале от 1 до 12 и проверке стабильности эталонных буферных растворов используемых в составе эталона. На основании полученных данных автором были проведены работы по пересмотру и разработке основополагающих документов в области измерений рН, что на мой взгляд является значимым вкладом в развитие и совершенствование системы обеспечения единства измерений рН. Также представлены результаты работ по автоматизации регистрации первичных данных на эталоне. Разработанная программа успешно прошла апробацию в международных сличениях, что подтверждает адекватность ее применения в составе ГЭТ 54.

В третьей главе представлены результаты исследования измерительных электродов, изготовленных по предложенной автором новой методике. Все полученные метрологические характеристики изготовленных электродов удовлетворяют требованиям точности прописанных в паспорте на эталон, а самое главное превосходят их на порядок, что создает большой запас по точности, а значит и надежности измерений рН, что является немаловажным. Особо следует отметить тот факт, что при использовании нового метода изготовления водородных электродов количество драгоценных металлов затрачивается значительно меньше, что приводит к существенной экономии средств при эксплуатации Государственного первичного эталона рН. Также в главе представлены результаты исследования влияния скорости газообразного водорода, проходящего через электрохимические ячейки, для обеспечения нормального функционирования водородного электрода. Автором предложено принципиально новое техническое решение, основанное на использовании прецизионных электромагнитных дозирующих клапанов, которые в совокупности с запорной арматурой, позволяют обеспечить точные сверхмалые потоки водорода.

В четвертой главе рассматриваются вопросы по изучению влияния примесей, находящихся в химических веществах, используемых при изготовлении буферных растворов, которые приводят к смещению

действительной величины водородного показателя. Приводятся основные способы синтеза и очистки химических веществ, а также методика изготовления эталонов сравнения рН. Внедрение метода очистки и синтеза химических веществ, используемых при изготовлении эталонных буферных растворов, позволило снизить неопределенность измерений рН по типу В на 33 %. Особенно хочется отметить работы по созданию рабочего эталона рН со значением 7,00, с метрологическими характеристиками, соответствующими рабочему эталону 2-го разряда. Данное значение очень востребовано при проведении метрологических работ, таких как поверка, калибровка и испытания средств измерений рН импортного производства, где оно запрограммировано в память прибора и поменять его невозможно.

В пятой главе представлены результаты определения водородного показателя в сильнокислотной области. Автором проведено исследование возможности создания мер кислотности рН, воспроизводящее значение рН в интервале от 0,01 до 1,2 с погрешностью  $\pm 0,05$ .

Описана процедура измерения рН состоящая из 5 этапов. Для точного определения концентрации соляной кислоты был выбран метод кулонометрического титрования, где определяемое вещество непосредственно участвует в электрохимической реакции, реагируя при этом с электрогенерируемым титрантом. Предложена конструкция кулонометрической установки с электрохимической ячейкой горизонтального типа, на которой была проведена серия из 5 экспериментов для каждого значения меры кислотности. Все полученные результаты хорошо согласуются между собой. Суммарная стандартная неопределенность измерений рН не превышает 0,0082. Эксперименты по стабильности изготовленных мер показали, что меры стабильны на протяжении 6 месяцев.

В главе 6 рассматриваются результаты международных сличений, проведенных за период выполнения диссертационной работы. Важно отметить, что все выносимые на защиту положения подтверждаются положительным участием ГЭТ 54 в международных ключевых сличениях, что

подтверждает правильность выбора научно-технического подхода для решения поставленных в настоящей работе научных проблем. Результатом всей работы стало совершенствование Государственного первичного эталона рН с присвоением ему регистрационного номера ГЭТ 54-2019. При совершенствовании автором было продемонстрировано, что метрологические характеристики ГЭТ 54-2019 находятся на уровне ведущих первичных эталон рН в мире.

В заключении представлены основные результаты диссертационной работы. В приложениях приведены свидетельства об утверждении типа на рабочий эталон рН со значением 7,00 и актуализированная схема совершенствованного эталона.

**Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе, их достоверность и новизна**

На основе анализа состояния проблемы необходимости совершенствования системы обеспечения единства измерений водородного показателя автор обоснованно и корректно сформулировал цель, взаимосвязанные задачи исследований и методы решений научных проблем. При выполнении исследований автором применялись электрохимические методы анализа, непосредственное измерение электродвижущей силы химической цепи, кулонометрическое титрование и др. Данный выбор является обоснованным и методически правильным.

В процессе исследований автором были получены следующие **результаты:**

1. При исследовании метрологических характеристик Государственного первичного эталона рН обнаружено, что хлорсеребряные электроды практически выработали свой ресурс и требуют обновления.

2. Разработанное программное обеспечение для регистрации первичных данных на ГЭТ 54 позволяет повысить точность измерений рН, за счет большего количества регистрируемых значений.

3. Предложен усовершенствованный метод изготовления хлорсеребряных электродов используемых в ГЭТ 54, который позволяет снизить неопределённость измерений рН по типу В на 16 %.

4. Усовершенствованный метод изготовления водородных электродов позволяет уменьшить время платинирования до 7 минут, что приводит к снижению расхода платины на 140 г в год.

5. Проведенная модернизация система подачи газообразного водорода в измерительные ячейки позволила снизить суммарную стандартную неопределенность измерений рН на 15 %.

6. Оценено влияние химических примесей на водородный показатель эталонных буферных растворов. Предложены методы очистки и синтеза химических веществ. Использование методов очистки и синтеза химических веществ позволило снизить неопределенность измерений рН по типу В на 33 %.

7. Отработана технология изготовления стандарт-титра и буферного раствора - рабочего эталона рН=7,00. Эталон внесен в Государственный реестр средств измерений.

8. Метрологически обеспечена шкала рН в сильнокислотной области. Для воспроизведения диапазона рН от 0,01 до 1,0 разработаны 6 мер кислотности.

9. Проведено совершенствование Государственного первичного эталона для поддержания измерительных возможностей в области измерения водородного показателя. Суммарную стандартную неопределенность измерений рН удалось снизить на 40 %.

**Достоверность и обоснованность** научных положений и выводов подтверждается применением автором хорошо зарекомендовавших себя



методов физико-химического анализа и статистических методов обработки экспериментальных данных. Полученные в работе результаты подтверждены в многочисленных международных ключевых сличениях проводимых в рамках Международного Бюро Мер и Весов, а также признанием основных положений диссертации широким кругом специалистов при апробировании материалов исследований на конференциях и внедрением результатов исследований.

**Научная новизна** результатов диссертации заключается в следующем:

1. Предложен усовершенствованный метод изготовления измерительных хлорсеребряных электродов, который позволяет снизить неопределенность измерений рН;
2. Предложен метод нанесения платиновой черни на поверхность водородного электрода, позволяющий уменьшить разность потенциалов между электродами и снизить неопределенность измерений рН;
3. Впервые установлена зависимость структуры поверхности, и постоянства потенциала водородного электрода при нанесении платиновой черни на поверхность электрода от стабильности источника постоянного тока;
4. Впервые обнаружен эффект влияния пульсации потока водорода на точность измерений рН в электрохимических ячейках;
5. Оценено влияние содержания примесей на смещение величины водородного показателя эталонных буферных растворов рН. Установлено, что для изготовления эталонных буферных растворов рН требуется применять химические реактивы со степенью очистки не менее «особо чистый»;
6. Предложен метод кулонометрического титрования и оптимизированы его параметры для определения водородного показателя в сильнокислотной области. Созданные меры кислотности и методы передачи значений рН в сильнокислотной области обеспечивают метрологическую прослеживаемость от рабочих эталонов 3 разряда до Государственного первичного эталона рН.

**Теоретическая ценность научных результатов** диссертации характеризуется тем, что они вносят значимый вклад в развитие системы обеспечения единства измерений водородного показателя в целом и методов измерений рН в сильноокислотной области, в части метрологического обеспечения средств измерений медицинского назначения, используемых для клинической диагностики желудочно-кишечного тракта человека.

**Практическая значимость** выполненной диссертационной работы заключается в том, что применение автором современных научно-технических подходов, позволило:

- провести совершенствование Государственного первичного эталона рН с целью обеспечения единства измерений сильноокислотной области для средств измерений водородного показателя, в том числе медицинского назначения;
- обеспечить сохранность измерительных возможностей Государственного первичного эталона рН, в части возобновления парка хлорсеребряных электродов, изготовленных по усовершенствованной методике;
- снизить количество драгоценного металла (платины), затрачиваемой при эксплуатации Государственного первичного эталона рН;
- разработать 7 новых эталонов сравнения рН для изготовления буферных растворов рН, используемых в составе Государственного первичного эталона рН;
- разработать и внедрить рабочий эталон 2 разряда рН=7,00 для метрологического обеспечения средств измерений иностранного производства;
- внедрить Государственную поверочную схему для средств измерений рН (Приказ Росстандарта № 324 от 09.02.2022).

Следует отметить, что основные теоретические и прикладные результаты работы ориентированы, в конечном счете, на повышение мирового статуса Государственного первичного эталона рН ГЭТ 54-2019 и увеличение эффективности метрологического обеспечения в области измерений водородного показателя, в том числе метрологических и технических характеристик мер кислотности и рабочих эталонов рН.

Положения, выносимые на защиту, полностью соответствуют научным результатам, полученным в ходе выполнения диссертационной работы. Уровень внедрения результатов работы, личный вклад автора, апробация и публикации результатов работы не вызывают никаких сомнений в их достоверности и научной значимости.

Вместе с тем, исходя из анализа текста диссертации и автореферата, диссертационная работа содержит ряд **недостатков и замечаний**:

1. В литературном обзоре не представлены сведения об исследованиях возможности расширения сильнощелочного диапазона шкалы рН (от 12 до 14), хотя тема работы подразумевает совершенствование системы обеспечения единства измерений водородного показателя во всем диапазоне шкалы рН;
2. Не удачно названа величина “концентрация вещества”, моль/кг в таблицах 1.2 - 1.4 и тексту диссертации;
3. Анализ табл.1.7 показывает, что у части участников с ростом температуры неопределенность измерений рН остается неизменной, у другой части неопределенность измерений рН уменьшается, а у третьей группы неопределенность измерений рН увеличивается. Как Вы можете это объяснить, в том числе из анализа уравнения измерений рН?
4. Как оценивается неопределенность коэффициента активности и учитывается ли она в общем бюджете неопределенности измерений рН?
5. Почему в уравнении (1.54) в знаменателе  $n(n+1)$ , а не  $(n-1)$ ?
6. В работе большое внимание уделяется оптимизации процедур изготовления электродов, очистке исходных веществ и исследованию

влияющих факторов с целью снижения неопределенности измерений рН, однако в работе не приводятся уравнения измерений для расчета отдельных вкладов, что затрудняет понимание каким образом были получены количественные оценки по их уменьшению.

7. В главе 5 приводятся результаты исследований мер кислотности только на основе соляной кислоты и не приводятся результаты исследований с использованием других кислот (серная, азотная, уксусная). Отсутствуют сведения о введении электролита для создания постоянной силы.

8. В текстах автореферата и диссертации приводятся незначительные грамматические ошибки.

Результаты исследований опубликованы в 58 научных работах, из них: 22 в изданиях, включенных в перечень рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК. Получено 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ. В совместных работах вклад соискателя является определяющим. Достижения других авторов использованы корректно с указанием ссылок на конкретные публикации.

Структура автореферата достаточно полно отражает содержание диссертации и позволяет составить целостное представление о проделанной работе. Материалы диссертации изложены понятным языком, логически последовательно и представлены в научном стиле.

### **Заключение**

Диссертация Прокунина Сергея Викторовича, на соискание ученой степени доктора технических наук является законченной научной работой, в которой содержится решение научно-технической проблемы по совершенствованию системы обеспечения единства измерений показателя активности ионов водорода в водных растворах, в частности расширения диапазона шкалы рН в сильнокислотную область.

Считаю, что диссертационная работа Прокунина Сергея Викторовича полностью соответствует паспорту специальности 2.2.10 - Метрология и

метрологическое обеспечение (Технические науки) и критериям Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора технических наук, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 2.2.10 - Метрология и метрологическое обеспечение.

Официальный оппонент,  
доктор технических наук,  
директор Уральского научно-исследовательского института метрологии – филиала Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»

«11» сентября 2023 года



Собина Егор Павлович

Подпись Собины Егора Павловича заверяю

Зам. директора филиала по персоналу



Е.А. Евпланова

Почтовый адрес: 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская 4,  
Телефон: +7(343)350-25-33

Адрес электронной почты: [Sobina\\_egor@uniim.ru](mailto:Sobina_egor@uniim.ru)

**Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал  
Федерального государственного унитарного предприятия  
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии  
им. Д.И. Менделеева», г. Екатеринбург**

620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская 4,  
+7(343)350-60-68,  
[uniim@uniim.ru](mailto:uniim@uniim.ru)