

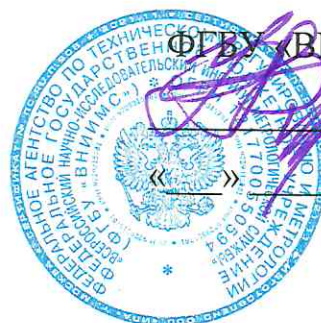
Утверждаю

Заместитель директора

ФГБУ «ВНИИМС», д.т.н.

Ф.В. Булыгин

2023 г.



### Отзыв

ведущей организации 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)».

#### **Актуальность для науки и практики**

Диссертационная работа Прокунина Сергея Викторовича посвящена актуальной проблеме – совершенствованию системы обеспечения единства измерений показателя активности ионов водорода в водных растворах. Автором проведен тщательный анализ современного состояния метрологического обеспечения в области измерений водородного показателя в нейтральной и сильнокислотной области, на основании которого становится очевидной необходимость совершенствования метрологического обеспечения в этих областях путем применения новых научно-технологических решений и использования последних достижений в области приборостроения.

Для решения поставленных задач Прокуниным С.В. предложен новый метод измерений водородного показателя в сильноокислотной области, основанный на применении кулонометрического титрования, а также разработаны способы обновления прецизионного оборудования и измерительных электродов для нейтральной области шкалы рН. В диссертации рассмотрен принцип действия усовершенствованного государственного эталона рН, приведена схема измерительной системы эталона после его усовершенствования и описана конструкция разработанной автором кулонометрической установки для измерений молярной концентрации ионов водорода.

Прокунин С.В. впервые разработал и технически реализовал высокоточную систему подачи газов, которая необходима для нормальной работы водородного электрода – главного звена государственного эталона рН. Конструкция и режим работы системы подачи газа в электрохимическую ячейку Харнеда позволяет реализовать дозирование водорода в автоматическом режиме и исключает колебания потоков при измерении водородного показателя, что дает возможность снизить разброс регистрируемых значений ЭДС и повысить точность измерений рН.

Особое внимание автор диссертации уделил обновлению парка измерительных электродов в области измерений рН с учетом достижений современных технологий. Так, первичные измерительные преобразователи – хлорсеребряные электроды - разработаны и созданы по многослойной технологии нанесения оксида серебра на заготовку электрода, с последующим обжигом и переводом активного слоя в хлорид серебра.

Прокунин С.В. обосновал и экспериментально подтвердил предложенную им методику изготовления хлорсеребряных электродов, в соответствии с которой критерием отбора для использования в составе Государственного первичного эталона является минимальная разница ЭДС между электродами.

Автором диссертации проведена оценка влияния примесей химических веществ в эталонных буферных растворах на смещение водородного показателя рН этих растворов и разработаны требования к чистоте химических реактивов, используемых для изготовления буферных растворов рН.

Для метрологического обеспечения средств измерений (далее СИ) рН, эксплуатируемых в Российской Федерации, создан рабочий эталон 2-го разряда со значением рН=7,00. Рабочий эталон рН, разработанный автором, востребован в химической, пищевой, атомной и других отраслях промышленности, в том числе, и в значительном ряде критических технологий Российской Федерации.

Перечень выполненных исследований и приведенные результаты этих исследований свидетельствуют о том, что тема диссертации Прокунина С.В. является своевременной, актуальной и представляет как теоретический, так и практический интерес.

### **Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений**

Обоснованность научных положений и выводов, а также достоверность результатов исследований, сформулированных в диссертации, подтверждаются положительными результатами экспериментальных исследований в международных сличениях эталонов рН в период выполнения диссертационной работы, их публикацией в ведущих Российских и зарубежных научных рецензируемых изданиях, а также их апробацией на международных и всероссийских конференциях.

Кроме того, обоснованность и достоверность результатов подтверждается успешным прохождением испытаний Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54, усовершенствованного на основании представленных в диссертации результатов исследований.

## **Научная новизна исследований и полученных результатов, сформулированных в диссертации**

Научная новизна исследований и полученных результатов не вызывает сомнений, т.к. она определяется не только задачами исследований и выбором темы, но и предлагаемыми автором решениями, которые представляют научный и практический интерес.

Так, Прокуниным С.В. усовершенствован метод изготовления хлорсеребряных электродов, учитывающий установленные взаимосвязи между длительностью хлорирования и массой активного слоя электрода, что ведет к снижению неопределенности измерений рН.

Автором диссертации впервые установлен оптимальный режим нанесения платиновой черни на поверхность водородного электрода, позволяющий сократить разность потенциалов между электродами, и найдена зависимость однородности поверхности и стабильности потенциала водородного электрода при нанесении платиновой черни на поверхность электрода от стабильности источника постоянного тока.

В диссертации приведена оценка влияния примесей на смещение водородного показателя эталонных буферных растворов рН, выполненная впервые автором. Установлено, что для изготовления эталонных буферных растворов рН необходимо использовать химические реактивы со степенью чистоты не хуже «особо чистый».

Прокуниным С.В. обнаружен и исследован эффект влияния пульсации потока водорода на точность измерений рН в электрохимических ячейках Харнеда.

Особенно следует отметить предложенное автором применение метода кулонометрического титрования для измерений водородного показателя в сильнокислотной области. Разработанные меры кислотности и методы передачи значений рН в сильнокислотной области обеспечивают прослеживаемость от рабочих эталонов 3-его разряда до ГПЭ рН.

### **Значимость полученных автором диссертации результатов для развития соответствующей отрасли науки и производства**

Значимость и ценность диссертационной работы С.В. Прокунина заключается в усовершенствовании методов и средств метрологического обеспечения измерений водородного показателя путем применения нового метода определения рН для расширения шкалы в сильнокислотной области, возобновления ресурса измерительных электродов в составе Государственного первичного эталона рН, использования современных методов очистки и синтеза химических веществ для устранения влияния мешающих примесей и повышения эффективности работы измерительного и вспомогательного оборудования для обеспечения прослеживаемости измерений с наивысшей точностью. Работа является важным вкладом в обеспечение единства измерений рН в Российской Федерации и в развитие науки и научных исследований.

Практическая ценность диссертации заключается в возможности

- сохранить измерительные возможности ГПЭ рН в части восполнения парка хлорсеребряных электродов, изготовленных по усовершенствованной методике, и повысить уровень измерительных возможностей Государственного первичного эталона рН путем полного обновления парка измерительных электродов;

- снизить затраты на эксплуатацию эталона рН благодаря экономии драгоценных металлов;

- разработать рабочий эталон рН 2-ого разряда со значением рН=7,00, провести его испытания в целях утверждения типа и организовать серийное производство в ФГУП «ВНИИФТРИ»;

- разработать 7 новых эталонов сравнения в виде высокочистых химических веществ, предназначенных для обеспечения качества метрологических работ, проводимых на ГЭТ 54, и для изготовления буферных растворов и стандарт-титров, выпускаемых ФГУП «ВНИИФТРИ»;

- расширить диапазон измерений рН в сильнокислотную область и разработать меры кислотности для воспроизведения значений водородного показателя с целью проведения калибровки и поверки СИ, применяющихся в медицине, экологии и химической промышленности;

- внедрить в практику российских организаций рабочий эталон 2 разряда со значением  $pH=7,00$  для метрологического обеспечения СИ водородного показателя, в том числе импортного производства;

- усовершенствовать Государственный первичный эталон рН ГЭТ 54 и внедрить в метрологическую практику Государственную поверочную схему для средств измерений рН.

- провести работы по уточнению базы опорных значений рН буферных растворов для пересмотра рекомендации Международной Организации Законодательной Метрологии (МОЗМ Р 54) «Шкала рН водных растворов». Последняя версия документа одобрена всеми членами подкомитета SC 3 рН-metry, TC17 МОЗМ.

#### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационного исследования**

Результаты научной работы Прокунина С.В. рекомендованы для использования в национальных метрологических институтах при дальнейшем совершенствовании системы обеспечения единства измерений показателя активности ионов водорода в водных растворах, а также в региональных центрах стандартизации, метрологии и испытаний Российской Федерации, в научных организациях и на предприятиях при выполнении работ, связанных с измерениями, поверкой и калибровкой средств измерений рН.

Также рекомендуется использовать результаты диссертационного исследования при разработке мер кислотности в диапазоне рН от 0,01 до 1,00 для метрологического обеспечения приборов медицинского назначения.

### **Оценка структуры и содержания работы, ее завершенности**

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 446 наименований и 2 приложений. Общий объем работы составляет 327 страниц машинописного текста, включая 137 рисунков и 73 таблицы. Представленные материалы достаточно полно характеризуют результаты проведенных исследований. Объем рассмотренных работ по исследуемой проблеме обеспечивает необходимую глубину анализа поставленных вопросов. При использовании результатов работ других авторов в тексте диссертации приведены соответствующие ссылки. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию по основным научным положениям, результатам теоретических исследований и проведенных экспериментов, содержанию опубликованных работ.

### **Соответствие содержания диссертации паспорту специальности**

По поставленным целям, задачам, решаемым проблемам, содержанию и полученным результатам диссертационная работа Прокунина Сергея Викторовича соответствует областям исследований паспорта научной специальности 2.2.10 - Метрология и метрологическое обеспечение (Технические науки) по следующим пунктам: 1. Создание новых научных, технических и нормативно-методических решений, обеспечивающих повышение качества продукции. 3. Проведение фундаментальных научных исследований по изысканию и использованию новых физических эффектов с целью создания новых и совершенствованию существующих методов и средств измерений высшей точности. 5. Совершенствование системы обеспечения единства измерений и метрологической инфраструктуры страны. 6. Совершенствование форм, методов и средств повышения эффективности использования измерений в инфраструктуре качества страны; 7. Разработка и внедрение новых Государственных эталонов единиц измерений величин, позволяющих существенно повысить единство и точность измерений.

## Замечания и рекомендации по диссертационной работе

В качестве замечаний и рекомендаций необходимо отметить следующее.

1. Целесообразно продолжить проведенные автором исследования влияния изотопного состава воды на водородный показатель буферных растворов. Экспериментальные исследования, описанные в диссертации, были проведены с водой, обогащенной дейтерием. Представляет интерес исследования в системах протий-дейтерий и протий-дейтерий - тритий. Эти исследования весьма актуальны, т.к. в мире в настоящее время широко распространяются реакторы с использованием в качестве теплоносителя и замедлителя нейтронов тяжелой воды. Изменение изотопного состава теплоносителя, происходящее в процессе эксплуатации, ведет к изменению водородного показателя и требует его контроля. Дальнейшие исследования дадут возможность разработать процедуру приготовления буферных растворов для калибровки СИ, работающих в средах с измененным изотопным составом и разработать шкалу активности ионов дейтерия.

2. По тексту диссертации для выражения содержания определяемого вещества некорректно используется термин «концентрация», что не соответствует применяемым в диссертации терминам «молярная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>», «моляльность, моль/кг» и «массовая доля, %». Указанные величины имеют разные размерности и не могут описываться одним термином «концентрация».

3. Не приведены обозначения и размерности входящих в формулу 2.4 (стр. 99) следующих величин: универсальной газовой постоянной  $R$ , постоянной Фарадея  $F$ . Символ  $p_{H_2}$  ошибочно назван давлением водорода, вместо парциального давления водорода. Указанные неточности затрудняют использование уравнения для расчетов.

Следует отметить, что указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, выполненной на высоком научном и техническом уровне.



### **Полнота опубликованных результатов работ**

По теме диссертации опубликовано 58 научных работ, из них: 22 в изданиях, включенных в перечень рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК. Получено 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ. В совместных работах вклад автора является определяющим. Основные результаты и положения, выносимые на защиту, достаточно полно отражены в опубликованных работах.

### **Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней»**

Диссертация Прокунина Сергея Викторовича, на соискание ученой степени доктора технических наук является законченной научно-квалификационной работой и выполнена на высоком научном и техническом уровне. Результаты диссертационных исследований позволяют решить актуальную научную проблему расширения шкалы рН в сильноокислотной области и создания рабочих эталонов рН нового поколения и тем самым устранить несоответствие существующей системы обеспечения единства измерений водородного показателя современным требованиям научно-технологического развития Российской Федерации.

Считаем, что диссертация Прокунина С.В. «Совершенствование системы обеспечения единства измерений показателя активности ионов водорода в водных растворах», представленная к защите на соискание ученой степени доктора технических наук, полностью отвечает критериям, которым должна отвечать диссертация, изложенным в пунктах 9-11, 13,14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 года (с изменениями на 18 марта 2023 года) № 842, а её автор Прокунин Сергей Викторович заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 2.2.10 «Метрология и метрологическое обеспечение (Технические науки)».

Отзыв подготовлен в отделе метрологического обеспечения физико-химических измерений Федерального государственного бюджетного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы».

Начальник сектора, к.х.н.

Рутенберг Ольга Липовна

Подпись Рутенберг Ольги Липовны заверяю.

Начальник отдела кадров ФГБУ «ВНИИМС»



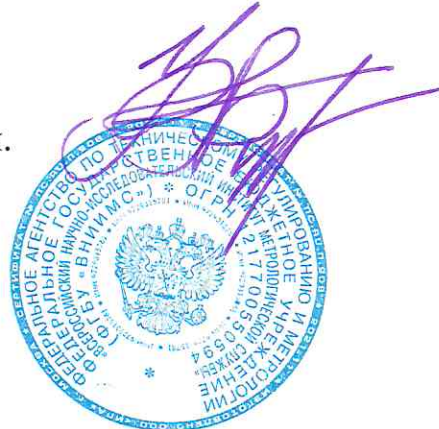
м.п.

Матвиенко О.Ю.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании секции № 1 «Научные исследования и разработки в области метрологии» НТС ФГБУ «ВНИИМС» (протокол заседания №5 (41) от 22 августа 2023 г.).

Председатель секции №1

НТС ФГБУ «ВНИИМС», д.т.н.



Ф.В. Булыгин

Контактная информация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
«Всероссийский научно-исследовательский институт  
метрологической службы»

Адрес: 119361, г. Москва, вн. тер. г. муниципальный округ

Очаково-Матвеевское, ул. Озерная, 46;

тел. Кафедры +7495 4373729

e-mail: [office@vniims.ru](mailto:office@vniims.ru)

e-mail: [chem@vniims.ru](mailto:chem@vniims.ru);