

В диссертационный совет 32.1.004.01
141570, Московская область,
г. Солнечногорск, р.п. Менделеево,
ФГУП «ВНИИФТРИ»

ОТЗЫВ

официального оппонента

доктора химических наук, профессора, Генерального директора
ООО «Эконикс-ЭКСПЕРТ» Зайцева Николая Конкордиевича
на диссертационную работу Прокунина Сергея Викторовича
«Совершенствование системы обеспечения единства измерений показателя
активности ионов водорода в водных растворах», представленную на
соискание ученой степени доктора технических наук по специальности
2.2.10 - Метрология и метрологическое обеспечение (Технические науки)

1. Актуальность темы

Диссертация Прокунина Сергея Викторовича посвящена актуальной научной проблеме - совершенствованию системы обеспечения единства измерений показателя активности ионов водорода в водных растворах, применительно к Государственному первичному эталону показателя рН активности ионов водорода. Тема диссертации отвечает как насущным потребностям в целом метрологической практики, так и актуальной проблематике повышения точности Государственного первичного эталона рН, который является главным элементом Государственной поверочной схемы для средств измерений рН.

К началу работы автора по обсуждаемой проблеме, более 10 лет тому назад, практически отсутствовало централизованное метрологическое обеспечение

измерений водородного показателя, включая сильнокислотную область, а существенное развитие приборостроения, включая измерительные электроды, настоятельно требовало совершенствования государственного первичного эталона рН, государственной поверочной схемы, рабочих эталонов для метрологического обеспечения рабочих средств измерений в этой области.

Для этого автором был проведён значительный объем анализа существующих методов измерений водородного показателя в различных областях шкалы рН, что позволило обосновать их оптимальный выбор для метрологического обеспечения измерений рН, как с точки зрения минимизации неопределенности измерений, так и технологической и технической их реализации в прецизионной аппаратуре. Поэтому тема диссертации Прокунина С.В., посвященная исследованию, разработке, подбору и опробованию всего ряда высокоточных средств измерений, на основе различных методов измерений и анализа неопределенности результатов измерений водородного показателя весьма современна и важна.

Актуальность темы диссертации подтверждается также практической востребованностью полученных результатов, подтвержденных положительной государственной и международной апробацией, например, создание рабочего эталона рН с нестандартным значением $pH = 7,00$, который очень востребован на территории Российской Федерации.

2. Анализ содержания диссертации (Общая характеристика диссертации)

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературных источников из 446 наименований и 2 приложений.

Во введении обоснована актуальность проблемы, описаны объект, предмет и методы исследования, цель диссертации, решаемые задачи, выносимые на защиту положения.

Первая глава диссертации посвящена обзору возможных методов измерения водородного показателя. В ней анализируются достоинства и недостатки колориметрического, потенциометрического и спектрально-люминесцентного методов измерений водородного показателя. Приводится подробное описание первичного метода определения, который является самым точным и хорошо воспроизводимым. Охарактеризованы области применения измерений водородного показателя, основные из них: процессы производства металлических покрытий, химическая промышленность, сельское хозяйство, медицинские технологии и др. Также представлен состав государственного первичного эталона ГЭТ 54-2011 и уровень метрологического обеспечения измерений водородного показателя до выполнения диссертационной работы. Глава завершается разделом, в котором приводится бюджет неопределенности измерений рН и выводами, из которых автор четко сформулировал проблему, которую нужно решить при выполнении диссертационной работы.

Во второй главе приводятся результаты исследований по уточнению значений шкалы рН в диапазоне от 1 до 12 и подтверждению метрологической стабильности эталонных буферных растворов входящих в состав Государственного первичного эталона рН. Приводится подробная методика измерений на эталоне, описываются основные измерительные составляющие. Результаты исследований позволили провести работы по пересмотру рекомендации Международной Организации Законодательной Метрологии (МОЗМ) 54 «Шкала рН водных растворов». Глава завершается описанием разработанной программы, для автоматической регистрации получаемых значений на Государственном эталоне рН.

Третья глава диссертации посвящена модернизации изготовления измерительных электродов входящих в состав Государственного первичного эталона рН. Автор лично обнаружил проблему, связанную с увеличением разницы потенциалов между хлорсеребряными электродами, которую подтвердил при проведении международных ключевых сличений.

Измерительные электроды являются основным средством измерений, от которого зависит точность определения водородного показателя, поэтому проделанная автором работа является очень значимой и актуальной, так как обновление электродной базы является основной задачей при эксплуатации Государственного первичного эталона рН. В результате проведенной работы по модернизации изготовления водородных электродов, автору удалось снизить без потери точности время платинирования электрода и количество затрачиваемой платины, что в свою очередь привело к снижению суммарного времени применения эталона и экономии средств затрачиваемых при эксплуатации эталона.

Также следует отметить результаты экспериментальных исследований потока газообразного водорода, который подается в электрохимическую ячейку для обеспечения работы водородного электрода. Исследования позволили оптимизировать режимы работы системы подачи газов и производить настройку автоматического регулирования подаваемого водорода. В результате проведенных исследований была доказана высокая эффективность разработанной системы автоматической подачи газов на основе регуляторов массового расхода газов, которая предотвращает пульсацию потока и уменьшает разброс регистрируемых значений.

Все проведенные исследования в третьей главе в итоге позволили автору снизить суммарную стандартную неопределенность измерений рН с 0,0020 до 0,0015, что является хорошим показателем, при эксплуатации Государственного первичного эталона рН.

В четвертой главе представлены способы устранения влияния химических примесей находящихся в исходных веществах применяемых при изготовлении эталонных буферных растворов, которые входят в состав Государственного первичного эталона рН. Уменьшение количества примесей в химических веществах подтверждается автором экспериментально, с помощью современного и сверхточного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS. Использование различных методов очистки и

синтеза веществ позволило максимально уменьшить неопределенность измерений рН по типу В на 33 %, а результатом работы стало создание рабочего эталона рН 2 разряда со значением 7,00.

В пятой главе представлена методика определения водородного показателя водородного показателя в сильнокислотной области и методика создания мер кислотности в диапазоне от 0,01 до 1,2. В качестве основы для создания мер была выбрана соляная кислота, так как работы были направлены на метрологическое обеспечение медицинских анализаторов желудочно-кишечного тракта человека.

Для измерения абсолютной концентрации ионов водорода автором создана кулонометрическая установка с ячейкой горизонтального типа. Установка была опробована и установлено, что все значения мер кислотности воспроизводятся и хорошо согласуются между собой с суммарной стандартной неопределенностью не превышающей 0,0082. Меры обладают стабильностью метрологических характеристик в течении 6 месяцев со дня изготовления, что подтверждено в работе экспериментально.

Глава 6 посвящена анализу результатов сличений Государственного первичного эталона рН проведенных за время работы над диссертацией. Все результаты полученные в сличениях положительные, что снимает вопросы о правильности выбранных путей по модернизации измерительного оборудования в составе Государственного первичного эталона рН. В завершении главы приводятся результаты совершенствования эталона рН и подтверждение эквивалентности метрологических характеристик с зарубежными аналогами первичных эталон рН.

В заключении сформулированы основные результаты полученные автором лично и выводы по проведенной работе. В приложениях представлены свидетельства об утверждении типа СИ на стандарт-титр и буферный раствор рН 7,00 и схема совершенствованного эталона.

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

Достоверность и обоснованность

При обосновании научных положений и постановке научной проблемы, диссертантом использованы достоверные общепринятые методы физико-химического анализа жидких сред и методики обработки экспериментальных данных, подтверждаемые экспериментальными исследованиями, проведенными с использованием современного сертифицированного оборудования, программного обеспечения и средств измерений, имеющих действующие свидетельства о поверке и сертификаты калибровки.

Обоснованность выводов и результатов экспериментальных исследований подтверждается положительными результатами международных сличений с другими эталонами рН различных стран. Результаты исследований прошли апробацию в многочисленных научных конференциях и публикациях.

Научная новизна результатов диссертации заключается в следующем:

1. Усовершенствован метод изготовления хлорсеребряных электродов, учитывающий установленные взаимосвязи между длительностью хлорирования и массой активного слоя электрода, что ведет к снижению неопределенности измерений рН;

2. Впервые установлен оптимальный режим нанесения платиновой черни на поверхность водородного электрода, позволяющий сократить разность потенциалов между электродами и снизить неопределенность измерений рН;

3. Впервые установлена зависимость однородности поверхности, и стабильности 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 Харнеда;

5. Впервые проведена оценка влияния примесей на смещение величины водородного показателя эталонных буферных растворов рН. Установлено, что для изготовления эталонных буферных растворов рН необходимо использовать химические реактивы со степенью чистоты не хуже «особо чистый»;

6. Впервые предложено применение метода кулонометрического титрования для измерений водородного показателя в сильнокислотной области. Разработанные меры кислотности и методы передачи значений рН в сильнокислотной области обеспечивают метрологическую прослеживаемость от рабочих эталонов 3 разряда до ГПЭ рН.

Проведенный диссертантом анализ известных научно-технических публикаций указывает на оригинальность и новизну полученных результатов.

Теоретическая ценность научных результатов и практическая значимость состоит в:

- совершенствовании Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах, разработке и внедрении Государственной поверочной схемы для средств измерений рН и создании рабочего эталона рН 2 разряда.

- обеспечении сохранности измерительных возможностей Государственного первичного эталона рН, в части восполнения по усовершенствованной методике запаса хлорсеребряных электродов.

- снижении финансовых затрат при эксплуатации эталона рН, в части экономии драгоценных металлов.

- разработке и испытании рабочего эталона рН=7,00 нового поколения на основе высокочистых химических веществ.

Проведенные работы признаны международным метрологическим сообществом в сфере электрохимических измерений в рамках рабочей

группы по электрохимическому анализу при Международном Бюро Мер и Весов г. Париж, членом которой является диссертант.

Научные положения выносимые на защиту полностью соответствуют результатам, полученным в ходе выполнения диссертационной работы. Уровень внедрения результатов работы, личный вклад автора, апробация и научные публикации по теме диссертации не вызывают никаких сомнений в их достоверности и научной значимости.

Соответствие паспорту специальности

Тема диссертации полностью соответствует паспорту научной специальности 2.2.10 - Метрология и метрологическое обеспечение (Технические науки) в части направлений исследований:

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.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. Автор диссертации проанализировал бюджет неопределенности при определении водородного показателя. Из текста работы неясно, в

какой степени приведенный анализ приложим для определения других показателей рХ.

2. Применение кулонометрии расширяет возможности метода, так как производится перекрестное определение термодинамической активности (потенциометрически) и абсолютной концентрации (кулонометрически). Можно ли на этой основе расширить методы измерения показателя кислотности на дейтерированные растворы?
3. В диссертации не просматриваются подходы к измерению водородного показателя в неводных и смешанных (например, водно-спиртовых) растворах, в частности, проблема скачка потенциала на ключах электродов сравнения.

Оценка диссертационной работы в целом

Указанные в отзыве замечания носят частный характер, не снижают научную и практическую значимость работы, а носят характер пожеланий дальнейших исследований. Работа является вкладом в политику борьбы за качество в жизненно важной области физико-химических измерений.

Представленный научный труд весьма разнообразен по количеству измерительных составляющих в Государственном эталоне рН, и, следовательно, по использованным подходам и методам измерений. Поэтому автору пришлось практически, технологически и методически совершенствовать целый комплекс метрологической аппаратуры и особенности её использования.

Структура диссертация построена в соответствии с решением научных задач и логично структурирована. Материал диссертации насыщен поясняющими иллюстрациями, таблицами и математическими формулами, в том числе результатов проведенных экспериментов и сличений. Достаточно подробно рассмотрены источники неопределенности результатов измерений и методы их расчета, а также прикладные результаты работы с рабочими эталонами рН.

Оценивая работу в целом, следует отметить, что она является завершенной научно-квалификационной работой, обладающей внутренним единством. Результаты диссертационной работы Прокунина С.В. представляют собой решение научной проблемы, имеющей существенное значение для системы обеспечения единства измерений водородного показателя, что вносит значительный вклад в развитие страны.

Результаты исследований отражены в 58 научных публикациях, из них: 22 в изданиях, включенных в перечень рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК. Получено 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ. Вклад других авторов использован корректно с указанием ссылок на совместные работы.

Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание работы.

Заключение

Диссертация Прокунина Сергея Викторовича, на соискание ученой степени доктора технических наук является актуальной, практически значимой и обладает существенной новизной. Она является самостоятельной законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические решения, внедрение которых в метрологическую практику вносит значительный вклад в развитие страны за счет повышения точности и надежности проведения измерений водородного показателя на Государственном первичном эталоне рН. По результатам работы разработаны и внедрены новые рабочие эталоны и меры рН, как в нейтральной области шкалы рН, так и в сильнокислотной.

Считаю, что диссертационная работа «Совершенствование системы обеспечения единства измерений показателя активности ионов водорода в водных растворах» полностью соответствует требованиям Министерства науки и высшего образования РФ, предъявляемых к диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук, в частности критериев

изложенных в пп. 9 - 14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г., № 842 (ред. 18.03.2023), и соответствует паспорту научной специальности 2.2.10 - «Метрология и метрологическое обеспечение», а её автор, Прокунин Сергей Викторович, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по указанной специальности.

Официальный оппонент

Доктор химических наук, профессор
Генеральный директор ООО «Эконикс-ЭКСПЕРТ»

« 8 » сентября 2023 года

Зайцев Николай Конкордиевич

Подпись Зайцева Николая Конкордиевича удостоверяю.

Начальник отдела кадров



Н. Б. Гаврилова

Зайцев Николай Конкордиевич

Доктор химических наук, профессор
Генеральный директор ООО «Эконикс-ЭКСПЕРТ»
108811, г. Москва, п. Московский, Киевское Шоссе 22-й км, Домовл.4, стр.2,
блок Г, 13 подъезд (офисный), этаж 6, офис 603г (Бизнес-Парк «Румянцево»)
Тел. +7 (499) 600-23-45
E-mail: nk_zaytsev@mail.ru

Я, Зайцев Николай Конкордиевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Прокунина Сергея Викторовича и их дальнейшую обработку.

Н.К. Зайцев