

ОТЗЫВ

официального оппонента

доктора технических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории аналитической спектроскопии и метрологии наночастиц Федерального государственного бюджетного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений»

Левина Александра Давидовича

на диссертацию 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

Актуальность темы диссертационной работы

Измерения водородного показателя (рН) относятся к одним из самых распространенных методов контроля состава водных растворов и других жидких сред. рН является важнейшей физико-химической величиной, характеризующей кислотно-щелочные свойства растворов. Средства измерений рН по их количеству и номенклатуре занимают одно из первых мест среди анализаторов жидкости, их парк составляет несколько миллионов приборов в Российской Федерации. Они применяются практически во всех отраслях промышленности, в сельском хозяйстве, экологии, медицине и научных исследованиях.

Представленная диссертационная работа посвящена актуальной научно-технической проблеме повышения точности измерений водородного показателя и расширения шкалы рН в сильнокислотную область. Одним из основных результатов работы является существенное усовершенствование Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах (ГЭТ 54) – главном звене поверочной схемы для средств измерений рН. Актуальность работы по совершенствованию этого эталона не вызывает сомнений, ввиду необходимости обеспечения

существенного улучшения метрологических характеристик измерений рН в связи с возросшими требованиями, возникшими в последние годы в названных выше областях. При этом научно-технический уровень государственных первичных эталонов должен соответствовать уровню аналогичных эталонов, используемых в национальных метрологических институтах наиболее развитых в научном и техническом отношении стран, или превосходить его. Поэтому результаты, полученные в диссертационной работе Прокунина С.В. крайне важны и востребованы.

Структура и содержание диссертационной работы

Текст диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к оформлению диссертационной работы, и имеет достаточное количество поясняющих рисунков и таблиц. Научные положения выносимые на защиту, изложенные в работе, имеют четкую и ясную формулировку.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка используемых литературных источников (446 наименований) и 2 приложений. Текст диссертации изложен на 327 страницах, включая 137 рисунков и 73 таблицы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы решаемая научная проблема, цель и задачи исследования. Показана научная новизна работы, приведены научные положения, выносимые на защиту, обоснована практическая значимость результатов.

В первой главе представлен обзор литературных данных, где рассмотрены способы измерения рН, сферы использования измерений рН и аппаратное обеспечение Государственного первичного эталона рН ГЭТ 54-2011 до выполнения диссертационной работы. В выводах из проведенного литературного обзора подчеркивается важность метрологического обеспечения сильноокислотной области рН.

Во второй главе описана методика проведения измерений на Государственном первичном эталоне рН, представлены результаты

исследований стабильности метрологических характеристик эталонных буферных растворов, используемых в составе ГЭТ 54. Неопределённость измерений рассчитывалась с помощью компьютерной программы «GUM Workbench Pro», что снижает вероятность внесения дополнительной ошибки из-за наличия человеческого фактора.

В третьей главе, на примере результатов международных ключевых сличений ГЭТ 54, продемонстрирована проблема в необходимости обновления парка хлорсеребряных электродов. Глава посвящена совершенствованию технологий изготовления хлорсеребряных и водородных электродов, а также модернизации газовой системы необходимой для нормального насыщения водородного электрода. В результате проведенных работ неопределенность по типу В удалось снизить более чем на 30%, а суммарная стандартная неопределенность уменьшилась на 15 %.

В четвертой главе приводятся результаты исследований влияния чистоты химических веществ, используемых при изготовлении буферных растворов на действительную величину водородного показателя. Для уменьшения влияния примесей автором предложено решение, заключающееся в очистке и синтезе химических веществ перед приготовлением эталонных буферных растворов. В результате проведенных работ, на основе полученных особо чистых веществ был создан рабочий эталон рН 2-го разряда 7,00, который был успешно внедрен в практическую деятельность при проведении метрологических работ.

В пятой главе представлены разработанные автором методика измерений водородного показателя в сильнокислотной области и методика приготовления мер кислотности рН для хранения, воспроизведения и передачи значений рН. Предложенные меры изготовлены на основе соляной кислоты и имеют метрологическую стабильность 6 месяцев.

Шестая глава подводит итог диссертации, где описываются результаты работ по совершенствованию Государственного первичного эталона рН и приводятся положительные результаты 7-ми международных сличений, которые подтверждают каждое научное положение, выносимое на защиту. Немаловажным является представленная в этой главе переработанная Государственная поверочная схема для средств измерений рН приведенная в конце главы.

В заключении сформулированы основные выводы и результаты диссертационной работы.

В приложениях приведены свидетельства об утверждении типа на разработанные в рамках диссертационного исследования стандарт-титры и буферные растворы, и принципиальная схема модернизированного Государственного первичного эталона рН.

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

Обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов подтверждается корректной постановкой проблемы исследования, использованием для решения поставленной проблемы методов, базирующихся на использовании высокопрецизионных электрохимических методов анализа и статистических методах обработки полученных результатов. Также обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов подтверждаются положительными результатами ключевых международных сличений под эгидой Международного Бюро Мер и Весов, где обновленный эталон подтверждает свою эквивалентность и измерительные возможности относительно эталонов рН, эксплуатируемых в других странах.

Научной новизной обладают следующие результаты диссертационной работы:

- усовершенствован метод изготовления хлорсеребряных электродов, учитывающий установленные взаимосвязи между длительностью хлорирования и массой активного слоя электрода, что ведет к снижению неопределенности измерений pH;

- впервые установлен оптимальный режим нанесения платиновой черни на поверхность водородного электрода, позволяющий сократить разность потенциалов между электродами и снизить неопределенность измерений pH;

- впервые установлена зависимость однородности поверхности, и стабильности потенциала водородного электрода при нанесении платиновой черни на поверхность электрода от стабильности источника постоянного тока;

- впервые обнаружен эффект влияния пульсации потока водорода на точность измерений pH в электрохимических ячейках Харнеда;

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

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

Теоретическая ценность научных результатов и практическая значимость

Теоретическая ценность и практическая значимость диссертации заключается в следующих результатах, полученных при участии автора:

- выявлены основные проблемы в области измерений водородного показателя, нерешенные в настоящее время исходя из чего, были сформулированы основные цели и задачи настоящей работы;

- подтверждены метрологические характеристики Государственного первичного эталона рН и обнаружено, что парк хлорсеребряных электродов требует обновления;

- разработана и зарегистрирована в Федеральной службе по интеллектуальной собственности программа рНох 1.0. для автоматизации сбора первичных данных при измерении водородного показателя;

- предложен новый метод изготовления хлорсеребряных электродов, который позволил уменьшить неопределённость измерений рН по типу В на 16 %;

- предложен новый метод изготовления водородных электродов, который позволил снизить расходы платины на 140 г в год при нормальном цикле эксплуатации первичного эталона рН;

- снижена суммарная стандартная неопределенность измерений рН на 15 % за счет модернизации системы подачи водорода в электрохимические ячейки;

- внедрение методов очистки химических веществ от примесей позволило уменьшить неопределенность измерений рН по типу В на 33 %;

- разработан рабочий эталон рН со значением рН=7,00 для использования в метрологических работах при поверке и испытаниях средств измерений рН;

- проведены работы по метрологическому обеспечению шкалы рН в сильноокислотной области. Разработаны и внедрены в состав Государственного первичного эталона рН 6 мер кислотности;

- проведено совершенствование Государственного первичного эталона с целью поддержания измерительных возможностей в области рН-метрии на уровне ведущих метрологических институтов мира. По итогам всех

проведенных работ суммарная стандартная неопределенность измерений рН уменьшилась на 40 %.

Имеются акты о внедрении результатов работы и свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

Полнота опубликования основных результатов работы в научной печати и соответствие автореферата диссертации

Основные результаты теоретических и экспериментальных исследований, в достаточной мере отражены в 58 научных работах, среди которых 22 в изданиях, включенных в перечень рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК, из них 16 в изданиях, индексируемых в международной библиографической базе «Scopus».

Автореферат полностью соответствует диссертации и отражает основные положения, результаты и выводы работы, включая список опубликованных автором работ.

Замечания по содержанию диссертационной работы

1. Возникают вопросы по предложенной автором методике определения водородного показателя в сильнокислотной области.

С одной стороны, в разделе 1.4.5 литературного обзора диссертации, среди основных трудностей решения этой задачи указываются сложности определения коэффициента активности ионов водорода при $\text{pH} < 1$ и необходимость учета так называемой «кислотной ошибки», обусловленной проникновением кислоты через стеклянную перегородку во внутреннее пространство электрода. В этом же разделе рассмотрены различные подходы к теоретическому расчету названного коэффициента активности.

С другой стороны, в разделе 5.3, где описывается разработанная автором методика определения рН в сильнокислотной области, пути преодоления указанных трудностей не рассматриваются. Лишь сообщается, что «используется значение коэффициента активности соляной кислоты при заданной концентрации (при $T=25^{\circ}\text{C}$)». К чему относится этот коэффициент

(к ионам водорода, к ионам хлора или среднеионный) как он определяется, использовались ли теоретические модели, рассмотренные в литобзоре, не указано.

2. При оценке бюджета неопределенности, приведенной в разделе 1.6 диссертации, не упоминается о составляющей, связанной с приближенным определением коэффициента активности ионов хлора, необходимым для вычисления p_H по результатам измерений в электрохимической ячейке. Для такой оценки используется приближение (иногда его называют конвенцией) Бейтса-Гуггенгейма. Соответствующая формула приводится в диссертации дважды – в литературном обзоре (формула (1.11) и в разделе 2.1, где излагаются собственные результаты автора по уточнению шкалы p_H эталона ГЭТ 54-2011 в диапазоне от 1 до 12 (формула (2.8)). Оценка составляющей неопределенности по типу В, обусловленной использованием этого приближения, представляла бы интерес, поскольку в ранних работах, посвященных этому эталону, утверждалось, что «основным источником рассогласования шкалы p_H с системой СИ является методическая погрешность используемой конвенции Бейтса- Гуггенгейма» (см. И.И. Максимов, «Разработка, создание и внедрение в метрологическую практику России и стран СНГ Государственного первичного эталона шкалы p_H нового поколения», Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата тех. наук, М, 2000, стр.17).

3. Имеется ряд пробелов и неточностей при изложении материала в диссертации и автореферате.

3.1 На стр.242 диссертации приведена формула (5.7) для значения потенциала эталонного электрода сравнения $E_{э.т.}$. Откуда взята эта формула, остается неясным, нет ссылок ни на предыдущие разделы диссертации, ни на какие-либо литературные источники.

3.2 В разделе автореферата «Методология и методы исследования» (стр.8) указывается «При выполнении диссертационной работы применялись

современные электрохимические методы анализа водных сред (прямое измерение ЭДС сдвоенных химических цепей, кулонометрическое титрование, атомно-эмиссионная спектроскопия)». Во-первых, ни в диссертации, ни в автореферате нигде не упоминается об использовании атомно-эмиссионной спектроскопии, а во-вторых, она не относится к электрохимическим методам.

3.3. В начале стр.14 автореферата указывается, что «было установлено, что ГПЭ рН обеспечивает воспроизведение показателя рН активности ионов водорода в водных растворах с *расширенной стандартной неопределенностью* измерений рН, не превышающей 0,0040, при коэффициенте охвата $k = 2$ и температуре $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ».

Неопределенность может либо стандартной, либо расширенной.

Указанные недостатки не критичны в представленной диссертации и не влияют на общую положительную оценку работы.

Общее заключение по диссертационной работе

Диссертация Прокунина Сергея Викторовича, на соискание ученой степени доктора технических наук является законченным научным трудом, в котором решена важная научная проблема имеющая существенное значение для поддержания метрологического статуса России на мировом уровне в области измерений водородного показателя.

Основные результаты диссертации в достаточной степени отражены в отечественных и зарубежных научных изданиях и успешно апробированы на международных и всероссийских конференциях, а также при участии в международных ключевых сличениях проводимых Международным Бюро Мер и Весов.

Содержание диссертации, автореферата и опубликованных по результатам диссертационного исследования работ подтверждают высокий профессиональный уровень соискателя, глубокое понимание им рассматриваемых в работе проблем, хорошее владение как теоретическими

основами рН метрии, так и технологическими особенностями построения средств измерений в этой области. Обращает на себя внимание тщательный и продуманный подход, проявленный при выполнении экспериментальной части работы.

Считаю, что диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне и соответствует всем критериям Постановления Правительства Российской Федерации «О порядке присуждения ученых степеней» и паспорту специальности 2.2.10 - Метрология и метрологическое обеспечение (Технические науки), а её автор Прокунин Сергей Викторович заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 2.2.10 - «Метрология и метрологическое обеспечение» (Технические науки).

Официальный оппонент,
доктор технических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории аналитической спектроскопии и метрологии наночастиц Федерального государственного бюджетного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений»

Левин Александр Давидович

25 сентября 2023 года

Подпись Левина Александра Давидовича удостоверяю.

Директор ФГБУ «ВНИИОФИ»



И.С. Филимонов

ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений» (ФГБУ «ВНИИОФИ»)

Почтовый адрес: 119361, г. Москва, ул. Озерная д. 46

телефон: +7(495) 781-24-55, электронная почта: levin-ad@vniiofi.ru