

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертационную работу СОБИНОЙ 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»

1. Актуальность темы

Актуальность представленной работы не вызывает сомнений. Действительно обеспечение достоверной информации в области физико-химических и биологических измерениях является одной из первоочередных задач метрологического научного общества России.

В настоящее время эталонная база в этой области измерений оставляет желать значительного улучшения. Об этом же говорят ряд постановлений правительства и решений научных метрологических институтов России, в которых конкретно указывается на необходимость совершенствования эталонов и поверочных схем в области измерения физико-химического состава и свойств веществ.

Поиски конкретного решения создания комплекса государственных первичных эталонов единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых материалах осуществляется на основе различных физико-химических эффектов: кулонометрии, гравиметрии, атомной абсорбции, масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, жидкой и газовой хромато-масс-спектрометрии, жидкостной хроматографии. При этом кулонометрия, как принцип измерения, являясь абсолютным, рекомендована в качестве прямого первичного метода для определения количества вещества Международным бюро мер и весов (МБМВ).

Поэтому тема диссертационной работы А.В. Собиной, посвященная разработке государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования, безусловно, своевременна, крайне важна и перспективна.

Актуальность диссертационной темы подтверждается также ее практической востребованностью, признанием результатов работы международным научным сообществом и практической реализацией, в том числе необходимых нормативных документов.

2. Научная новизна и достоверность основных положений диссертации.

Научная новизна диссертации в целом заключается в создании государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации в жидких и твердых веществах и материалах на основе метода кулонометрического титрования повышенной точности.

Для реализации этой задачи автором впервые решены следующие проблемы.

1. Предложена новая технология измерения и конструкция кулонометрической ячейки для реализации титрования, обеспечивающая повышение точности воспроизведения содержания основного компонента в 1,5 – 2 раза по сравнению с существующей установкой.
2. Разработана математическая модель процесса измерения содержания компонентов методом кулонометрического титрования, позволяющая проанализировать влияние сопутствующих измерению факторов, вносящих неопределенность в результат измерения.
3. Выполнен анализ вкладов различных источников неопределенностей воспроизведения единиц массовой доли и

массовой концентрации компонента с помощью государственного первичного эталона.

4. Осуществлена оптимизация режимов процесса измерения проб на предварительных, основных и заключительных этапах титрования.
5. Предложена и конкретизирована технология и средства передачи единиц определения массовой доли и массовой концентрации компонентов от государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования рабочим средством в виде эталонов сравнения и стандартных образцов для реализации поверочной схемы.

Достоверность и обоснованность основных положений и выводов диссертационной работы подтверждается

- корректным теоретическим анализом процесса измерения с помощью метода кулонометрического титрования с целью его совершенствования и основ создания новой конструкции ячейки с лучшими метрологическими характеристиками;

- положительными результатами международных сличений по измерению содержания компонентов с помощью разработанного государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонентов в жидких и твердых веществах, проведенных под руководством Международного бюро мер и весов;

- успешными испытаниями стандартных образцов состава твердых тел с аттестованным значением молярной концентрации ионов водорода, в частности для реализации предложенной поверочной схемы;

- широкой апробацией положений и выводов диссертации в международной и российской печати и на международных и государственных, научно-технических кворумах.

3. Ценность для науки и практики

Научная значимость диссертационной работы заключается в разработке технологии и техники совершенствования метода кулонометрического титрования, позволившей создать новый первичный государственный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах с улучшенными метрологическими характеристиками.

Практическая ценность работы состоит из

- выполненной новой электрохимической ячейки с оптимальным режимом титрования, повышенной чувствительностью и сниженной неопределенностью результатов измерения;

- разработанной поверочной схемы в ранге национального стандарта, что практически позволяет обеспечить эффективную систему передачи единиц массовой доли и массовой концентрации компонентов с помощью высокоточных измерительных установок и стандартных образцов рабочим средствам измерения в различных регионах России;

- создания нового первичного государственного эталона массовой доли и массовой концентрации с подтвержденной на международном уровне уменьшенной расширенной неопределенностью – $0,011 \div 0,030\%$ при $P=0,95$

4. Общая оценка диссертации.

В целом диссертационное исследование представляет законченную самостоятельную научно-исследовательскую работу.

Диссертация логично структурирована, теоретически аргументирована и достаточно иллюстрирована.

Литературный материал, приведенный в диссертации, способствует широкому практическому использованию результатов работы специалистами.

Автореферат соответствует содержанию диссертации и весьма полно отображает основные положения и выводы работы.

5. З а м е ч а н и я п о р а б о т е .

1. Представлялось бы разумным провести хотя бы краткое сравнение различных физических эффектов, которые могут быть положены в принципиальную основу создания эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонентов, по метрологическим характеристикам, а не ссылаться на рекомендации МБМВ по поводу выбора именно кулонометрического титрования.
2. Использование основополагающей зависимости для метода кулонометрического анализа /с.9,(1.1)/ диктует возможность оценки предельно минимальных неопределенностей измерения массы, исходя из качества современных эталонов воспроизведения основных, производных единиц и физических констант, которую следовало бы привести.
3. Проблема влияния примесей у электролитов, поставленная на с.11, не нашла должного анализа, хотя бы на базе экспериментальных исследований на этапе предварительного титрования (82).
4. Не ясно, что представляют оценки «абсолютного значения среднего квадратического отклонения и предела допускаемой погрешности при первичной поверке/ в эксплуатации» для характеристики метрологических свойств микровесов (табл. 2.3).
5. Рассмотренные и используемые средства измерения, входящие в состав высокоточных кулонометрических установок в ряде случаев характеризуются классом точности, однако нигде не указывается по каким ГОСТам и правилам они оценивались (абсолютным, приведенным или относительным значением) и есть ли у них какие либо дополнительные погрешности (например, с.23, 25 и др.).

6. Для нахождения времени титрования, соответствующего точке конца процесса титрования, зависимость изменения рН от времени описывается полиномом третьей степени (2.9), однако после дифференцирования эту точку находят по линейной зависимости без определения влияния отбрасываемых членов на точность определения искомого времени
7. Определение стандартной неопределенности по типу В от влияния независимых входных величин базируется традиционно на использование равномерного закона их распределения (с.69). При этом известно, что в высокоточных измерениях следовало бы сравнить оценки неопределенности по типу В, основываясь на распределение входных величин по нормальному закону как наименее информативному при заданных интервалах изменения величин. К тому же и здесь и в дальнейшем (с.84-86, табл. 3.1-3.4) доверительную вероятность уместно использовать при значении $P=0,997$
8. Как большая и сложная работа она не лишена технических неточностей и опечаток (например, с.25, 38, 39, 91). Автору, по-видимому, следовало привести свои научные труды в списке литературы полностью и дать на них ссылки по тексту диссертации.

6. Заключение по работе

Приведенные замечания носят частный характер, не снижают научной и прикладной значимости работы и направлены на дальнейшие исследования и внедрение созданной эталонной базы.

Совокупность представленных в диссертации материалов следует характеризовать как научно-квалификационную работу, в которой содержится решение проблемы совершенствования эталонной базы России путем создания первичного государственного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонентов жидких и твердых веществах и

материалах с улучшенными метрологическими характеристиками, имеющей существенное значение для развития метрологического обеспечения системы воспроизведения и передачи единиц химических величин в стране.

Работа полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Собина Алена Вячеславовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.11.15 «Метрология и метрологическое обеспечение».

Официальный оппонент,
заведующий кафедрой
Информационно-измерительных технологий
и систем управления
Санкт-Петербургского государственного
технологического университета
растительных полимеров
профессор, доктор технических наук

Г.А.Кондрашкова

Подпись Г.А. Кондрашковой заверяю
Проректор по учебной работе СПб ГТУРП



Е.В. Хардигов

ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский
Государственный технологический
университет растительных полимеров
198095 г. Санкт-Петербург,
ул. И. Черных, д. 4