

119361, Москва, ул. Озерная, 46

Тел.: (495) 437 5577
E-mail: Office@vniims.ru

Факс: (495) 437 5666
www.vniims.ru

10.11.2014 № 205-08/202

На № _____



Председателю
диссертационного совета
д.т.н., проф.
Слаеву В.А.

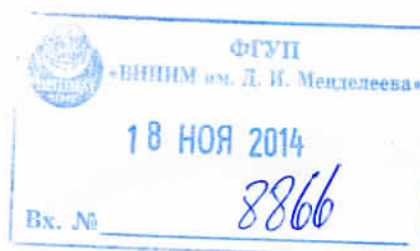
Уважаемый Валерий Абдуллович !

Направляю Вам отзыв ведущей организации на диссертационную работу
Собина Алены Вячеславовны «Разработка государственного первичного
эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в
жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического
титрования»

Заместитель директора д.т.н., проф.

Л.К.Исаев

Рутенберг О.Л.
(495) 437 94 19





УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГУП «ВНИИМС»

Доктор технических наук,

профессор

Кононогов С. А.

10» ноября 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Собина Алены Вячеславовны

**РАЗРАБОТКА ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА ЕДИНИЦ
МАССОВОЙ ДОЛИ И МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТА В ЖИДКИХ
И ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ И МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ КУЛОНОМЕТРИЧЕ-
СКОГО ТИТРОВАНИЯ,**

представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.11.15 – «Метрология и метрологическое обеспечение».

Актуальность темы диссертации

Консультативным комитетом по количеству вещества «Метрология в химии» Международного Комитета мер и весов (МКМВ) кулонометрия рекомендована в качестве прямого первичного метода, т.к. является абсолютным методом, имеющим высокие точностные характеристики.

Разновидность кулонометрии - метод кулонометрического титрования - является оптимальным методом для создания на его основе первичного эталона единиц величин, характеризующих содержание компонента в жидких и твердых веществах и материалах в диапазоне массовой доли от 99 до 100% для многих органических и неорганических веществ, диссоциирующих на ионы, он является высокоточным, доступным в реализации и не требует градуировки. Метод кулонометрического титрования широко применяется для разработки стандартных образцов состава чистых химических веществ, которые являются верхним звеном в иерархической схеме и обеспечивают прослеживаемость результатов измерений содержания компонентов к единицам системы СИ. Национальные эталоны и высокоточные установки, основанные на методе кулонометрического титрования, успешно используют в Германии, Словакии, США, Японии, Корее, Китае, России и других странах.

В конце 70-тых годов прошлого столетия ФГУП УНИИМ была создана «Установка высшей точности для воспроизведения массовой доли основного вещества в стандартных образцах химических веществ методом кулонометрического титрования УВТ 14-А-81», которая возглавляла государственную поверочную схему для средств измерений массовой доли компонентов в веществах и материалах. Проведенный сравнительный анализ показал, что упомянутая установка по точности значительно уступает зарубежным аналогам.

В 2011 г. Техническим комитетом по стандартизации ТК-206 «Эталоны и поверочные схемы» был разработан национальный стандарт ГОСТ Р 8.735.0-2011 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах. Основные положения», устанавливающий структуру комплекса государственных первичных эталонов (ГПЭ) единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах и основные параметры системы передачи единиц от комплекса ГПЭ рабочим средствам измерений. Комплекс включает в себя пять государственных первичных эталонов, разрабатываемых ведущими метрологическими институтами ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, УНИИМ, ВНИИФТРИ, ВНИИОФИ, ВНИИМС и основанных на различных физико-химических принципах: кулонометрии, гравиметрии, атомной абсорбции, масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии, жидкостной хроматографии.

Актуальность диссертации обусловлена необходимостью создания государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования для обеспечения единства аналитических измерений и повышения их точности

Краткое содержание и критический анализ основных научных и практических результатов

В диссертации проанализирована и обобщена информация о метрологических характеристиках аналогичных кулонометрических установок, действующих в разных странах, их приборном составе и конструкции кулонометрических ячеек, а также основных составляющих неопределенности, вносящих наибольший вклад в суммарную стандартную неопределенность

На основе анализа электрохимических ячеек, входящих в состав установок кулонометрического титрования других стран, была разработана новая кулонометрическая (электрохимическая) ячейка. В разработанной ячейке внедрена продувка аргоном всех трех ее камер для минимизации мешающего

влияния углекислого газа воздуха при кислотно-основных реакциях и кислорода воздуха при окислительно-восстановительных реакциях.

Обоснован выбор блоков для включения в состав эталона и оптимизирован режим измерений.

Разработана программа сбора и обработки результатов измерений, которая позволяет получать измерительную информацию от основных средств измерений, строить графики зависимости измеренных величин от времени, рассчитывать значения величин, входящих в уравнения измерений, и транспортировать измерительные данные в удобной форме в среду Excel для оформления протоколов измерений. Разработанная программа сбора и обработки данных позволила сократить время на проведение измерений примерно в 2 раза.

В качестве средств хранения и передачи единиц величин, воспроизводимых эталоном, в состав разработанного эталона включены стандартные образцы состава чистых химических веществ.

Проведен анализ зарубежных стандартных образцов состава чистых химических веществ, аттестованных методом кулонометрического титрования. На основании проведенного анализа и предыдущего опыта ФГУП «УНИИМ» составлен перечень стандартных образцов – эталонов сравнения – для включения в состав разрабатываемого эталона таким образом, чтобы обеспечить средствами хранения и передачи единиц величин от ГПЭ все типы химических реакций, используемых в титриметрии: окислительно-восстановительные, кислотнo-основные, реакции осаждения и комплексообразования. Показана необходимость создания отечественных стандартных образцов состава этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУ), хлорида калия и раствора хлороводородной (соляной) кислоты. Стандартные образцы состава ЭДТУ не производит ни одна страна мира.

Для стандартных образцов, включенных в состав эталона, разработаны методики воспроизведения единиц величин на эталоне, включающие методики измерений и методики оценки неопределенности результатов измерений. Существовавшие методики измерений пересмотрены и актуализированы: проведены исследования по выбору формы и площади генераторных электродов, впервые введена процедура предварительного титрования, на основании расчетов сделаны рекомендации по выбору оптимальных значений силы генераторного тока и режимов предварительного/заключительного титрований.

Разработана математическая модель процесса измерений методом кулонометрического титрования и исследованию метрологических характеристик разработанного ГПЭ.

На основе анализа измерительного процесса методом кулонометрического титрования с применением ГПЭ, а также научно-технической литерату-

ры и информации о достижениях в области кулонометрического титрования зарубежных метрологических институтов были определены факторы, влияющие на точность измерений содержания компонента с применением разработанного ГПЭ.

Порядок передачи размера единиц от ГПЭ до рабочих СИ описан в разработанном национальном стандарте ГОСТ Р 8.735.1-2011 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача размера единиц от государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования», в разработке которого автор принимал участие. В отличие от ранее существовавшей схемы МИ 2639-2001 в соответствии с разработанным национальным стандартом предусмотрена передача единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонента вторичным и рабочим эталонам, в качестве которых используют не только стандартные образцы состава, но и высокоточные измерительные установки

В процессе разработки ГПЭ его измерительные возможности были подтверждены участием в четырех международных ключевых сличениях под эгидой МБМВ по измерению содержания бифталата калия, хлороводородной кислоты и дихромата калия. Результаты международных сличений подтвердили, что разработанный ГПЭ находится на уровне национальных эталонов ведущих мировых метрологических центров.

Разработаны стандартные образцы состава твердых веществ этилендиамина-тетрауксусной кислоты и хлорида калия и раствора соляной кислоты. Значения характеристик неоднородности, стабильности и аттестованные значения СО оценены на основе результатов измерений с применением ГПЭ. При разработке СО твердых веществ состава ЭДГУ и хлорида калия неоднородность оценивали методом однофакторного дисперсионного анализа. При разработке СО состава раствора соляной кислоты неоднородность не оценивали, т.к. материал стандартного образца является истинным раствором. Стабильность СО оценивали методами естественного и изохронного старения.

Чистоту реактивов и режимов высушивания исследовали с использованием различных физико-химических методов: масс-спектрометрии, ИК-Фурье спектроскопии, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, капиллярного электрофореза.

Новые типы СО позволяют в России передавать единицы величин, характеризующих содержание компонента в жидких и твердых веществах и материалах, от ГПЭ, а также использовать их в международной деятельности при участии в ключевых сличениях эталонов. СО состава соляной кислоты был использован при сличении ГПЭ ГЭТ 176-2010 на основе кулонометрического титрования со вторичным эталоном ГВЭТ 176-1-2010 на основе объемного

титриметрического метода анализа. СО состава ЭДТУ широко применяется для градуировки и контроля качества результатов измерений массовой доли азота анализаторов на основе метода Къельдаля и Дюма. СО состава хлорида калия может быть успешно применен для градуировки анализаторов хлорида калия на крупнейшем предприятии ОАО «Уралкалий».

Значимость для науки полученных автором диссертации результатов

- Исследованы различные источники неопределенности воспроизведения единиц массовой доли и молярной концентрации компонента с помощью ГПЭ.
- Разработана математическая модель процесса измерений содержания компонента методом кулонометрического титрования с учетом влияния химических факторов, на основе которой оценена неопределенность измерений содержания основного компонента в жидких и твердых веществах и материалах методом кулонометрического титрования.
- Разработанная кулонометрическая ячейка новой конструкции позволила увеличить чувствительность индикаторной системы, и как следствие, уменьшить в 1,5-2 раза неопределенность измерений, связанную с определением конечной точки титрования.
- Проведенная оптимизация режимов титрования позволила повысить точность измерений количества электричества в процедурах предварительного, основного и заключительного титрований. Включение процедуры предварительного и заключительного титрований дает возможность исключить аддитивные смещения, связанные с несовпадением конечной точки титрования с точкой эквивалентности.
- Конкретизированы средства и порядок передачи единиц от ГПЭ на основе кулонометрического титрования в соответствии с обобщенной государственной поверочной схемой по ГОСТ Р 8.735.0-2011. Разработан национальный стандарт ГОСТ Р 8.735.1, который вошёл в комплекс стандартов, распространяющихся на государственную поверочную схему для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах.
- Разработаны и утверждены новые стандартные образцы состава этилендиаминтетрауксусной кислоты и хлорида калия с аттестованными значениями массовой доли основного компонента и СО состава раствора соляной кислоты с аттестованным значением молярной концентрации, используемые в качестве эталонов сравнения для передачи единиц от ГПЭ. .

Для стандартных образцов, входящих в состав эталона, разработаны методики воспроизведения единиц величин на эталоне, включающие методики измерений и методики оценки неопределенности результатов измерений.

Значимость для практики полученных автором диссертации результатов

Результаты диссертационных исследований позволяют:

- обеспечить при использовании разработанного государственного первичного эталона на основе метода кулонометрического титрования повышение точности воспроизведения содержания основного компонента в 1,5-3 раза по сравнению с существовавшей установкой высшей точности УВТ 14-А-81.
- оценивать с помощью предложенной математической модели процесса измерений методом кулонометрического титрования неопределенность воспроизведения содержания компонента в жидких и твердых веществах и материалах с применением ГПЭ.
- обеспечивать прослеживаемость измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах к единицам системы СИ с использованием созданного государственного первичного эталона в совокупности со стандартными образцами и разработанной новой поверочной схемой, что отвечает международным требованиям к сертификатам калибровки и измерений, выдаваемым национальными метрологическими институтами, для их признания другими странами.
- создать базу метрологического обеспечения выпуска химических реактивов и веществ особой чистоты с погрешностью установления массовой доли основного компонента от 0,05 % до 0,5 % (в настоящее время погрешность составляет от 0,1 % до 1,0 %).
- получить ФГУП «УНИИМ» по результатам проведенных международных сличений признание своих измерительных и калибровочных возможностей на международном уровне.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты работы могут найти применение в деятельности референтных аналитических лабораторий, в лабораториях, разрабатывающих стандартные образцы состава веществ.

Считаем целесообразным продолжить работу по созданию новых высокоточных стандартных образцов – эталонов сравнения.

Общие замечания

1. В выводах и заключении не отражены перспективы дальнейших исследований.

2. Недостаточно четко указано, какие факторы оптимизированы для получения наивысшей точности воспроизведения единиц величин на ГЭТ.

Заключение

Диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для обеспечения единства аналитических измерений и повышения их точности. Предложены методические и практические решения, имеющие существенное значение для науки и метрологической практики в области измерений состава веществ. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Внедрение результатов работы в практическую деятельность подтверждены соответствующими документами.

Автором по теме диссертации опубликованы 24 работы, в том числе 3 статьи, в журналах, рекомендуемых ВАК, 4 в периодически издаваемых российских журналах, 2 в зарубежных журналах, 5 в сборниках трудов, 7 тезисов докладов всероссийских и международных конференций, 3 нормативных документа.

Основные научные положения в достаточной степени аргументированы, представлена аккуратно оформленная диссертация.

Автореферат в полной мере отражает содержание работы.

Диссертация Собина Алены Вячеславовны полностью соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а её автор заслуживает присуждения степени по специальности 05.11.15 – Метрология и метрологическое обеспечение.

Отзыв на диссертацию Собина Алены Вячеславовны «Разработка государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования», заслушан и одобрен на заседании секции № 2 Научно-технического совета ФГУП «ВНИИМС» 31 октября 2014 г., протокол № 73.

Председатель секции
д.т.н., профессор,
Зам. директора ФГУП «ВНИИМС»



Л.К. Исаев

Секретарь секции, к.т.н.,
Зам. начальника отдела

Н.А. Табачникова