

исх. № 9 МАЙ 2024 от \_\_\_\_\_.2024 г.

Ученому секретарю диссертационного совета  
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»  
190005, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., д.19  
К.В. Чекирде

### О Т З Ы В

официального оппонента  
ведущего научного сотрудника ФГБУ «ВНИИОФИ»,  
доктора технических наук

**Левина Александра Давидовича**

на диссертационную работу **Шимолина Александра Юрьевича**  
«Метрологическое обеспечение измерений содержания окислителей и восстановителей в  
высокоочищенных веществах и их растворах методом кулонометрического титрования  
электрогенерированным йодом», представленной на соискание ученой степени  
кандидата технических наук по специальности  
2.2.10 «Метрология и метрологическое обеспечение»

Представленная диссертационная работа Шимолина Александра Юрьевича на тему  
«Метрологическое обеспечение измерений содержания окислителей и восстановителей в  
высокоочищенных веществах и их растворах методом кулонометрического титрования  
электрогенерированным йодом» посвящена совершенствованию системы метрологического  
обеспечения измерений массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов.

Развитие и совершенствование новых технологий и средств измерений состава веществ и  
материалов требует повышение уровня метрологического обеспечения измерений содержания  
йода, а также химических соединений, количественные содержания которых устанавливают  
методом йодометрического титрования.

Основная научная задача исследования состояла в разработке методики количественного  
определения окислителей и восстановителей, обеспечивающей расширенную неопределённость  
не более 0,03 %, за счёт внедрения в работу на ГЭТ 176 способа электрогенерации йода,  
двухстадийного определения содержания компонентов, а также способа «совместного  
приливания», который заключается в одновременном вводе анализируемой пробы и  
электрогенерации титранта.

Основная практическая значимость работы состоит в создании нового стандартного  
образца состава йодата калия, обеспечивающего передачу единиц массовой доли йодата калия,  
йода и кислорода от Государственного первичного эталона ГЭТ 176 с расширенной  
неопределённостью в десять раз меньшей, чем обеспечивали применяемые ранее методики  
количественного определения содержания йода.

В первой главе диссертации обоснован выбор направления исследований на основе  
анализа действующей системы метрологического обеспечения количественного определения  
йода и компонентов, определяемых по реакции йодометрии, в т.ч. методик и средств  
измерений, а также стандартных образцов.

Вторая глава посвящена непосредственной разработке методики определения массовой доли и массовой (молярной) концентрации окислителей и восстановителей на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом, основанной на усовершенствованной математической модели и реализующей двухстадийный процесс определения содержания компонентов, а также предложенный автором способ «совместного приливания». В главе приведены результаты моделирования, позволяющие определить оптимальные параметры методики измерений по критерию минимизации стандартной неопределённости типа В, принципиальные схемы и описание устройства кулонометрической ячейки и разработанной автором системы подачи жидкой пробы.

В третьей главе приведены результаты валидации разработанной методики посредством организации международных ключевых сличений ССQM-K152 «Количественное определение йодата калия». Доказана эквивалентность ГЭТ 176, реализующего разработанную автором методику, национальным эталонам стран-участниц ключевого сличения.

В четвёртой главе приведены исследования метрологических характеристик разработанных автором стандартных образцов состава йодата калия (КЮ<sub>3</sub> СО УНИИМ) – ГСО 11713-2021 – и состава кофеина (Кфн СО УНИИМ) – ГСО 11872-2022. При разработке стандартных образцов исследованы их аттестованные значения, стандартные неопределённости от кратковременной и долговременной нестабильности, стандартные неопределённости от неоднородности, расширенные неопределённости аттестованных значений, а также доказана прослеживаемость аттестованных характеристик к государственным первичным эталонам.

Положения, выносимые на защиту, соответствуют основным научным результатам, полученным в ходе диссертационной работы. Не вызывают сомнений теоретическая и практическая значимость работы, личный вклад автора, апробация работы и её представление в публикациях. Большой интерес представляют обоснованный и реализованный автором диссертации способ совместного приливания титранта и анализируемой пробы, а также приведенный в работе детальный анализ всех составляющих систематической погрешности при кулонометрическом анализе. Выработанные на основе этого анализа рекомендации, а также разработанная автором кулонометрическая ячейка позволили существенно улучшить метрологические характеристики анализов, выполняемых методом кулонометрического титрования.

По диссертационной работе и автореферату имеются некоторые замечания

1) При описании кулонометрического титрования электрогенерированным иодом в диссертации на стр. 27 для расчета содержания тиосульфата натрия приводится формула (4), такая же формула приводится на стр. 13 автореферата. В правой части указанной формулы присутствуют 6 сомножителей, каждый из которых соответствует ошибке измерений, обусловленной определенным фактором (повторяемостью показаний эталона, наличием электроактивных примесей, наличием примесных количеств кислорода в инертном газе и т.п.). Каждой из этих ошибок измерений приписывается размерность моль/кг. Непонятно, почему для расчета содержания вещества нужно перемножать составляющие ошибки его измерения. Дополнительно стоит отметить, что при этом получается явное несоответствие размерностей

левой и правой части указанной формулы, кроме того, массе навески тиосульфата натрия приписана размерность г, а его содержанию – размерность моль/кг.

Таким образом, формула (4), как и аналогичная ей формула (5) для расчета массовой доли йодата калия (стр. 28 диссертации и стр. 14 автореферата) нуждается в уточнении. Также нуждается в разъяснении текст в скобках, повторяющийся после формулы (4) для каждой из составляющих ошибки измерений – «в расчетах математическое ожидание принималось равным нулю, а в общий бюджет неопределенности добавлялась соответствующая стандартная неопределенность».

2) В подразделе диссертации 2.3.2 приводятся, в виде графиков и таблиц, результаты моделирования влияния химических факторов на неопределенность результатов измерений. При этом в некоторых случаях, например, для зависимости неопределенности, обусловленной химическими факторами от времени измерения (табл. 16 и рис.16) и от массы навески и содержания тиосульфат ионов (табл.17 и рис.17), не приводятся в явном виде уравнения, по которым эти данные рассчитаны.

3) В тексте диссертационной работы присутствуют незначительные опечатки и неточности формулировок, которые не влияют на содержание работы.

Указанные замечания не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку диссертационного исследования.

Опубликованные работы, включая статьи в рецензируемых журналах, а также высокая оценка со стороны комиссий конкурсов научных работ, свидетельствуют о том, что представленная диссертационная работа отвечает требованиям Положения ВАК РФ о порядке присуждения учёных степеней.

Диссертация соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, Александр Юрьевич Шимолин, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.2.10 «Метрология и метрологическое обеспечение».

Официальный оппонент,  
ведущий научный сотрудник ФГБУ «ВНИИОФИ»,  
д.т.н.

А.Д. Левин  
«29» мая 2024 г.

Почтовый адрес: 119361, г. Москва, Озёрная ул., 46.  
Тел. +7 (495) 437 56 33, E-mail: levin-ad@vniiofi.ru

Подпись ведущего научного сотрудника ФГБУ «ВНИИОФИ», д.т.н. Левина Александра Давидовича заверяю

Ученый секретарь ФГБУ «ВНИИОФИ»  Л.Н. Анисимова

