

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



ОТЗЫВ

официального оппонента

доктора технических наук, заместителя начальника НИО-6 по научной работе – учёного – хранителя государственного эталона Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений»

Прокунина Сергея Викторовича

на диссертацию Будко Александры Германовны
«Метрологическое обеспечение измерений содержания приоритетных ксенобиотиков (фталатов) в природных и промышленных объектах»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности

2.2.10 - Метрология и метрологическое обеспечение

Актуальность темы диссертационной работы

Измерения содержания приоритетных ксенобиотиков в природных и промышленных объектах являются весьма актуальной задачей, ввиду их широкого применения в различных отраслях промышленности и специализированных химических производствах.

Фталаты являются многотоннажными продуктами органического синтеза в Российской Федерации и широко применяются в качестве пластификаторов и добавок в косметическую продукцию.

Фталаты и их производные являются распространенными

загрязнителями окружающей среды, поэтому их содержание строго нормируется. Загрязнение фталатами окружающей среды возникает в результате их изготовления, а также добавления их в состав пластмасс, которые применяются в потребительских товарах для нужд человека. Выделение фталатов из пластмасс в окружающую среду послужило причиной для внесения их в список приоритетных органических загрязнителей, которые оказывают негативное воздействие на организм человека и стимулируют возникновение хронических заболеваний.

Представленная диссертационная работа Будко А. Г. на тему «Метрологическое обеспечение измерений содержания приоритетных ксенобиотиков (фталатов) в природных и промышленных объектах» посвящена решению актуальной научно-технической задачи определения фталатов в различных природных и промышленных объектах. Актуальность работы не вызывает сомнений, в силу того, что для повышения достоверности результатов измерений содержания приоритетных ксенобиотиков необходимо использовать сертифицированные стандартные образцы, разработка которых подробно освещена в рассматриваемой диссертационной работе. Создание стандартных образцов такого уровня является первостепенной задачей в области обеспечения безопасности и здоровья населения Российской Федерации, поэтому полученные результаты в диссертационной работе Будко А.Г. 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, 5 глав, заключения, списка используемых литературных источников (148 наименований). Текст диссертации изложен на 165 страницах, включая 19 рисунков и 107 таблиц.

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

В первой главе представлен обзор литературных данных, где проведен анализ метрологического обеспечения в области измерений содержания фталатов в природных и промышленных объектах, который подтверждает необходимость создания стандартных образцов отечественного производства. Также показана потребность в разработке референтных методик измерений предназначенных для подтверждения метрологических характеристик стандартных образцов, контроля правильности результатов измерений, полученных с использованием других методик (методов) измерений аналогичных величин. В заключении главы представлены выводы из проведенного литературного обзора, которые позволили поставить цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описан и научно обоснован алгоритм определения чистоты органических веществ, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении. Унифицированный алгоритм используется при аттестации шести фталатов в качестве первичных эталонных чистых органических веществ.

С использованием предложенного алгоритма разработаны методические рекомендации по измерению массовой доли примесей летучих органических соединений и родственных соединений в чистых органических веществах, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении и методические рекомендации по измерению массовой доли примесей нелетучих соединений в чистых органических веществах, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении.

В третьей главе представлено обоснование состава и характеристик стандартного образца (СО) состава раствора шести фталатов в метаноле, его

изготовление и определение метрологических характеристик. Глава посвящена методической части по изготовлению стандартных образцов с учетом оценивания однородности и стабильности материала.

В результате статистической обработки данных показано, что вклад неопределенности от неоднородности материала СО составляет 0,80 %, а вклад неопределенности от нестабильности СО – 0,52 %.

В заключении главы представлен детальный расчет бюджета неопределенности аттестованных характеристик СО.

В четвертой главе приводятся результаты исследований по разработке референтной методики измерений массовой доли шести приоритетных фталатов в полимерной матрице на основе поливинилхлорида.

В процессе разработки референтной методики установлены оптимальные подходы и методы, включая метод извлечения аналитов из полимерной матрицы, время, необходимое для количественного извлечения аналитов, осаждающий растворитель, масса навески и некоторые другие.

По результатам экспериментальных исследований был составлен бюджет неопределенности, который учитывает основные вклады: градуировочную характеристику, массу навески, приготовление и внесение внутреннего стандарта, разброс результатов измерений и возможную неполноту извлечения.

Пятая глава подводит итог диссертации, где описываются результаты работ по разработке стандартного образца массовой доли фталатов в поливинилхлориде, методы его изготовления и исследования метрологических характеристик.

Глава посвящена методической части по изготовлению стандартных образцов с учетом оценивания однородности и стабильности материала. Вклад неопределенности от неоднородности материала, который составил 2,0 %, был учтен при расчете бюджета неопределенности аттестованных характеристик СО.

В заключении сформулированы основные выводы и результаты диссертационной работы.

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 задачи исследования, использованием для решения поставленной задачи методов, базирующихся на использовании высокопрецизионных аналитических методах 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 других эталонов, эксплуатируемых в других странах.

Научной новизной обладают следующие результаты диссертационной работы:

- обоснованы и подтверждены метрологические характеристики стандартного образца шести приоритетных ксенобиотиков в метаноле с учетом инструментальных источников неопределенности при исследовании неоднородности и нестабильности стандартного образца, обеспечивающие относительную расширенную неопределенность аттестованного значения массовой доли не более 2 %, сопоставимую с относительной расширенной неопределенностью стандартных образцов, выпускаемых Национальными метрологическими институтами других стран;

- проведена оптимизация методических подходов при определении содержания шести приоритетных ксенобиотиков в полимерной матрице, позволяющая обосновать и подобрать условия пробоподготовки, а также метода основанного на газохроматографическом анализе с масс-селективным

детектированием и изотопным разбавлением, обеспечивающие уменьшение относительной расширенной неопределенности результатов измерений в диапазоне от 10 до 5000 мг/кг до 8 %, что в 1,7...4,8 раз меньше, по сравнению с рутинными методиками (методами) измерений;

- впервые обоснован, разработан и внедрен принципиально новый алгоритм определения чистоты органических веществ унифицирующий процедуру аттестации приоритетных ксенобиотиков в качестве первичных эталонных чистых веществ и/или эталонов сравнения, позволяющий применять комбинацию аналитических методов с расширенной неопределенностью измерений массовой доли фталатов не превышающей 0,20 %.

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 содержания приоритетных ксенобиотиков (фталатов), нерешенные в настоящее время исходя из чего, были сформулированы основные цели и задачи настоящей работы;

- получены и внесены новые СМС-строки в базу данных Международного Бюро Мер и Весов (КСДВ);

- разработаны две методические рекомендации по измерению массовой доли примесей летучих органических соединений и родственных соединений в чистых органических веществах, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении и измерению массовой доли примесей нелетучих соединений в чистых органических веществах, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении;

- разработаны, аттестованы и утверждены стандартные образцы состава раствора шести приоритетных фталатов в метаноле (ГСО 11366-2019) и состава массовой доли фталатов в полимерных материалах на основе поливинилхлорида (ГСО 12592-2024);

- разработана и аттестована референтная методика измерений массовой доли шести приоритетных фталатов в объектах на основе поливинилхлорида методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (ФР.Р1.31.2019.00004).

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

Основные результаты теоретических и экспериментальных исследований, в достаточной мере отражены в 8 научных работах, среди которых 5 в изданиях, включенных в перечень рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК.

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

Замечания по содержанию диссертационной работы

1. В тексте диссертации приведены двоичные ссылки на использованные литературные источники (например: [Тиниус К. Пластификаторы 1964 г.] [1]);

2. Нарушена последовательность приведения литературных ссылок (стр. 25 ссылка [148], [105] и [107]);

3. Не расшифрованы некоторые сокращения: ВАК, ПЦР-РВ, ПЭЧОВ, ДМЭ, КСДВ, а некоторые сокращения приведены после их упоминания (СКО, ГЭТ и др.), что затрудняет восприятие текста диссертации;

4. В таблице 3.18 и 3.19 не верно рассчитано значение d_i . Например: $2,64 - 2,62 = 0,020$, тогда как в таблице приведено значение $= 0,030$;

5. В главе 3 не раскрыто и не обосновано применение дейтерированного ди(н-октил)фталата;

6. В таблице 3.23 некорректно приведено количество значащих знаков после запятой;

7. Пункт 4.1: некорректно приводить участников сличений в явном виде, так как организатор сличений не опубликовал результаты в открытой печати до настоящего времени. Следовало бы зашифровать участников сличений.

8. Вводит в заблуждение использование сокращений ГЭТ 208, ГЭТ 208-2014, ГЭТ 208-2024.

9. В таблице 4.35 не приведен коэффициент чувствительности, что затрудняет оценить реальное влияние на составляющие неопределенностей;

10. В таблице 4.37 приведен не полный перечень методик (методов) измерений (например отсутствует МУК 4.1.3484-17). Также следует отметить, что в МУК 4.1.3484-17 относительное стандартное отклонение воспроизводимости составляет 4,1 %, что примерно в 2 раза меньше, чем получено в диссертационной работе.

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

Общее заключение по диссертационной работе

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.

Диссертация Будко Александры Германовны, на соискание ученой степени кандидата технических наук является завершенным научным трудом, в котором решена важная научная задача имеющая существенное значение для поддержания метрологического статуса на мировом уровне в области

обеспечения измерений содержания приоритетных ксенобиотиков (фталатов) в природных и промышленных объектах.

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 Будко Александра Германовна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.2.10 - «Метрология и метрологическое обеспечение» (Технические науки).

Официальный оппонент,

доктор технических наук,

заместитель начальника НИО-6 по научной работе – учёный – хранитель государственного эталона Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений»



Прокунин Сергей Викторович

«02» 10 2024 года

Почтовый адрес: 141570, Московская область, г. Солнечногорск, рабочий посёлок Менделеево (промзона ВНИИФТРИ)
телефон: +7(495)526-63-21, электронная почта: mera@vniiftri.ru

Подпись Прокунина Сергея Викторовича удостоверяю.

Начальник отдела кадров ФГУП «ВНИИФТРИ»



О.А. Лобова

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

по диссертационной работе Будко Александры Германовны «Метрологическое обеспечение измерений содержания приоритетных ксенобиотиков (фталатов) в природных и промышленных объектах», представленной в Дисссовет 32.1.001.01 ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»
на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.2.10 «Метрология и метрологическое обеспечение»

Ф.И.О.: Прокунин Сергей Викторович
Ученая степень: Доктор технических наук
Научная специальность: 2.2.10 — «Метрология и метрологическое обеспечение»
Ученое звание: -
Место работы: Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений» (ФГУП «ВНИИФТРИ»)
Юридический адрес: 141570, Московская область, г. Солнечногорск, рабочий поселок Менделеево, промзона ФГУП "ВНИИФТРИ"
Почтовый адрес: 141570, Московская область, г. Солнечногорск, рабочий посёлок Менделеево (промзона ВНИИФТРИ)
Должность: Заместитель начальника НИО-6 по научной работе – учёный хранитель государственного эталона
Телефон: +7 (495) 526 63 21 доб. 21-04
Адрес электронной почты: prokunin@vniiftri.ru
Адрес официального сайта организации: www.vniiftri.ru

Список основных публикаций оппонента в реферируемых журналах по теме диссертации за последние 5 лет.

1. Asakai, T., Final report on CCQM-K19.2018 Key comparison on pH of an unknown borate buffer / T. Asakai, **S. Prokunin** [et all] // Metrologia. – 2021. – Vol. 58. – №1 – P. 08020;
2. **Prokunin, S.V.**, Results of Pilot Comparisons of National Standards for the Activity of Hydrogen Ions in Aqueous Solutions / S. V. Prokunin, A.N. Shchipunov, D.A. Vengina [et all.] // Measurement Techniques. – 2021. – Vol. 64. – P. 70–76;
3. Liandi, M. Assay of potassium hydrogen phthalate (CCQM-K34.2016) / M. Liandi, **S. Prokunin** [et. all] // Metrologia. – 2019. – Vol. 56. – P. 08004;

4. Vengina, D. A. High-precision determination of potassium hydro phthalate content by a method of coulometric titration in a horizontal type of electrochemical cell / D. A. Vengina, V. I. Dobrovolskiy, I. V. Morozov, N. G. Oganyan, **S. V. Prokunin** // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1134. – P. 012066, conference 1;

5. **Прокунин, С. В.** Методы измерения водородного показателя в сильнокислотной области / С. В. Прокунин // Альманах современной метрологии. - 2021. - № 1 (25). - С. 89-95;

6. **Прокунин, С. В.** Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2019 / С.В. Прокунин, А.Н. Щипунов, В.И. Добровольский, Д.А. Венгина //Измерительная техника. - 2022. № 9. - с. 14-17.

7. **Prokunin, S.** The research of the possibility to apply the ion chromatographic method to the monitoring metrological characteristics of the working standards of ion activity / S. Prokunin [et. all] // J. Phys.: Conf. Ser. -2019. – Vol. 1420. – P. 012009.

Официальный оппонент,
Заместитель начальника НИО-6
по научной работе – учёный
хранитель государственного эталона
ФГУП «ВНИИФТРИ», д.т.н.



Прокунин Сергей Викторович

Подпись Прокунина Сергея Викторовича удостоверяю.

Начальник отдела кадров ФГУП «ВНИИФТРИ»



Лобова О.А.