

исх. № 670/1 от 02.05.2024 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
начальника лаборатории № 670 отделения физико-химических и
электрических измерений ФГУП «ВНИИФТРИ»,
кандидата технических наук

Стахеова Алексея Анатольевича

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»

Диссертационная работа Шимолина Александра Юрьевича посвящена актуальной проблеме воспроизведения единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации йода посредством его электрогенерации для определения содержания окислителей и восстановителей с расширенной неопределённостью не более 0,03 %.

Исследование данной проблемы имеет существенное значение для удовлетворения текущих и перспективных требований науки и промышленности, предъявляемых к методикам и средствам измерений содержания йода в веществах и материалах, а также компонентов, вступающих с йодом в стехиометрические химические реакции. В соответствии с действующим ГОСТ 4202-75 передача единицы массовой доли компонента основному йодсодержащему веществу – йодату калия – осуществляется посредством двухстадийного титрования с применением раствора тиосульфата натрия и первичного стандарта бихромата калия с границами абсолютной погрешности 0,5 %. Однако, в лабораторной практике, применение основ для сравнения с установленным указанным образом содержанием йода, приводит к существенным ограничениям показателей точности применяемых методик измерений. Поэтому выбранная автором тема по разработке и исследованию средств метрологического обеспечения содержания окислителей и восстановителей в высокоочищенных веществах и их растворах, является актуальной.

Диссертация написана понятным языком, с четкими выводами по каждой главе. Несомненно, работа представляет практический интерес не только в сфере метрологического обеспечения, но и для измерений концентрации окислителей и восстановителей в целом.

В первой главе приведён обзор литературы, посвящённый применению йода и йодометрического метода анализа в аналитической и научно-исследовательской практике в качестве титранта целого ряда восстановителей, а также окислителей методом обратного титрования. Показана значимость йода в фармацевтической промышленности, медицине, экологических и научных исследованиях. Проведён анализ утверждённых типов стандартных образцов состава йодата калия отечественного и зарубежного производства, применяемых методов для определения массовой доли йодата калия и их показателей точности, а также проанализированы метод кулонометрического титрования и современные способы оценки неопределённостей результатов измерений. Во второй главе приведены техническое описание и принципы работы кулонометрической ячейки, реализующей метод «совместного приливания», этапы совершенствования математической модели измерений, порядок разработки методик воспроизведения единиц молярной концентрации тиосульфата натрия и массовой доли и массовой (молярной) концентрации йодата калия методом кулонометрического титрования на Государственном первичном эталоне единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе

кулонометрии ГЭТ 176-2019. В третьей главе проведены результаты и описание валидации разработанной методики посредством участия в международных ключевых ССQM-K152 “Assay of potassium iodate”, а также доказана эквивалентность эталонов и согласованность полученных результатов сличений с результатами других государств (NIM, Китай; NMJ, Япония; SMU, Словакия; CENAM, Мексика; INMETRO, Бразилия; UME, Турция). В четвертой главе приведены процедура и результаты разработки и исследований метрологических характеристик новых стандартных образцов состава йодата калия ГСО 11713-2021, и состава кофеина ГСО 11872-2022. В заключении отражены основные результаты диссертации.

В результате работы автором решена научная задача, имеющая важное значение для метрологического обеспечения средств измерений содержания окислителей и восстановителей в высокочистых веществах и их растворах посредством реализации метода кулонометрического титрования электрогенерированным йодом.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается экспериментальной проверкой результатов исследований с дальнейшей обработкой полученных данных методами теории вероятности и математической статистики, применением калиброванных средств измерений, прослеживаемых до первичных эталонов соответствующих величин, и валидацией разработанной методики измерений на высшем метрологическом уровне посредством успешного участия в международных ключевых сличениях.

Основные положения научной новизны исследования заключаются в следующем:

1 Усовершенствована математическая модель процесса измерений окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на Государственном первичном эталоне единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 посредством учёта факторов и входных величин, связанных с электрогенерацией йода, применения способа «совместного приливания» пробы одновременно с электрогенерацией титранта, влияния химических факторов, а также двухстадийного процесса измерений, позволяющая достичь абсолютной стандартной неопределённости, оцененной по типу В, 0,008 % при измерении массовой доли йодата калия в йодате калия высокой чистоты.

2 Сформулированы и обоснованы принципы построения и расчётов параметров кулонометрической ячейки, реализующей способ «совместного приливания», заключающийся в одновременном введении в реакционную систему титранта и определяемого вещества, позволяющего минимизировать влияние факторов как потери молекул йода в результате испарения, так и кислотного разложения тиосульфат-ионов в процессе кулонометрического титрования, а также снизить влияние фактора диффузии реагентов через мембрану вспомогательной камеры ячейки в 100 раз.

3 На основе усовершенствованной математической модели и реализации способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса измерений разработана методика количественного определения содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом на Государственном первичном эталоне единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 с расширенной неопределённостью при $k = 2$ не более 0,03 %.

4 Доказана эквивалентность Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 в пределах заявленных неопределённостей измерений, реализующего разработанную методику количественного определения содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом, национальным эталонам метрологических институтов других государств посредством успешного участия в международных ключевых сличениях в области определения содержания окислителей в пересчёте на йодат калия.

