



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ)

ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, тел.: +7 (343) 375-45-07
контакт-центр: +7 (343) 375-44-44, 8-800-100-50-44 (звонок бесплатный)
e-mail: rector@urfu.ru, www.urfu.ru
ОКПО 02069208, ОГРН 1026604939855, ИНН/КПП 6660003190/667001001

23.05.2024 № 01.09-07/436-1

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке,
д.ф.-м.н., доцент



А.В. Германенко

« 23



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Шимолина Александра Юрьевича
«Метрологическое обеспечение измерений содержания окислителей и восстановителей в
высокочистых веществах и их растворах методом кулонометрического титрования
электрогенерированным йодом», представленной на соискание учёной степени
кандидата технических наук по специальности
2.2.10 «Метрология и метрологическое обеспечение».

На основании анализа поступившей на отзыв диссертации и автореферата диссертации
Шимолина А.Ю. сделаны следующие заключения и выводы.

Актуальность для науки и практики

Диссертационная работа Шимолина Александра Юрьевича посвящена исследованию
метода кулонометрического титрования окислителей и восстановителей электрогенерированным
йодом, совершенствованию системы метрологического обеспечения измерений, основанных на
применении кулонометрического йодометрического титрования с целью уменьшения
относительной расширенной неопределённости передачи единиц массовой доли и массовой
(молярной) концентрации йода от ГЭТ 176 потребителям. Для этого разработан и внедрен в
метрологическую практику новый способ кулонометрического титрования - «совместного
приливания», заключающегося в одновременном вводе пробы в реакционную систему и
электрогенерации титранта, разработаны новые стандартные образцы состава йодата калия и
кофенна. Актуальность избранной диссертантом темы не вызывает сомнений. Работа
обусловлена нарастающей потребностью в высокоточном средстве передачи единицы
содержания йода для применения в инструментальных методах анализа и разработке нового
поколения методик измерений, востребованных в химической, фармацевтической, атомной,
пищевой промышленности, для охраны окружающей среды и проведения научных
фундаментальных и прикладных исследований. Новый современный взгляд на воспроизведение
и передачу единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации йода от
Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой
(молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе

258232

кулонометрии ГЭТ 176-2019, несомненно, вызывает интерес специалистов в данной области науки. Усовершенствованная автором математическая модель измерений позволяет учесть двухстадийный процесс титрования и предлагает новые способы оценки влияния характерных для процесса химических факторов на результат измерений. Применение разработанных на основе усовершенствованной математической модели кулонометрической ячейки и многопараметрической методики измерений содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом на ГЭТ 176 позволило автору существенно (до 10 раз) снизить неопределённость измерений содержания йода в йодсодержащих веществах и материалах.

Оценка структуры и содержания работы

Диссертация состоит из четырёх глав, введения, заключения, списка литературы. Диссертация состоит из четырёх глав, введения, заключения, списка литературы, включающего 137 источников, и трёх приложений. Общий объём работы составляет 136 страниц в том числе 63 таблицы и 33 рисунка. Представленные материалы в полной мере характеризуют результаты исследования. Порядок изложения материала логичен и последователен, применяемая терминология в основном соответствует общепринятой. Объём использованных литературных источников обеспечивает необходимую глубину анализа рассматриваемой научной проблемы. При обзоре результатов работ других авторов в тексте диссертации приведены соответствующие ссылки и цитирования. Автореферат диссертации соответствует содержанию исследования, его теоретической и экспериментальной составляющим по основным научным положениям.

Степень обоснованности и достоверности научных результатов

Обоснованность научных положений и выводов, а также достоверность результатов исследования, подтверждается корректным применением методов математического моделирования, современных средств измерений и достижений в области количественного определения содержания компонентов в веществах и материалах методом кулонометрического титрования, подтверждением степени эквивалентности ГЭТ 176, реализующего разработанную автором методику измерений, национальным эталонам других государств, положительным заключением экспертизы разработанных стандартных образцов, публикациями результатов измерений в ведущих научных рецензируемых изданиях и их апробации на международных научных конференциях, а также призовыми местами в конкурсах научных работ.

Новизна основных научных результатов и их значимость для науки и производства

Основные результаты, полученные автором:

- усовершенствована математическая модель процесса измерений окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176;
- сформулированы и обоснованы принципы построения и расчётов параметров кулонометрической ячейки, реализующей способ «совместного приливания»;
- разработана методика количественного определения содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом на ГЭТ 176 с расширенной неопределённостью ($k = 2$, $P = 0,95$) не более 0,03 %;
- доказана эквивалентность ГЭТ 176, реализующего разработанную методику количественного определения содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом, национальным эталонам НМИ других государств посредством проведения международных ключевых сличений в области определения содержания окислителей в пересчёте на йодат калия.

Научные результаты и выводы, сформулированные в диссертационной работе, внедрены в деятельность ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», ФБУ «УРАЛТЕСТ», ФГАОУ «ГУАП», и ООО «Уралпласт», что подтверждено соответствующими актами внедрения. Результаты исследований, полученные Шимолиным А.Ю., создают существенный потенциал для развития методической базы в области высокоточного йодометрического титрования и определения содержания йода в веществах и материалах, востребованной в химической, металлургической, фармацевтической, пищевой (областях) промышленности, охране окружающей среды и научных исследованиях.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

По поставленным целям, задачам и содержанию исследований, а также полученным результатам, диссертационная работа Шимолина А.Ю. соответствует паспорту специальности 2.2.10 – «Метрология и метрологическое обеспечение» по направлению 1 - Создание новых научных, технических и нормативно-методических решений, обеспечивающих повышение качества продукции. 5 - Совершенствование системы обеспечения единства измерений и метрологической инфраструктуры страны.

Полнота опубликованных результатов работ

Материалы диссертационного исследования опубликованы в 16 работах, в т.ч. 9 статей в рекомендованных ВАК ведущих рецензируемых журналах и 5 статей в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования (Scopus и Web of Science).

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационного исследования

Рекомендуется применить результаты исследования Шимолина А.Ю. при испытаниях и метрологической аттестации других типов стандартных образцов, выпускаемых с использованием ГЭТ 176; при разработке новых методик измерений содержания йода в веществах и материалах, а также веществ, количественный анализ которых проводят методом йодометрического титрования; при поверке средств измерений, реализующих метод высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Личное участие автора в получении результатов диссертации

Автор корректно обосновал необходимость повышения точности результатов измерений количественного содержания йода, необходимость применения способа «совместного приливания» для разработки высокоточной методики измерений окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 и разработки стандартных образцов состава йодата калия и кофеина, как основных средств передачи единиц от ГЭТ 176. Автор предложил применение двухэтапного титрования электрогенерированным йодом на ГЭТ 176 и усовершенствовал математическую модель измерений; лично разработал и реализовал систему совместного приливания жидкой пробы одновременно с электрогенерированием титранта на ГЭТ 176; реализовал высокоточный способ электрогенерации йода, разработал методики определения молярной концентрации восстановителей и массовой доли и массовой (молярной) концентрации окислителей методом прямого и обратного кулонометрического титрования на ГЭТ 176. Автором спланированы и выполнены все экспериментальные исследования по количественному определению йодата калия в материале стандартного образца состава йодата калия, а также проведены измерения в рамках международных ключевых сличений для доказательства сопоставимости национальных эталонов в области определения содержания окислителей в пересчёте на йодат калия и при разработке стандартного образца состава кофеина с применением электрогенерированного йода. Автором разработаны, испытаны и исследованы стандартные образцы состава йодата калия (ГСО 11713-2021) и состава кофеина (ГСО 11872-2022).

Представленные в работе исследования достоверны, выводы и рекомендации обоснованы.

Общие замечания и рекомендации

1. В тексте диссертации использован термин «ошибка» (с.с. 29-30, 54, 67), который не входит в перечень основных метрологических терминов в РФ, установленных РМГ 29-2013. В силу этого требует разъяснения смысл фраз, в которых этот термин использован.

2. Не обсуждено, почему при анализе приготовленного для характеристики 0,5 М раствора тиосульфата натрия получен результат измерения, более чем на 10 % отличающийся от прогнозируемого значения.

3. Вряд ли можно считать достоверными установленные характеристики неоднородности материала СО йодата калия, так как в описанном в работе эксперименте стандартное отклонение, характеризующее неоднородность материала, имеет число степеней свободы, равное 2 (с. 102). Это приводит к очень широким доверительным границам установленного значения - от 0,53 $S_{\text{н}}$ до 6,3 $S_{\text{н}}$.

4. Не ясно, почему для установления характеристик долговременной и кратковременной нестабильности использованы различные температурные условия ускоренного старения.

5. Уравнение разложения иодата калия под действием фотонов принципиально не верно (с. 79).

6. Характеристики нестабильности CO , приведенные в таблицах 49, 50 и 51 не соответствуют друг другу.

7. В списке литературы отсутствует описание в номере 117.

8. Автор не всегда правильно употребляет метрологические термины. Так, использует гермин «величина» в смысле «значение» (например, с. 34, 35, 50, 55, 68, 70). «размер величины» в смысле «значение величины» (табл.11 и 18).

9. Встречаются неудачные выражения, например, «Применяемый электролит состоит из исходный веществ, приведённый в таблице 13 ... » (.47) «стандартная неопределенность оценки атомной массы i -того элемента в составе молекулы анализируемого вещества, получаемая делением на $\sqrt{3}$ данных IUPAC по неопределенности i -того элемента» (с. 67), «массовая доля анализируемого вещества» (с. 68), «количество молей» (с.30), «гипотеза о 100 % эффективности генерации титранта может считаться подтверждённой с достаточной точностью» (с. 61), «Вероятными причинами занижения результата INTI являются потеря молекулярного йода после генерации титранта в результате испарения, а также стабильность раствора тиосульфат-ионов» (с. 89).

10. Замечены ошибки в пунктуации, например, на с 38, 39, 45,74, 119.

11. Считаем неудачным название предложенного приема титрования «совместное приливание ... », представляется лучшим «совместное дозирование ».

Высказанные замечания не снижают научной и практической ценности выполненной Шимолиным А.Ю. диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Шимолина Александра Юрьевича «Метрологическое обеспечение измерений содержания окислителей и восстановителей в высокочистых веществах и их растворах методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.2.10 «Метрология и метрологическое обеспечение», является завершённой работой, удовлетворяет критериям, установленным Положением об порядке присуждения ученых степеней, утвержденном постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 (в редакции от 26.09.2022), а её автор достоин присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по указанной специальности 2.2.10.

Отзыв на диссертацию и автореферат диссертации Шимолина Александра Юрьевича обсуждён и утверждён на расширенном заседании кафедры Физико-химических методов анализа Физико-технологический институт ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» 15.05.2024 г., протокол № 5.

Заведующий кафедрой ФХМА,
д.х.н., профессор

 О.И. Ребрин

Доцент кафедры ФХМА,
к.х.н.



Д.Г. Лисиенко

Подписи О.И. Ребрин и Д.Г. Лисиенко заверяю

Начальник управления
по делопроизводству и общим вопросам



Н.В. Гончарова



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ)

ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, тел.: +7 (343) 375-45 07
ко-такт-центр: +7 (343) 375-44-44, 8 800-100-50-44 (звонок бесплатный)
e-mail: rector@urfu.ru, www.urfu.ru
ОКПО 02069208, ОГРН 1026604939855, ИНН/КПП 6660003190/66/001301

06 МАЙ 2024

№ 01.09 - 08/408

На № _____ от _____

Сведения о ведущей организации

Полное наименование: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Сокращённое наименование: ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Организационно-правовая форма: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования (ФГАОУ ВО)

Ведомственная принадлежность: Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Почтовый адрес: 620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.

Телефон: 8 (343) 375-44-44

Адрес электронной почты: contact@urfu.ru

Адрес сайта: <https://urfu.ru>

Список основных публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации за последние 5 лет (не более 15 публикаций)

- 1 Kalyakin A.S., Medvedev D.A., Volkov A.N. ELECTROCHEMICAL SENSORS BASED ON PROTON-CONDUCTING ELECTROLYTES FOR DETERMINATION OF CONCENTRATION AND DIFFUSION COEFFICIENT OF CO₂ IN INERT GASES // Chemical Engineering Science. 2021. T. 229. С. 116046.
- 2 Rogozhnikov D., Karimov K., Shoppert A., Dizer O., Naboichenko S. KINETICS AND MECHANISM OF ARSENOPYRITE LEACHING IN NITRIC ACID SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF PYRITE AND FE(II) IONS // Hydrometallurgy. 2021. T. 199. С. 105525.
- 3 Akbulatov A.F., Ustinova M.I., Gutsev L., Dremova N.N., Frolova L., Aldoshin S.M., Troshin P.A., Tsarev S.A., Luchkin S.Y., Stevenson K.J., Ramachandran B.R., Zhidkov I., Kurmaev E.Z. WHEN IODINE MEETS BROMIDE HALIDE MIXING FACILITATES THE LIGHT-INDUCED DECOMPOSITION OF PEROVSKITE ABSORBER FILMS // Nano Energy. 2021. T. 86. С. 106082.
- 4 Bhattacharjee D., Shaifali, Kumar A., Sharma A., Das P., Purohit R. IODINE(III) PROMOTED RING-REARRANGEMENT REACTION OF 1-ARYLAMINO-2-OXOCYCLOPENTANE-1-CARBONITRILES TO SYNTHESIZE N-ARYL-δ-VALEROLACTAMS // Organic & Biomolecular Chemistry. 2020. T. 18. № 4. С. 745-749.
- 5 Ding L., Yan Y., Xue Y., Ma F., Zhang M., Smolenski V., Novoselova A. ELECTROCHEMICAL STUDIES BASED ON THE EXTRACTION OF ZR ON CU ELECTRODE IN THE LiCl-KCl MOLTEN SALT // Separation and Purification Technology. 2021. T. 279. С. 119683.

- 6) Гевел Т.А., Жук С.И., Усипова Ю.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА $KCl-K_2SiF_6$ // Расплавы. 2021, № 2. С. 187-198.
- 7) Казацены И.К., Тканук Г.А., Казацнева Т.В. СТАНДАРТИЗАЦИЯ В ЭПОХУ ИНФОРМАЦИОННО-ЦИФРОВОЙ РЕВОЛЮЦИИ: ВЗГЛЯД ИЗ ПРОВИНЦИИ // Стандарты и качество. 2020, № 2. С. 30-34.
- 8) Борзукина Я., Грибов В.В., Богданова Н. ВОПРОСЫ ПОВЕРКИ И КАЛИБРОВКИ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ В ЗАКОНОДАТЕЛЬНОЙ МЕТРОЛОГИИ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ // В сборнике: Роль технического регулирования и стандартизации в эпоху цифровой экономики. Сборник статей II Международной научно-практической конференции молодых ученых. 2020, С. 305-312.
- 9) Кривошекова Е., Богданова Н., Грибов В. ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ КОМПЕТЕНТНОСТИ ИСПЫТАТЕЛЬНЫХ И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ЛАБОРАТОРИЙ // В сборнике: Роль технического регулирования и стандартизации в эпоху цифровой экономики. Материалы IV международной научно-практической конференции молодых ученых. Екатеринбург, 2022. С. 169-175.
- 10) Бурицкая Г.И. О МЕТРОЛОГИЧЕСКОМ ОБЕСПЕЧЕНИИ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ В АВИАЦИОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ // Компетентность. 2021, № 7. С. 21-25.
- 11) Сапликова А., Гвоздева Н.А. АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИК (МЕТОДОВ) ИЗМЕРЕНИЙ КАК ЭЛЕМЕНТ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ // В сборнике: Роль технического регулирования и стандартизации в эпоху цифровой экономики. Сборник статей II Международной научно-практической конференции молодых ученых. 2020, С. 274-280.
- 12) Мужилова К., Мастова К., Казацнева Т. РОЛЬ СТАНДАРТИЗАЦИИ В ПОВЫШЕНИИ КАЧЕСТВА ЖИЗНИ // В сборнике: Роль технического регулирования и стандартизации в эпоху цифровой экономики. Сборник статей II Международной научно-практической конференции молодых ученых. 2020, С. 57-65.
- 13) Тетеркина А., Грибов В., Богданова Н. ПРОБЛЕМЫ ОБНОВЛЕНИЯ ЭТАЛОННОЙ БАЗЫ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ // В сборнике: Роль технического регулирования и стандартизации в условиях цифровой экономики. материалы V Международной научно-практической конференции молодых ученых. Екатеринбург, 2023. С. 334-342.

Директор по науке,
д.ф.-м.н., доцент



А.В. Германенко