

Заместитель генерального директора **УТВЕРЖДАЮ**

К. В. Чекира Генеральный директор
Доверенность № 517/2024
А.Н. Пронин
29 » марта 2024

ЗАКЛЮЧЕНИЕ



Федерального государственного унитарного предприятия
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»

Диссертация «**Метрологическое обеспечение измерений содержания окислителей и восстановителей в высокочистых веществах и их растворах методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом**» выполнена в лаборатории физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов (лаборатория 223) УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (РОССТАНДАРТ).

В период подготовки диссертации соискатель, **Шимолин Александр Юрьевич**, работал в УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в должности научного, а с 2019. г. старшего научного сотрудника лаборатории физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов (лаборатория 223) и являлся помощником учёного хранителя Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176.

В 2010 году окончил Уральский Федеральный Университет по специальности «Химическая технология неорганических веществ».

С 2020 года обучался по очной форме аспирантуры ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» по направлению 2.2.10. «Метрология и метрологическое обеспечение».

Шимолиным А.Ю. сданы кандидатские экзамены по следующим дисциплинам:

- История и философия науки, оценка – «отлично»;
- Иностранный язык (английский), оценка – «отлично»;
- Метрология и метрологическое обеспечение – оценка «отлично».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана 25.03.2024.

Научный руководитель: Собина Алена Вячеславовна, к.т.н.

Основное место работы: Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

Наименование структурного подразделения: лаборатория физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов (лаборатория 223), УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

Должность: заведующая лабораторией физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов (лаборатория 223), УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

По итогам обсуждения диссертации Шимолина А.Ю. на заседании секции Учёного Совета ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» (29 марта 2024 года) по физико-химическим измерениям принято следующее **Заключение**.

Личное участие соискателя учёной степени в получении результатов, изложенных в диссертации

Автором выполнен комплексный анализ состояния метрологического обеспечения йодометрических методов анализа, включающий в себя:

- анализ областей хозяйственно-экономической деятельности, в которых востребованы измерения содержания йода;
- анализ метрологического обеспечения и нормативной документации на применяемые средства, методики и способы измерений содержания йода в химической промышленности, фармакологии, медицине, экологических и других исследованиях;
- анализ средств, методик и способов измерений, предусматривающих применение йода в качестве титранта.

Автором уточнена математическая модель процесса измерений содержания окислителей и восстановителей на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом путём учёта влияния химических факторов и процедуры обратного титрования, на основе которой оценена неопределённость измерений содержания окислителей и восстановителей в жидких и твёрдых веществах методом прямого и обратного кулонометрического титрования.

Автором предложена, разработана, изготовлена и опробована система ввода жидкой пробы в кулонометрическую ячейку совместно с генерацией титранта – принцип «совместного приливания», заключающийся в одновременном введении в реакционную систему титранта и определяемого вещества, позволяющий одновременно минимизировать влияние факторов потери молекул йода за счет испарения и потери тиосульфат-ионов за счет разложения в кислой среде в процессе кулонометрического титрования, а также снизить влияние фактора диффузии титранта через мембрану вспомогательной камеры ячейки.

Автором реализован способ высокоточной генерации йода на ГЭТ 176, разработаны 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 стандартные образцы состава йодата калия – ГСО 11713-2021 – и состава кофеина – ГСО 11872-2022.

Степень достоверности результатов, проведённых соискателем учёной степени исследований

В диссертационной работе обоснована необходимость и предложен способ совершенствования кулонометрической ячейки для применения электрогенерированного йода для определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования, описаны схема и принцип работы системы «совместного приливания», позволяющей решить задачи по уменьшению влияния ряда химических факторов на результат измерений, уточнена математическая модель измерений. В работе приведены результаты испытаний разработанных стандартных образцов состава йодата калия (ГСО 11713-2021) и кофеина (ГСО 11872-2022), метрологические характеристики которых исследованы с применением разработанных автором процедур измерений на ГЭТ 176, утверждённых УНИИМ – филиалом ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в виде приложений к руководству по эксплуатации ГЭТ 176 с регистрационными номерами МА 34-223-2021 и МА 62-223-2021.

Разработанный автором способ определения окислителей в пересчёте на йодат калия продемонстрировал высокую согласованность результатов измерений, полученных на ГЭТ 176, с результатами эталонов национальных метрологических институтов других стран в рамках международных ключевых сличений CCQM-K152 «Количественное определение йодата калия» в области определения чистоты химических веществ под эгидой Международного бюро мер и весов (МБМВ), Консультативного комитета по количеству вещества – метрология в химии и биологии, рабочих групп по неорганическому и электрохимическому анализу (EAWG/LAWG CCQM VIPM), а также с результатами измерений йода методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на соответствующей эталонной установке, входящей в состав ГЭТ 176. Новые калибровочные и измерительные возможности России в области определения окислителей в пересчёте на йодат калия зарегистрированы в базе данных калибровочных и измерительных возможностей МБМВ (СМС, метрологический сервис № 223-1.1-75).

Кроме того, основные положения диссертационной работы и её отдельные результаты были представлены, обсуждены и одобрены на 8 международных и всероссийских конференциях, а также отмечены дипломом I степени на конкурсе «Лучший молодой метролог ВНИИМ-2022», проведенном ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» 02 марта 2022 г. в г. Санкт-Петербург, и дипломом победителя конкурса грантов Санкт-Петербурга для студентов, аспирантов, молодых учёных, молодых кандидатов наук 2023 г.

Новизна и практическая значимость результатов, проведённых соискателем учёной степени исследований

– Усовершенствована математическая модель процесса измерений окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 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 измерения, позволяющая достичь абсолютной стандартной неопределённости типа В 0,008 % при измерении массовой доли йодата калия в йодате калия высокой чистоты.

– 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.

– Разработана методика количественного определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом на ГЭТ 176 с расширенной неопределённостью ($k = 2$, $P = 0,95$) не более 0,03 %, основанная на усовершенствованной математической модели процесса измерений и разработанной кулонометрической ячейки, реализующей двухстадийный процесс измерений и способ «совместного приливания».

– Проведена валидация разработанной методики количественного определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом на ГЭТ 176 посредством определения степени эквивалентности с национальными эталонами других государств в области определения содержания окислителей в пересчёте на йодат калия.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:

– Разработаны методические и технические основы для повышения точности воспроизведения единиц массовой доли и массовой (молярной) концентраций компонента чистых

веществ и их водных растворах на ГЭТ 176 посредством внедрения способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса определения содержания компонента.

– Создан и внедрен в практику стандартный образец состава йодата калия для обеспечения хранения и передачи единиц массовой доли йодата калия, йода и связанных калия и кислорода с наивысшей в стране точностью, а также стандартный образец состава кофеина для оценки соответствия и испытаний СИ в целях утверждения типа, реализующих метод высокоэффективной жидкостной хроматографии.

– Созданы методические основы для уменьшения относительной расширенной неопределённости методик измерений, основанных на методе йодометрии и спектральных методах анализа, применяемых в испытательных и калибровочных лабораториях посредством применения стандартного образца состава йодата калия как прямого стехиометрического источника йода, в 8 - 10 раз.

– Признаны калибровочные и измерительные возможности России в области определения содержания окислителей в пересчёте на йодат калия в диапазоне от 99,0 % до 100,1 % с расширенной неопределённостью ($P = 0,95, k = 2$) от 0,015 % до 0,03 % (метрологический сервис № 223-1.1-75).

– Повышен репутационный статус ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» и России на международном уровне Международного Бюро Мер и Весов, Консультативного комитета по количеству вещества – метрология в химии и биологии, рабочих групп по неорганическому и электрохимическому анализу (EAWG/IAWG CCQM VIPM), связанный с успешной организацией и проведением международных ключевых сличений CCQM-K152 «Количественное определение йодата калия» в области определения чистоты химических веществ.

Ценность научных работ соискателя учёной степени

Решение поставленных в работе задач позволяет усовершенствовать и развить систему метрологического обеспечения измерений содержания йода в веществах и материалах и удовлетворить перспективные требования науки и промышленности в метрологическом обеспечении средств измерений состава веществ и материалов.

Научная специальность, которой соответствует диссертация

Диссертация полностью соответствует специальности 2.2.10. «Метрология и метрологическое обеспечение».

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателей учёной степени

Содержание диссертации достаточно полно представлено в опубликованных автором работах. По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе: 9 статей в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, из них 5 статей в научных журналах, индексируемых базой данных Scopus, 3 – Web of Science; 5 в сборниках трудов международных конференций; 2 в сборниках трудов российских конференций; 1 монографии. Автореферат в полной мере соответствует основному содержанию работы.

Публикации в изданиях, включённых в перечень научных журналов ВАК

- 1 Alexander Yu. Shimolin. Caffein Quantification Via High-Precision Coulometric Titration // Reference Materials in Measurement and Technology – Proceedings of the 5th International Scientific Conference. 2022. DOI: 10.1007/978-3-031-49200-6 (на русском языке опубликована в журнале Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т.19. №4. С.115-127. DOI: 10.20915/2077-1177-2023-19-4-115-127)

- 2 Е.П. Собина, А.В. Собина, А.Ю. Шимолин, Т.Н. Табатчикова, Е.Л. Лебедева, П.В. Мигаль, М.П. Крашенинина. Применение прямого и косвенного способа определения массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т.17. №4. DOI: [10.20915/2687-0886-2021-17-4-65-84](https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-65-84)
- 3 Alexander Yu. Shimolin; Alena V. Sobina. Development of a Reference Material for the Composition of 0.1M Potassium Dichromate Solution. Certified Reference Material GSO 10992-2017 // Reference Materials in Measurement and Technology – Proceedings of the 3rd International Scientific Conference. 2020. DOI: [10.1007/978-3-030-32534-3_11](https://doi.org/10.1007/978-3-030-32534-3_11) (на русском языке опубликована в журнале Эталоны. Стандартные образцы. 2019. V.15. №2. DOI: [10.20915/2077-1177-2019-15-2-39-50](https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-39-50))
- 4 Alena Sobina; Alexandr Shimolin; Egor Sobina; Tatyana Tabatchikova; José Luis Ortiz-Aparicio; Judith Velina Lara-Manzano; Paulo Paschoal Borges; Rodrigo de Santis Neves; Sidney Pereira Sobral; Rodrigo Caciano de Sena etc. Report of the CCQM-K152. Assay of potassium iodate // Metrologia. 2020. DOI: [10.1088/0026-1394/58/1A/08005](https://doi.org/10.1088/0026-1394/58/1A/08005)
- 5 Shimolin, A. J.; Sobina, A., V; Zyskin, V. M. Potassium Iodate Purity Determination by High Precision Coulometric Titration: New Measurement Procedure Implementation // 2nd International Ural Conference on Measurements (Uralcon). 2017. WOS:000425047500051
- 6 Ma Liandi; Wu Bing; Ortiz-Aparicio, Jose Luis; Segoviano-Regalado, Francisco; Garcia Alcantara, Aura Bibiana; Valle-Moya, Edith; Rivera-Sanchez Griselda; Dumanska Joanna; Pawlina Monika; Pietrzak Anna etc. CCQM-K48.2014: assay of potassium chloride // Metrologia. 2016. WOS:000397826100050
- 7 Mariassy, Michal; Hankova, Zuzana; Hwang, Euijin; Lim, Youngran; Pratt, Kenneth W.; Hioki, Akiharu; Asakai, Toshiaki; Bing, Wu; Ma Liandi; Chao, Wei etc. Key comparison CCQM-K96 Determination of amount content of dichromate Final report // Metrologia. 2013. WOS:000330832200056
- 8 Borges, P.P. ; Silva, W.B.; Gonzaga, F.B.; Sobina, A.; Shimolin, A.; Terentiev, G. Coulometric determination of amount content of potassium dichromate for comparability assessment through a bilateral comparison // 20th IMEKO World Congress. 2012. EID: 2-s2.0-84880428165
- 9 Собина А.В., Терентьев, Г.И., Шимолин А.Ю., Зыскин В.М. Роль Государственного первичного эталона на основе кулонометрии ГЭТ 176 в обеспечении прослеживаемости результатов аналитических измерений // Альманах современной метрологии. 2018. №4. С.26-34. eLIBRARY ID: [35423628](https://elibrary.ru/35423628)

Публикации в остальных изданиях

- 10 Пронин А.Н., Окрепилов М.В., Гиняк Е.Б., Конопелько Л.А., Кадис Р.Л., Медведевских С.В., Собина Е.П., Кремлева О.Н., Колобова А.В., Полянский А.М., Полянский В.А., Яковлев Ю.А., Логинов В.П., Крылов А.И., Михеева А.Ю., Скутина А.Н., Собина А.В., Шимолин А.Ю., Зыскин В.М., Мигаль П.В. и др. Современная метрология физико-химических измерений // Триумф. Москва. 2022. DOI: [10.32986/978-5-94472-103-7-25-07-2022](https://doi.org/10.32986/978-5-94472-103-7-25-07-2022)
- 11 Шимолин А.Ю., Собина А.В. Разработка стандартного образца состава кофеина // Стандартные образцы в измерениях и технологиях. Тезисы докладов V Международной научной конференции. Екатеринбург, 2022. С. 166-167. eLIBRARY ID: 49581544
- 12 Шимолин А.Ю., Собина А.В. Стандартные образцы для хроматографии, прослеживаемые к Государственному первичному эталону ГЭТ 176-2019 // Физико-химические методы в

междисциплинарных экологических исследованиях. Всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых. Москва, 2021. С. 156-158. eLIBRARY ID: [48066883](#)

- 13 Bastkowski F., Sander B., Lozano H., Puellas M., Snedden A., Deleebeeck L., Asakai T., Hwang E., Jo K., Ortiz-Aparicio J.L., Montero-Ruiz J., Roziková M., Kozłowski W., Quezada H.T., Morales L.V., Ahumada D.A., Borges P.P., Neves R.S., Sobral S.P., Uysal E. et al. KEY COMPARISON CCQM-K73.2018 AMOUNT CONTENT OF H PLUS IN HYDROCHLORIC ACID (0.1 MOL.KG-1) // Metrologia. 2021. Т. 58. № 1 А. С. 08002. DOI: [10.1088/0026-1394/58/1A/08002](#)
- 14 Собина А.В., Собина Е.П., Шимолин А.Ю. Оценка чистоты йодата калия методом кулонометрического титрования и на основе анализа примесей // Стандартные образцы в измерениях и технологиях. Тезисы докладов IV Международной научной конференции. 2020. С. 101-103. eLIBRARY ID: [44750338](#)
- 15 Liandi M.A., Bing W.U., Ortiz-Aparicio J.L., Manzano J.V.L., Kozłowski W., Dumańska J., Pawlina M., Pietrzak A., Forero S.M.C., Quesada H.T., Andrés Espanã Sánchez C., Amaya R.C., Bohórquez S.F.P., Sobral S.P., Borges P.P., Hatamleh N., Puellas M., Iglesias A., Lozano N., Jo K. et al. ASSAY OF POTASSIUM HYDROGEN PHTHALATE (CCQM-K34.2016) // Metrologia. 2019. Т. 56. № 1. С. 1-23. DOI: [10.1088/0026-1394/56/1A/08004](#)
- 16 Шимолин А.Ю. «Разработка стандартного образца состава йодата калия» / сборник трудов I-ой Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ», 8 – 10 июня 2022 года, Санкт-Петербург, Россия

Диссертация «Метрологическое обеспечение измерений содержания окислителей и восстановителей в высокочистых веществах и их растворах методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом» Шимолина Александра Юрьевича рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.2.10. «Метрология и метрологическое обеспечение».

Заключение принято на заседании секции Учёного Совета «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» по физико-химическим измерениям.

Присутствовало на заседании 14 человек, из них с правом решающего голоса – 10 человек. Результаты голосования: «за» – 10 человек, «против» – 0 человек, «воздержавшихся» - 0 человек, протокол № 2 от «29» марта 2024 года.

Зам. председателя секции Учёного Совета
по физико-химическим измерениям

Кустиков Ю.А.

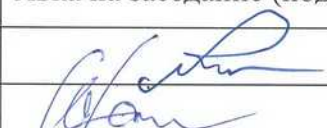
И.о. секретаря, к.т.н., доцент

Пинчук О.А.




**Явочный лист членов
секции по физико-химическим измерениям Ученого Совета
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»**

К заседанию секции Ученого Совета от 29 марта 2024

№	Фамилия, инициалы	Явка на заседание (подпись)
1.	Конопелько Леонид Алексеевич	
2.	Кустиков Юрий Анатольевич	
3.	Иванникова Наталья Витальевна	
4.	Крылов Анатолий Иванович	
5.	Колобова Анна Викторовна	
6.	Чубченко Ян Константинович,	
7.	Михеева Алёна Юрьевна	
8.	Осипова Людмила Владимировна	
9.	Вонский Максим Сергеевич	
10.	Беднова Мария Валериевна	
Приглашенные:		
1	Окрепилов М.В.	
2	Лопушанская Е.М.	
3	Сясько В.А.	
4	Пинчук О.А.	

Зам. председателя секции

 Ю.А. Кустиков

/Секретарь



Е.А. Когновицкая

 О.А. Пинчук