

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
МЕТРОЛОГИИ ИМ.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА»**

На правах рукописи



ШИМОЛИН Александр Юрьевич

**МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ  
СОДЕРЖАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЕЙ И ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В  
ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ И ИХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ  
КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ  
ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫМ ЙОДОМ**

специальность 2.2.10 – Метрология и метрологическое обеспечение

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург  
2024

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева».

- Научный руководитель:** **Собина Алена Вячеславовна**, кандидат технических наук, заведующий лабораторией физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов (лаборатория 223) Уральского научно-исследовательского института метрологии – филиала федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И. Менделеева», 190005, город Санкт-Петербург, Московский проспект, д.19.
- Официальные оппоненты:** **Левин Александр Давидович**, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории аналитической спектроскопии и метрологии наночастиц федерального государственного бюджетного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений»;  
**Стахеев Алексей Анатольевич**, кандидат технических наук, начальник лаборатории № 670 научно-исследовательского отделения физико-химических и электрических измерений федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений»
- Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.

Защита диссертации состоится «16» июля 2024 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета 32.1.001.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» по адресу: 190005, Санкт– Петербург, Московский пр., 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» и на сайте ссылке: <https://www.vniim.ru/dissert.html>

Автореферат разослан «  » \_\_\_\_\_ 2024 года.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направить по адресу: 190005, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19, ученому секретарю диссертационного совета 32.1.001.01 Чекирде Константину Владимировичу.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат технических наук



К.В. Чекирда

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Йод (греч.  $\iota\acute{o}\delta\iota\omicron$  – «фиолетовый»), как химическое вещество, имеет высокую ценность в экономике, промышленности, научных исследованиях, здравоохранении, охране окружающей среды и других областях.

В первую очередь йод – это распространённый в аналитической практике окислительно-восстановительный титрант, который применяют в качестве окислителя для целого ряда восстановителей, таких как сульфиды, тиосульфаты, аскорбиновая кислота, ионы металлов в неопределённых степенях окисления, например,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и др. Методом обратного титрования с помощью йода определяют окислители, такие как  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}^-$  и др. Реакция йодометрии применяется в фармакопейном анализе для определения 9 наименований фармпрепаратов, а также для обеспечения условий проведения исследований нескольких групп лекарственных препаратов и биологически активных соединений.

Йод нашёл применение в медицине в качестве антисептика местного действия и действующего вещества при терапии щитовидной железы. Йод участвует в организме человека в синтезе гормона трийодтиронина и тироксина, а йодат калия – как основной источник йода – является пищевой добавкой с кодом E917. Йод также является маркером для томографических и рентгенологических исследований, а изотоп йод-131 применяют для лучевой терапии при онкологии щитовидной железы.

В ФИФ ОЕИ зарегистрировано 146 методик измерений, количественно определяющих содержание йода или применяющих йод в качестве титранта. В т.ч., 58 для йодометрического титрования веществ и материалов, 5 – для показателя йодного числа нефти и нефтепродуктов, 17 – для контроля активности изотопа йод-131 в атомной промышленности, экологических и медицинских исследованиях, 13 – биологически активных добавок и минеральных вод и др. Для этих целей используются сотни типов средств измерений (далее – СИ), основанных на методах йодометрического титрования, вольтамперометрии, жидкостной и газовой хроматографии, радиологических методах, фотометрии, капиллярном электрофорезе, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и др.

Применение инструментальных методов анализа предполагает построение калибровочной (градуировочной) зависимости между аналитическим сигналом и содержанием определяемого компонента. Основой для сравнения наиболее часто используют стандартные образцы с аттестованным содержанием целевого компонента. Чистые металлы являются наилучшими исходными материалом для стандартных образцов состава, однако, щелочные и щелочноземельные металлы, а также элементы-неметаллы, к которым относится йод, проявляют нестабильность на воздухе и не редко токсичность. Для таких элементов в качестве исходных веществ применяют чистые соли. Йод, как простое вещество, не стабилен и токсичен. Поэтому в качестве первичного йодсодержащего материала часто применяют его стабильную соль йодат калия.

Йодат калия – это достаточно стабильное соединение, вступающее во взаимодействие с йодидом калия со стехиометрическим выделением молекулярного йода, что позволяет применить его в качестве основного средства передачи единицы содержания йода от 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 (далее – ГЭТ 176) ко вторичным и рабочим эталонам, а также стандартным образцам состава веществ и материалов и средствам измерений, применяемым в калибровочных, испытательных и научно-исследовательских лабораториях.

В современной аналитической практике содержание йода устанавливают двумя основными способами. Наиболее распространённый в лабораторной практике метод определения массовой доли йодата калия заключается в титровании раствора навески йодата калия в избытке йодида калия стандартизованным по кулонометрически аттестованному бихромату калия раствором тиосульфата натрия. Метод позволяет достигнуть абсолютных погрешностей от 0,5 % до 0,3 %. Для улучшения показателей точности ряд авторов предлагают применять непосредственное определение титра тиосульфата натрия первичным методом кулонометрического титрования с последующей передачей единицы йодату калия. Так д-р Л. Ма (Национальный институт метрологии Китая – NIM) достигает показателей точности до 0,02 %, а д-р Т. Асакай (Национальный метрологический институт Японии – NMIJ) показывает результат 0,017 %.

#### **Степень разработанности темы исследования.**

В России исследования в области первичного метода высокоточного кулонометрического титрования окислителей и восстановителей развивались на основе работ отечественных и зарубежных учёных. Л.М. Малкова, В.Н. Катышев, Ю.Н. Левченко, А.А. Проскурников разработали и инструментально реализовали метод в виде установки высшей точности УВТ-14-А в 1981 году, на основе которой силами сотрудников ФГУП «УНИИМ» под руководством Г.И. Терентьева и А.В. Собина был в 2010 г. создан и трижды усовершенствован в 2013, 2017 и 2019 гг. ГПЭ единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176. Реализацию метода при количественном определении содержания компонентов в чистых веществах и материалах методом кулонометрического титрования описывали Ю.Н. Левченко, А.В. Собина, Г.И. Терентьев, М. Mariassy, К. Pratt, Т. Asakai, L. Ma и др. Широкий обзор применения электрогенерированного йода подготовлен А.П. Зозулей. Методы кулонометрического титрования в части определения массовой доли йодата калия описаны Т. Asakai, и L. Ma и внедрены при производстве стандартных образцов в национальных метрологических институтах Японии и Китая. Методические основы определения микросодержаний органических и неорганических компонентов в сложных матрицах методом гальваностатической кулонометрии описаны Г.К. Будниковым, Г.К. Зиятдиновой, и др.

Для расчётов стандартных неопределённостей использовались алгоритмы, изложенные в ГОСТ ISO Guide 35-2015 и РМГ 93-2015. Общий подход к оцениванию неопределённости соответствует ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008.

Однако, до настоящего исследования методик прямого кулонометрического определения йодата калия на ГЭТ 176 с соответствующей методу неопределённостью разработано не было.

Основным методом исследования массовой доли основного компонента в водорастворимых солях и растворах минеральных кислот выбран метод кулонометрического титрования, признанный Консультативным комитетом по количеству

вещества – Метрология в химии и биологии (далее – КККВ) Международного бюро мер и весов (далее – МБМВ) в качестве прямого первичного метода.

### **Цели работы**

Уменьшение относительной расширенной неопределённости передачи единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации йода от ГЭТ 176 потребителям в 10 раз усовершенствованием методики определения содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования посредством реализации процедур прямого и обратного титрования электрогенерированным йодом.

### **Основные задачи исследования**

1 Анализ литературных источников в области определения массовой доли и массовой (молярной) концентрации окислителей (в т.ч. йода) и восстановителей титриметрическими и инструментальными методами анализа, а также процедур передачи соответствующих единиц от ГЭТ 176 средствам измерений.

2 Научное обоснование способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса определения содержания йодата калия для снижения относительной неопределённости аттестованных значений массовой доли и массовой (молярной) концентрации йода в стандартных образцах.

3 Совершенствование математической модели измерений содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом для учёта влияния инструментальных и химических факторов, возникающих при протекании целевой химической реакции и при применении предложенного способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса определения содержания йодата калия, для уменьшения стандартной неопределённости типа В результата измерений массовой доли йодата калия не менее чем до 0,01 %.

4 Научное обоснование принципов построения кулонометрической ячейки, реализующей предложенный способ «совместного приливания», заключающийся в одновременном вводе пробы и электрогенерации титранта, для последующей валидации теории, модели и методики измерений.

5 Разработка на основе совершенствованной математической модели и реализации способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса измерений методики определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом.

6 Доказательство эквивалентности ГЭТ 176, реализующего разработанную методику определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом, национальным эталонам НМИ других государств посредством проведения международных ключевых сличений по количественному определению окислителей в пересчёте на йодат калия.

7 Разработка, испытания и внедрение стандартных образцов состава йодата калия и кофеина с применением разработанной методики количественного определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом с прослеживаемостью до ГПЭ, для передачи единицы массовой доли компонента потребителям.

### **Научная новизна исследования**

1 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.

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 ГЭТ 176 с расширенной неопределённостью ( $k = 2$ ,  $P = 0,95$ ) не более 0,03 %.

4 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.

#### **Практическая значимость исследования**

1 Созданы методические и технические основы для снижения неопределённости воспроизведения единиц массовой доли и массовой (молярной) концентраций компонента в чистых веществах и их водных растворах на ГЭТ 176 посредством внедрения способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса определения содержания компонента.

2 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.

3 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 8-12 раз.

4 На международном уровне 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 % (СМС-идентификатор: COOMET-QM-RU-00000LUT-1).

5 Повышен репутационный статус ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» и России на уровне Международного комитета мер и весов, Консультативного комитета по количеству вещества – метрология в химии и биологии, рабочих групп по неорганическому

и электрохимическому анализу, связанный с успешной организацией и проведением международных ключевых сличений ССQM-K152 «Количественное определение йодата калия» в области определения чистоты химических веществ.

### **Внедрение результатов работы**

Разработанная методика воспроизведения содержания йодата калия, а также тиосульфата натрия, внедрена в сферу деятельности УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в качестве приложения к ГЭТ 176 РЭ «ГЭТ 176. Руководство по эксплуатации» и оформлена в виде документа МА 34-223-2021 «Стандартные образцы состава йодата калия и его растворов. Программа и методика определения метрологических характеристик», утверждённого УНИИМ – филиалом ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» 15.01.2021 г.

Методика включает в себя реализацию предложенного автором способа высокоточной электрогенерации йода на ГЭТ 176 и принципа «совместного приливания», и была применена при разработке ГСО 11713-2021 стандартного образца состава йодата калия (КЮ<sub>3</sub> СО УНИИМ) и ГСО 11872-2022 состава кофеина (Кфн СО УНИИМ), эталона сравнения состава йодата калия ЭС-1.1-176-023-2018-КЮ<sub>3</sub> в рамках опытно-конструкторской работы «Чистота 2б», а также при исследовании образца для ключевых сличений ССQM-K152 «Количественное определение йодата калия».

По результатам международных ключевых сличений ССQM-K152 «Количественное определение йодата калия» Международным комитетом мер и весов зарегистрирована новая строка калибровочных и измерительных возможностей России в лице ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» (СМС-идентификатор: СОOMET-QM-RU-00000LUT-1).

По состоянию на 29.02.2024 в национальные метрологические институты, центры стандартизации и метрологии, научно-исследовательские институты, предприятия-изготовители средств измерений и стандартных образцов, предприятия химической, фармацевтической, пищевой промышленности, охраны окружающей среды, исследовательские и испытательные лаборатории поставлено 22 экземпляра ГСО 11713-2021 и 159 экземпляров ГСО 11872-2022.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

При решении задач диссертационного исследования были применены: теоретический анализ метрологического обеспечения в области измерений количественного определения содержания окислителей и восстановителей в веществах и их растворах, синтез при разработке нового способа введения пробы в измерительную систему и разработке математической модели измерений, аналитический метод при построении математической модели измерений количественного содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом для осуществления предложенной процедуры измерений, экспериментальные методы при исследовании метрологических характеристик образца для сличений и стандартных образцов, включая алгоритмы статистической обработки результатов измерений.

### **Положения, выносимые на защиту**

1 Математическая модель процесса измерений содержания окислителей и восстановителей электрогенерированным йодом на ГЭТ 176, основанная на учёте стандартных неопределённостей от влияния инструментальных и химических факторов, таких как влияние примесей электролита, влияние примеси кислорода в инертном газе,

влияние кислорода воздуха ввиду неполной герметичности ячейки, влияние кислотного разложения тиосульфат-ионов, влияние самопроизвольной фотогенерации йода и влияние испарения йода, а также двухстадийного процесса определения содержания компонента, позволяет разработать методику со стандартной неопределённостью типа В 0,008 % при определении массовой доли йодата калия в йодате калия высокой чистоты.

2 Разработанная методика определения массовой доли и массовой (молярной) концентрации окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом обеспечивает относительную расширенную неопределённость определения содержания окислителей в пересчёте на йодат калия 0,014 %, что сопоставимо с процедурами измерений, применяемыми в НМИ других государств, и обеспечивает определение содержания йодата калия в стандартных образцах с расширенной неопределённостью не более 0,03 % за счёт реализации двухстадийного процесса измерений и предложенного способа «совместного приливания», заключающегося в одновременном введении в реакционную систему титранта и определяемого вещества.

### **Степень достоверности полученных результатов**

Достоверность научных результатов, полученных в диссертационной работе базируется на адекватности применённой математической модели измерений, корректной инструментальной реализации описанной системы подачи жидкой пробы, а также подтверждением степени эквивалентности Государственного первичного эталона ГЭТ 176, реализующего разработанную на основе исследований методику и включающего в себя поверенные и калиброванные средства измерений, с эталонами других государств в рамках международных ключевых сличений.

### **Личный вклад автора**

Проведён анализ литературных данных на предмет востребованности йода в аналитической практике и применяемых схем метрологической прослеживаемости реакции йодометрии в России к ГЭТ 176. Автором предложены и количественно оценены химические факторы, влияющие на неопределённость измерений содержания окислителей и восстановителей электрогенерированным йодом и сформулирована математическая модель измерений, учитывающая двухстадийный режим титрования. Автором предложена, разработана, изготовлена и опробована система ввода жидкой пробы в кулонометрическую ячейку совместно с генерацией титранта – принцип «совместного приливания». 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, вошедшие в руководство по эксплуатации ГЭТ 176. Автором непосредственно проведены все экспериментальные исследования по измерению содержания тиосульфата натрия и массовой доли йодата калия в материале стандартного образца ГСО 11713-2021, а также содержания йодата калия в образце для ключевого сличения ССQM-K152. Автором оценены вклады в неопределённость за счёт долговременной и кратковременной стабильности и однородности используемого материала йодата калия, выбран тип упаковки и подготовлены образцы для ключевого сличения ССQM-K152. Автором проведён анализ инструментальных и методических особенностей методик определения содержания йодата калия в НМИ стран-участниц ключевого сличения ССQM-K152. Автором проведены испытания ГСО 11713-2021,



разработана методика определения массовой доли кофеина в кофеине высокой чистоты методом кулонометрического титрования, вошедшая в руководство по эксплуатации ГЭТ 176, проведена оценка кратковременной и долговременной стабильности и однородности СО состава кофеина, проведены испытания ГСО 11872-2022. Автор принял участие в инициировании, проведении и обработке результатов ключевых сличений ССQM-K152, а также в подготовке отчётов А и В о сличении и подаче заявки на регистрацию СМС по определению массовой доли окислителей в пересчёте на йодат калия.

#### **Апробация результатов исследования**

Апробация разработанных методических подходов и процедур, алгоритмов оценивания неопределённостей, а также возможность применения стандартного образца и эталона сравнения состава йодата калия для передачи единиц средствам измерений – анализаторам состава – была проведена при организации и участии в международном ключевом сличении ССQM-K152 «Количественное определение йодата калия».

Основные результаты и положения диссертационного исследования опубликованы в индексируемых научных журналах и представлены на конференциях:

– X Международный конкурс «Лучший молодой метролог КООМЕТ-2023», 14-16 июня 2023 г., г. Екатеринбург, Россия

– II-ая Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ», 14 - 17 июня 2023 года, Екатеринбург, Россия;

– V Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», 13-16 сентября 2022 г., г. Екатеринбург, Россия;

– I-ая Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ», 8 – 10 июня 2022 года, Санкт-Петербург, Россия;

– X юбилейная конференция «Электрохимические методы анализа ЭМА-2020», 16-20 ноября 2020 г. г. Казань, Россия;

– IV Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», 1-3 сентября 2020 г., г. С.-Петербург, Россия;

– Заседание рабочих групп по неорганическому и электрохимическому анализу ССQM ВІРМ, 8-9 апреля 2019 г., г. Севр, Франция;

– III международная научно-практическая конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», 11-14 сентября 2018 г. в г. Екатеринбург;

– II-я Международная научно-практическая конференция «Измерения: состояние, перспективы развития» (UralCon-2017), 16-19 октября 2017 г. в г. Челябинск.

Также основные положения диссертационной работы были представлены на конкурсах:

– «Лучший молодой метролог ВНИИМ-2022», проводимом ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» 02 марта 2022 г. в г. Санкт-Петербург, Россия, – Диплом I степени;

– Конкурс грантов для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, проводимом Комитетом по науке и высшей школе при Правительстве Санкт-Петербурга 14 июня 2023 г. в г. Санкт-Петербург, Россия – выигран грант;

– «Лучший молодой метролог КООМЕТ 2023», проводимом КООМЕТ 14 июня 2023 г в г. Екатеринбург, Россия (доклад на английском языке) – Диплом участника.

## Публикации, структура и объём работы

Материалы диссертационного исследования опубликованы в 16 работах. Из них 9 статей в рекомендованных ВАК ведущих рецензируемых журналах, в том числе 5 статей в научных журналах, индексируемых базой данных Scopus, 3 – Web of Science и 2 – Springer; 5 в сборниках трудов международных конференций; 2 в сборниках трудов российских конференций; в 1 монографии.

Структура диссертации представляет собой законченный текст, изложенный на 22 страницах, состоящий из введения, четырех глав, приложения, выводов и списка литературы, включающего 137 библиографических ссылок. Диссертация содержит 63 таблицы и 33 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены обоснования актуальности темы диссертационной работы, показана её научная новизна и практическая ценность. Сформулированы цели и задачи исследования.

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 для непосредственной передачи единицы 9 фармацевтическим субстанциям, отмечены способы применения йода в медицине в качестве местного антисептика, и изотопов йода в качестве маркера для рентгенологических и томографических исследований, для лучевой терапии при онкологии щитовидной железы, а также в пищевой промышленности при производстве йодированной соли и в атомной промышленности для контроля реперных радионуклидов йода.

При анализе приведена оценена области применения йода в аналитической практике, составившая 146 методик измерений, количественно определяющих содержание йода или применяющих йод в качестве титранта. Отмечена проблематика применения простого вещества йода и показана оптимальность применения йодата калия как основного источника йода для нужд промышленности и научных исследований.

Проведён анализ утверждённых типов стандартных образцов состава йодата калия отечественного и зарубежного производства, оценены их прослеживаемость и метрологические характеристики. Проведён анализ применяемых методов для определения массовой доли йодата калия и их показатели точности. Приведён обзор метода кулонометрического титрования, а также современных способов оценки стандартных неопределённостей результатов измерений.

Вторая глава посвящена техническому описанию и принципам работы кулонометрической ячейки, реализующей метод «совместного приливания», разработке методик воспроизведения единиц молярной концентрации тиосульфата натрия и массовой доли и массовой (молярной) концентрации йодата калия методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176. Приведены условия и подбор параметров для высокоточной электрогенерации йода на ГЭТ 176. Отмечены методические сложности, связанные с деструкцией избытка молекулярного йода с одной стороны и кислотным разложением избытка тиосульфата натрия с другой и показано, что применение предложенного автором

метода «совместного приливания» минимизирует оба эффекта. Приведены алгоритмы оценки неопределённости результатов воспроизведения единиц в исследуемых объектах.

Разработанная автором кулонометрическая ячейка представляет собой двухкамерную электрохимическую ячейку вертикального типа, с рабочим объёмом 100 см<sup>3</sup>, оснащённую системой ввода жидкой пробы или титранта, системой продувки инертным газом и системой индикации точки конца титрования. Схема ячейки приведена на рисунке 1.

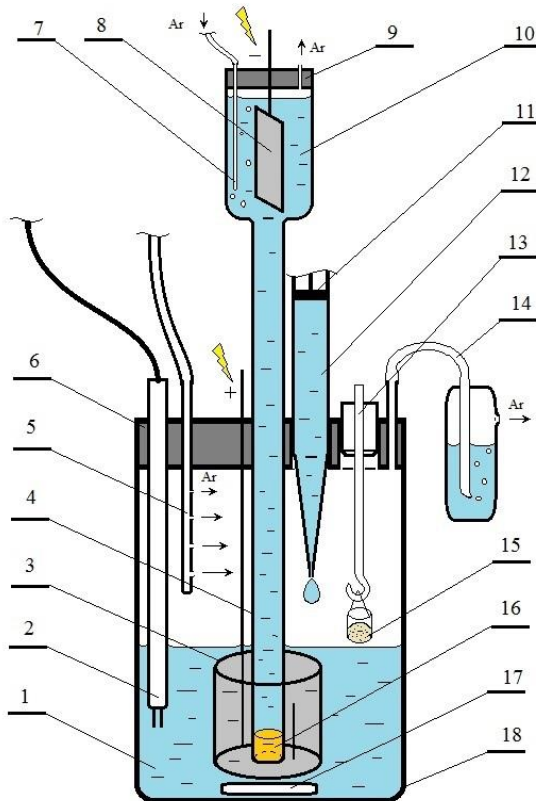


Рисунок 1 – Схема кулонометрической ячейки.

1 – анолит; 2 – индикаторные электроды; 3 – генераторный электрод; 4 – вспомогательная камера; 5 – распределитель потока аргона; 6 – крышка ячейки; 7 – барботёр вспомогательной камеры; 8 – вспомогательный электрод; 9 – крышка вспомогательной камеры; 10 – катодит; 11 – система ввода жидкой пробы с обратной связью; 12 – жидкая проба ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ); 13 – система ввода твёрдой пробы; 14 – газоотводящая трубка с гидрозатвором; 15 – навеска твёрдой пробы ( $\text{KIO}_3$ ); 16 – агаровая мембрана; 17 – магнитный мешальник; 18 – рабочая камера.

Ввод пробы или титранта основан на инструментальной реализации предложенного автором принципа «совместного приливания» и заключается в порционном вводе пробы одновременно с генерацией титранта. Ввод пробы реализован в ручном и в полуавтоматическом режимах.

Полуавтоматический режим подачи жидкой пробы основан на применении специально сконструированной весовой бюретки и программируемой системы пневматического нагнетания давления на основе поршневой системы с прецизионным тактовым приводом поршня. Режим нашёл применение при измерении количества вещества тиосульфата натрия электрогенерированным йодом. Типичная характеристика величины индикаторного сигнала от времени генерирования,  $U_{ind}(t)$ , при определении содержания тиосульфата натрия приведена на рисунке 2.



Рисунок 2 – Типичный вид кривой мониторинга показаний индикаторной системы во время определения содержания тиосульфата натрия.

На рисунке 2 каждый пик индикаторного сигнала свидетельствует о появлении избытка  $I_2$  в растворе в результате постепенного растворения твёрдой пробы исследуемого вещества и протекании реакции  $I_2 \leftrightarrow 2I^-$  на платиновых индикаторных электродах. Данный сигнал является руководством к подаче новой порции титранта, уравнивающей систему вблизи точки эквивалентности. В результате чего избыток  $I_2$  исчезает и индикаторный сигнал возвращается до фонового уровня. При этом единомоментное количество молей  $I_2$  в каждом пике не превышает 1/1000 от общего числа молей выделившегося в процессе растворения пробы йода. Общее число вводимых порций титранта варьируется в диапазоне от 500 до 600 порций.

Ручной режим подачи жидкой пробы основан на применении шприца с твёрдым поршнем, изготовленного из инертных материалов, и нашёл применение при определении массовой доли йодата калия. Подача пробы осуществляется в ручном режиме посредством плавного давления оператором на поршень. Сигналом к увеличению/уменьшению интенсивности давления служит рост/падение индикаторного сигнала. Типичная характеристика величины индикаторного сигнала от времени измерения,  $U_{ind}(t)$ , по мере растворения пробы йодата калия при его титровании раствором тиосульфата натрия представлены на рисунке 3.



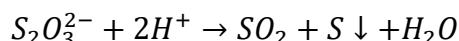
Рисунок 3 – Типичный вид кривой мониторинга показаний индикаторной системы во время основного этапа определения массовой доли йодата калия.

При этом осуществляется интенсивный ввод титранта на первых минутах титрования с последующим постепенным замедлением скорости подачи титранта, связанным с замедлением кинетики процесса выделения молекул йода в системе по мере завершения растворения пробы.

Применение способа «совместного приливания» позволило сократить скорость диффузии реагентов во вспомогательную камеру кулонометрической ячейки в 120 раз.

Исходя из утверждений о том, что потеря вещества в процессе побочной реакции находится в прямой зависимости от количества избытка этого вещества в реакционной

среде, и об эффективном уменьшении единовременного избытка каждого из участвующих в измерении веществ в реакционной среде посредством применения подхода «совместного приливания», можно сделать вывод о том, что применяемый подход позволил свести к минимуму факторы миграции реагентов во вспомогательную камеру, потери избытка молекулярного йода в результате массопереноса в токе инертного газа, а также разложения избытка тиосульфата натрия, с которыми сталкивались исследователи национальных метрологических институтов (далее – НМИ) других стран и протекающего по уравнению реакции

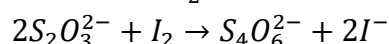
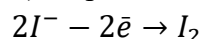


Факторы влияния неисключённых избытков молекулярного йода и тиосульфата натрия в процессе измерений описаны и приведены в разделе второй главы диссертации, описывающем оценку неопределённости химических факторов.

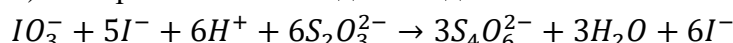
Определение содержания йодата калия первичным методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 производилось автором в два этапа – определение содержания тиосульфата натрия и измерение массовой доли йодата калия.

При этом протекали реакции:

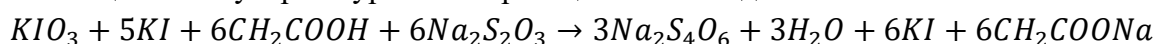
1) Определение содержания тиосульфата натрия



2) Измерение массовой доли йодата калия



Общее молекулярное уравнение реакции имеет вид



Расчёт содержания тиосульфата натрия в одном килограмме раствора, моль/кг, проводился по закону Фарадея. Модель измерения имеет вид

$$C_{Na_2S_2O_3} = \frac{U/R \cdot t}{z \cdot F \cdot m_{Na_2S_2O_3}} \cdot \delta_{C_{Na_2S_2O_3}}^- \cdot \delta_{диф} \cdot \delta_{дтио} \cdot \delta_{I_2} \cdot \delta_{Ar} \cdot \delta_{прим}$$

где  $U$  – напряжение генераторного электрического тока, В;

$R$  – эталонное сопротивление, Ом;

$t$  – время генерирования, с;

$F$  – постоянная Фарадея, равная 96485,33212 Кл/моль;

$z$  – число электронов, участвующих в реакции на Pt-электроде ( $z = 1$ );

$m_{Na_2S_2O_3}$  – масса навески раствора тиосульфата натрия, г;

$\delta_{C_{Na_2S_2O_3}}^-$  – ошибка измерений, обусловленная повторяемостью показаний ГЭТ 176

при измерении содержания тиосульфата натрия, моль/кг;

$\delta_{прим}$  – ошибка измерений, обусловленная частичным влиянием электроактивных примесей в применяемых химических реактивах и электролите на их основе, моль/кг.

$\delta_{Ar}$  – ошибка измерений, обусловленная наличием примесных количеств кислорода в инертном газе, поступающих в реакционную среду при постоянной продувке рабочей камеры, моль/кг.

$\delta_{дтио}$  – ошибка измерений, обусловленная частичным кислотным разложением избытка тиосульфата натрия, моль/кг;

$\delta_{диф}$  – ошибка измерений, обусловленная частичной диффузией молекул йода во вспомогательную камеру, моль/кг;

$\delta_{I_2\text{фото}}$  – ошибка измерений, обусловленная самопроизвольной фотогенерацией йода из раствора йодида калия в кислой среде, моль/кг;

$\delta_{\text{герм}}$  – ошибка измерений, обусловленная не полной герметичностью кулонометрической ячейки и частичным захватом кислорода воздуха, самопроизвольно вступающего в реакцию с йодид-ионами с образованием молекулярного йода в кислой среде, моль/кг;

При оценке стандартных неопределённостей, обусловленных ошибками измерений, связанными с влиянием химических факторов математическое ожидание принималось равным нулю.

Расчёт массовой доли йодата калия, %, проводился по формуле объединённого закона Фарадея и титриметрического определения компонента по избытку титранта. Модель измерения имеет вид

$$A_{KIO_3} = \frac{\frac{1}{6} \cdot M_{KIO_3} \cdot (C_{Na_2S_2O_3} \cdot m_{Na_2S_2O_3} - \frac{U/R \cdot t}{z \cdot F}) \cdot 100}{m_{KIO_3}} \cdot \delta_{A_{KIO_3}}^- \cdot \delta_{\text{диф}} \cdot \delta_{\text{дтго}} \cdot \delta_{I_2} \cdot \delta_{\text{Ag}} \cdot \delta_{\text{прим}},$$

где  $M_{KIO_3}$  – молярная масса йодата калия, равная 213,9998 г/моль;

$m_{KIO_3}$  – масса навески йодата калия, г;

1/6 – коэффициент, учитывающий количество молей  $Na_2S_2O_3$ , вступающих в реакцию с 1 молем  $KIO_3$ ;

$\delta_{A_{KIO_3}}^-$  – ошибка измерений, обусловленная повторяемостью показаний ГЭТ 176 при измерении массовой доли йодата калия, моль/кг (в расчетах математическое ожидание принималось равным нулю, а в общий бюджет неопределенности добавляется соответствующая стандартная неопределенность типа А результатов измерения).

Для определения содержания тиосульфата натрия и массовой доли йодата калия применялась эталонная установка, реализующая метод кулонометрического титрования (далее – ЭУ КТ), входящая в состав 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.

Массы навесок раствора тиосульфата натрия и йодата калия измерены на электронных лабораторных весах CP225D и ME-5, соответственно.

В качестве генераторного и вспомогательного электрода использованы платиновые сетки 300-3 по ГОСТ 6563 с площадью поверхности не менее 80 см<sup>2</sup>. Катодное и анодное пространства разделены агар-агаровой гелевой пробкой, диаметром 8 мм и высотой 18 мм, при соблюдении требований сохранения электрического контакта.

Точка конца титрования определена методом амперометрии с двумя поляризованными электродами с применением анализатора жидкости и двух платиновых игольчатых электродов, запаянных в один корпус, при подаваемой разнице потенциалов 0,135 В.

Выбор оптимальных условий электрогенерации йода проводился автором в следующей последовательности:

– установление эмпирических значений минимальной порции количества электричества, применимого для установления точки конца титрования (далее – ТКТ) в измерительной системе;

– определение оптимальных параметров силы генераторного тока и времени генерирования вблизи ТКТ;

- определение оптимальных значений силы генераторного тока и времени генерирования по упрощённой модели на 1 г условной пробы (без химических факторов);
- оценка химических факторов;
- определение оптимальных значений массы и содержания тиосульфат-ионов в пробе раствора тиосульфата натрия при оптимальном генераторном токе и зависящем времени генерирования с учётом влияния химических факторов;
- определение оптимальных значений массы и содержания тиосульфат-ионов в пробе раствора тиосульфата натрия при определении массовой доли йодата калия при зависящем значении массы навески йодата калия с учётом влияния химических факторов.

Эмпирическое значение минимального количества электричества, дающего стабильный индикаторный сигнал в применяемой системе, составило 5 мКл. Оптимальные значения силы генераторного тока и времени генерирования оценены по критерию наименьшей стандартной неопределённости количества электричества,  $u_Q$ , оцениваемой с учётом стандартных неопределённостей применяемых средств измерений. Результаты моделирования представлены на рисунке 4. Оптимальными значениями генерации являются сила тока 1,67 мА при времени импульса 3 с. Однако из-за отсутствия технической возможности задания дробных значений, выбраны параметры силы тока 1 мА при времени импульса 5 с.

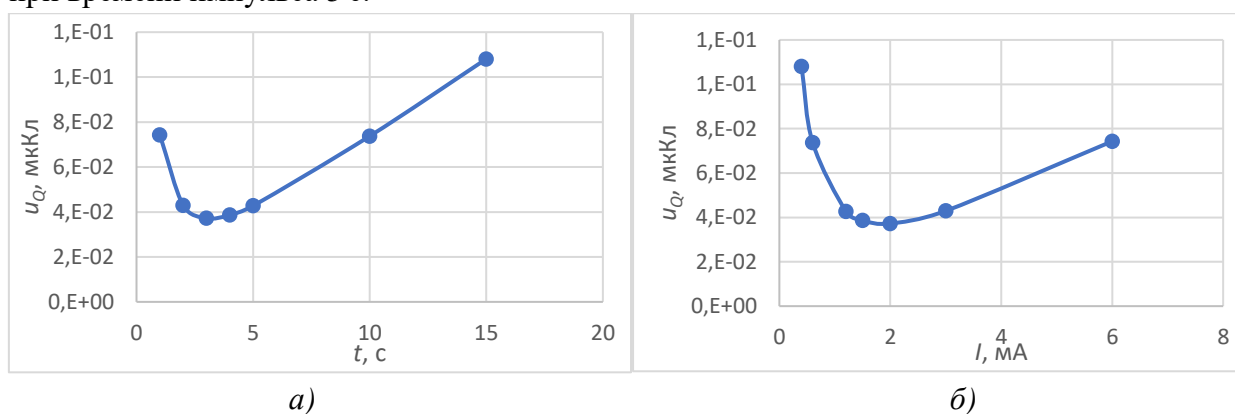


Рисунок 4 – Зависимость стандартной неопределённости количества электричества,  $u_Q$ , от времени генерирования (а) и от силы генераторного тока (б).

Определение оптимальных значений силы генераторного тока,  $I$ , мА, и времени генерирования,  $t_2$ , с, проводились автором методом моделирования по критерию минимизации стандартной неопределённости типа В определения количества вещества тиосульфата натрия,  $u_B$ , в 1 г условной пробы (430,2 Кл), с учётом стандартных неопределённостей применяемых средств измерений без учёта влияния химических факторов. Установлено, что с увеличением времени генерирования при зависящем параметре силы генераторного тока при генерации 430,2 Кл, снижается точность измерительной системы (рисунок 5). Таким образом выбрана  $I = 100$  мА, как наибольшая, воспроизводимая применяемым оборудованием.

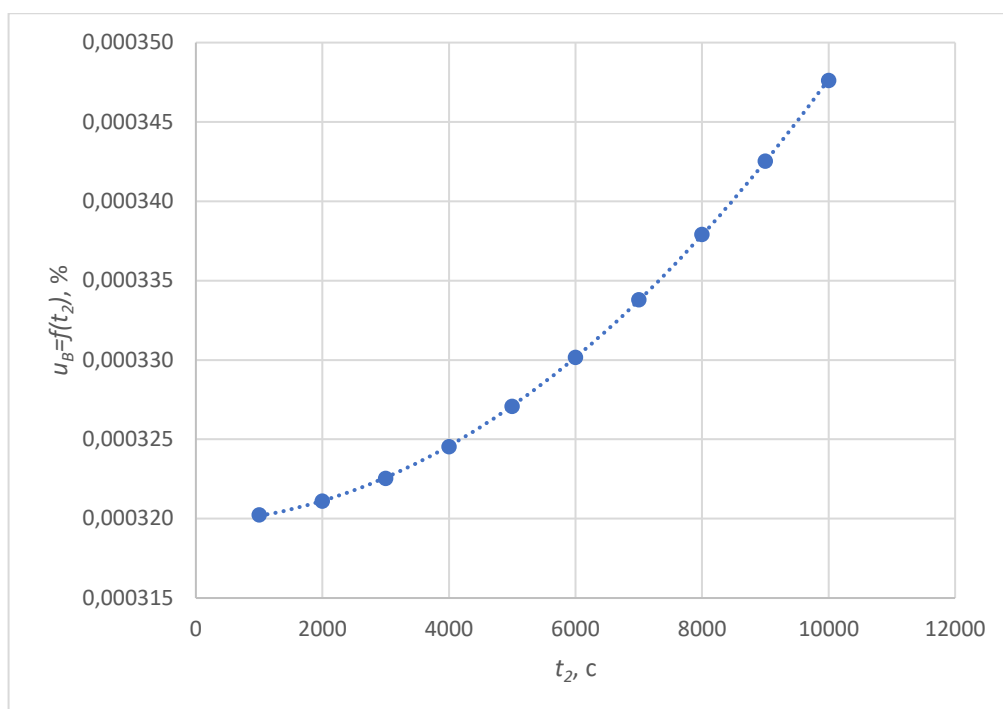


Рисунок 5 – Зависимость стандартной неопределённости типа В от времени генерирования.

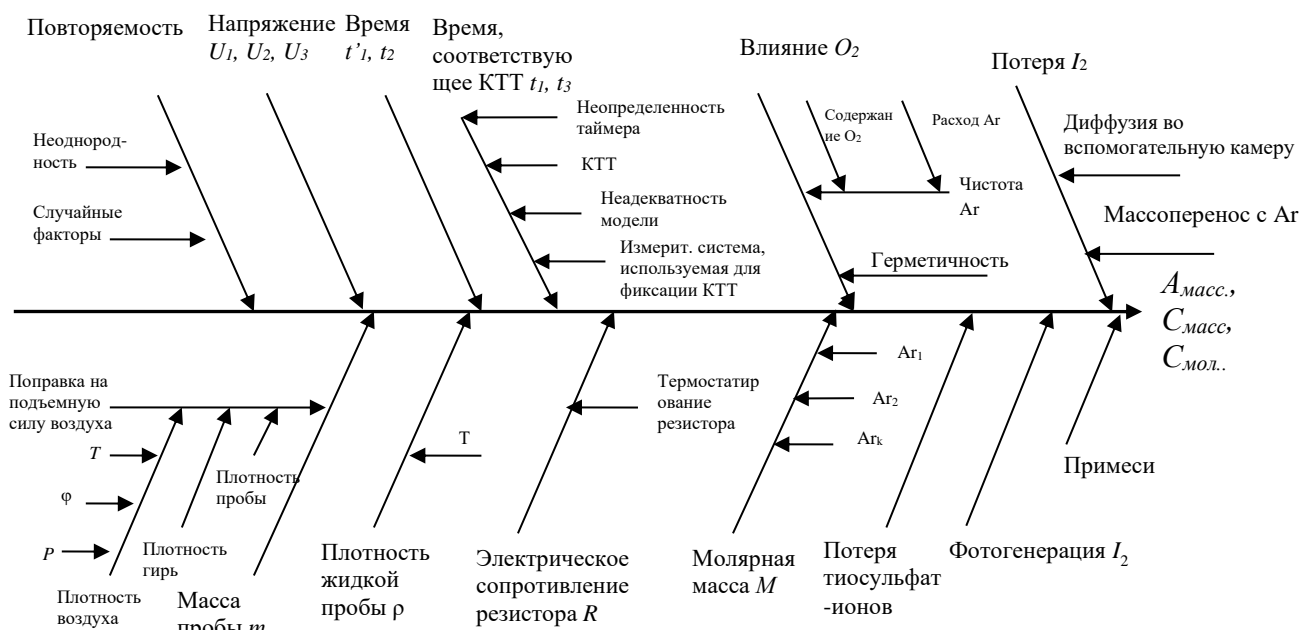
Автором представлены модели и оценены следующие химические факторы:

- влияние примесей электролита,  $u_{\text{прим}}$ ;
- влияние примесей кислорода в инертном газе (аргон),  $u_{\text{Ar}}$ ;
- потеря тиосульфата натрия в результате кислотного разложения избытка,  $u_{\text{дтто}}$ ;
- потеря йода в результате диффузии во вспомогательную камеру и массопереноса инертным газом,  $u_{\text{диф}}$ ;
- самопроизвольная фотогенерация йода,  $u(I_2)$ .

Модели предполагают учёт разнонаправленности некоторых факторов, а также количественную оценку, исходя из времени воздействия на систему. Исходя из приведённых в исследовании данных, можно сделать вывод о прямой корреляции стандартных неопределённостей химических факторов и времени измерения. При этом наиболее значимыми факторами являются потери йода (включая диффузию во вспомогательную камеру и испарение в токе инертного газа) и самопроизвольная фотогенерация йода из кислого раствора йодида калия. Зависимости стандартной неопределённости типа В от примесного состава применяемых химических веществ от времени измерения не выявлено.

Исходя из установленных выше закономерностей автор уточнил модель измерений, учитывающую как инструментальные, так и химические факторы, приведённые в виде диаграммы на рисунке 6.





Примечание: T, φ, P – условия окружающей среды: температура воздуха, относительная влажность воздуха и атмосферное давление, соответственно.

Рисунок 6 – Общая диаграмма факторов, влияющих на точность воспроизведения единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176-2019

Методом математического моделирования установлены оптимальные значения параметров массы пробы и содержания тиосульфат-ионов в анализируемом растворе тиосульфата натрия (рисунок 7) и массы пробы йодата калия и содержания тиосульфат-ионов в титранте (рисунок 8) с учётом инструментальных и химических факторов.

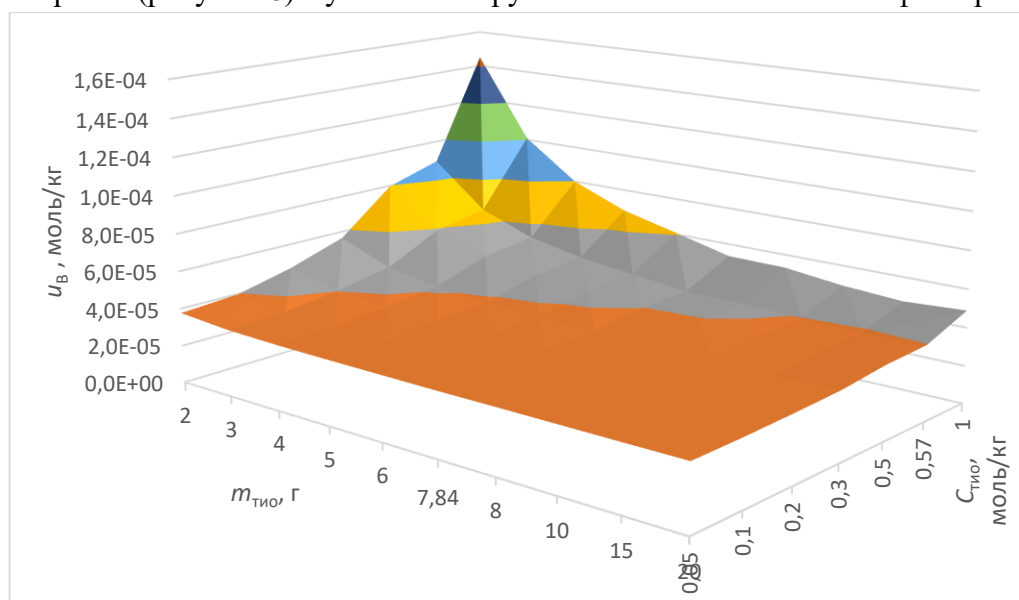


Рисунок 7 – Зависимость стандартной неопределённости типа В измерений содержания тиосульфат-ионов от содержания тиосульфата натрия в 1 кг раствора и от массы навески раствора тиосульфата натрия с учётом химических факторов

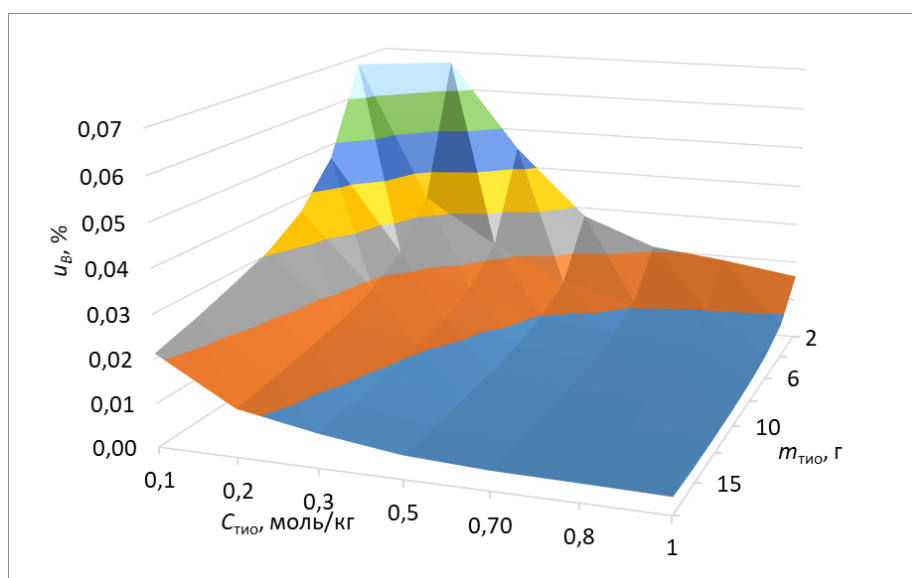


Рисунок 8 – Зависимость стандартной неопределённости типа В результатов измерений массовой доли йодата калия от содержания тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия и от массы его навески с учётом химических факторов.

Значения неопределённостей результатов измерений содержания тиосульфат-ионов в растворе и массовой доли йодата калия при массе навески не менее 8 г раствора тиосульфата натрия с содержанием тиосульфата натрия не менее 0,5 моль в 1 кг раствора с увеличением массы навески и содержания тиосульфата натрия практически не меняются. Однако дальнейшее увеличение указанных параметров приводит к существенному увеличению времени анализа и снижению стабильности раствора тиосульфат-ионов.

В качестве оптимальных параметров методики выбраны:

$$m_{\text{ТНО}} = 8 \text{ г}, \quad C_{\text{ТНО}} = 0,5 \text{ моль/кг}, \quad t_{\text{изм}} = 3 \text{ ч}.$$

Расширенные неопределённости результатов измерений ( $k=2$ ,  $P=0,95$ ) составили:

$U = 0,000043$  моль/кг для измерений содержания тиосульфата натрия;

$U = 0,026$  % для измерений массовой доли йодата калия.

Полные бюджеты неопределённостей приведены в тексте диссертации.

В третьей главе приведены результаты валидации разработанных методических подходов, процедур, алгоритмов оценивания неопределённостей результатов определения массовой доли и массовой (молярной) концентрации йодата калия и тиосульфата натрия методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176-2019 посредством организации, проведения и участия в международном ключевом сличении ССQM-K152 «Количественное определение йодата калия».

Сличения были инициированы в апреле 2017 года по запросу ФГУП «УНИИМ», который и был назначен в качестве координатора сличений. Автором и его научным руководителем составлен технический протокол сличений и разработан электронный протокол участника сличений. Автором работы подготовлены и исследованы 20 экземпляров образцов для сличений по показателям массовой доли окислителей в пересчёте на йодат калия, однородности и нестабильности материала образцов для сличений.

В сличениях приняло участие 8 метрологических институтов. В таблице 1 и на рисунке 9 представлены результаты сличения по измеряемой величине «содержание окислителей в пересчёте на йодат калия» при использовании медианы в качестве опорного значения ключевого сличения (KCRV). Как видно по данным таблицы 1 и рисунка 9, результаты всех участников, кроме INTI (Аргентина), положительные.

Таблица 1 – Результаты ключевого сличения ССQM-K152 при использовании средневзвешенного значения в качестве опорного при прямом определении йодата калия.

№	НМИ	Содержание окислителей в пересчёте на $KIO_3$ , моль/кг	Суммарная стандартная неопределённость, $u_c$ , моль/кг	Расширенная неопределённость, $U (k=2)$ , моль/кг	Степень эквивалентности, $d_i$	Расширенная неопределённость, $U(d_i)$	Вердикт
1	INTI	4,6539	0,0055	0,0109	-0,018	0,011	-
2	UME	4,6646	0,0078	0,0155	-0,0074	0,016	+
3	INMETRO*	4,6696	0,0023	0,0045	-0,0023	0,0046	+
4	UNIIM*	4,6713	0,0003	0,0006	-0,00063	0,00070	+
5	NMIJ*	4,6714	0,0003	0,0007	-0,00052	0,00071	+
6	NIM*	4,6724	0,0005	0,0009	0,00046	0,00099	+
7	SMU*	4,6725	0,00026	0,000520	0,00053	0,00059	+
8	CENAM	4,6738	0,0011	0,0021	0,0019	0,00212	+
	KCRV Медиана	4,67142	0,00074	0,0014			

\* – НМИ, использующие метод кулонометрического титрования

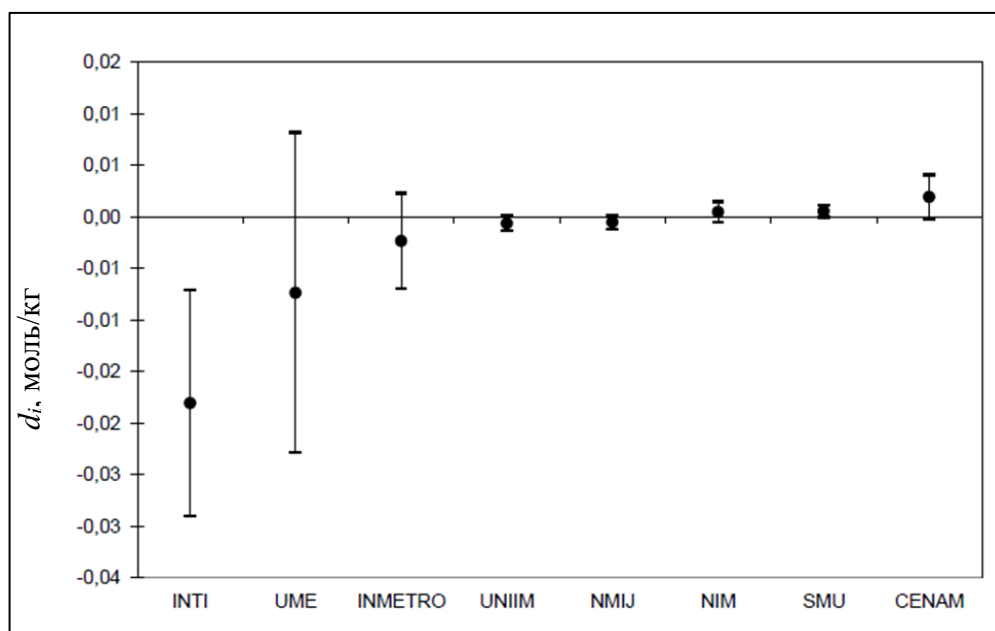


Рисунок 9 – Степени эквивалентности и расширенные неопределённости для количественного содержания окислителей, выраженного в виде йодата калия ( $k = 2$ )

По представленным протоколам участников автором проведён анализ методических и инструментальных особенностей проведения измерений, о чём был сделан доклад на заседании рабочей группы по электрохимическому анализу в апреле 2019 года в штаб-квартире Международного бюро мер и весов, г. Севр, Франция. При этом рассмотрены параметры применяемых кулонометрических ячеек, параметры анализа, основные источники неопределённости. Участниками рабочей группы отмечены преимущества и сложности применения, а также подтверждена правильность реализации предложенного автором подхода «совместного приливания». Автором совместно с его научным руководителем по результатам сличений составлены отчёты А и В и финальный.

Представлены сведения о зарегистрированной строке калибровочных и измерительных возможностей ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в части определения

содержания окислителей в пересчёте на йодат калия. Дата регистрации строки – 23 сентября 2021 года, СМС-идентификатор СОМЕТ-QM-RU-00000LUT-1.

Также глава содержит сведения о сопоставлении результатов измерений массовой доли йодата калия прямым методом кулонометрического титрования с косвенным методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (далее – МС ИСП), реализующей подход «100% минус сумма примесей». Исследование материала методом МС ИСП было проведено при обнаружении 89 примесей (в т.ч. 17 обнаруженных и 62 оцененных как половина предела обнаружения). Сопоставление результатов измерений приведено в таблице 2.

Таблица 2 – Сопоставление результатов измерений массовой доли йодата калия, полученные прямым и косвенным (метод материального баланса «100% минус сумма примесей») способом.

Метод	Массовая доля йодата калия, %	Расширенная неопределённость результата измерений ( $k=2, P=0,95$ ), %
Кулонометрическое титрование	99,966	0,014
Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	99,976	0,010

Продемонстрирована согласованность результатов измерений в пределах расширенных неопределённостей применяемых методов.

Четвёртая глава содержит сведения о результатах разработки и испытаний в целях утверждения типа стандартного образца состава йодата калия, а также исследованиях однородности и стабильности материала стандартного образца состава кофеина. Значения метрологических характеристик СО, в т.ч. массовой доли йодата калия, стандартных неопределённостей от неоднородности, а также кратковременной и долговременной нестабильности материала СО, оценены исходя из результатов измерений, полученных автором на ГЭТ 176 по разработанной им методике. Однородность СО оценена методом однофакторного дисперсионного анализа. При исследовании стабильности применялись методы естественного и изохронного старения. Установлены сроки годности стандартных образцов – 5 лет для СО состава йодата калия и 3 года для СО состава кофеина. Массовые доли элементов в СО состава йодата калия установлены расчётно-экспериментальным способом исходя из сведений о массовой доле йодата калия и атомных массах определяемых элементов по справочным данным ИУРАС.

Значения метрологических характеристик СО приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Метрологические характеристики СО состава йодата калия (КЮ<sub>3</sub> СО УНИИМ) – ГСО 11713-2021 (партия 1)

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение	Абсолютная расширенная неопределённость аттестованного значения при $k = 2, P = 0,95$ , %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при $P = 0,95$ , %
Массовая доля йодата калия	99,965	0,030	± 0,030
Массовая доля йода	59,283	0,021	± 0,021
Массовая доля кислорода	22,421	0,014	± 0,014

ГСО 11713-2021 предназначен для передачи единицы массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента стандартным образцам и химическим реактивам по реакции окисления-восстановления; поверки, калибровки средств измерений (СИ), контроля метрологических характеристик при проведении испытаний СИ, в том числе в целях утверждения типа; установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики СИ; аттестации методик измерений, контроль точности результатов измерений массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твёрдых веществах и материалах.

Таблица 4 – Метрологические характеристики СО состава кофеина (Кфн СО УНИИМ) – ГСО 11872-2022 (партия 1)

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Абсолютная расширенная неопределенность аттестованного значения при $k = 2, P = 0,95, %$	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при $P = 0,95, %$
Массовая доля кофеина, %	99,97	0,45	$\pm 0,45$

ГСО 11872-2022 предназначен для поверки, калибровки СИ, контроля метрологических характеристик при проведении испытаний СИ, в том числе в целях утверждения типа; установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики СИ при условии соответствия требованиям методики измерений; аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений массовой доли кофеина в жидких и твёрдых веществах и материалах.

Также в главе приведена информация о внедрении разработанных и испытанных стандартных образцов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основе анализа современных потребностей предлагаются новые решения актуальной научной задачи – повышение уровня метрологического обеспечения содержания окислителей и восстановителей в высокочистых веществах и их растворах в Российской Федерации путем разработки нового способа измерения содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом, проводимого в два этапа с применением предложенного способа «совместного приливания» и позволившего снизить относительную расширенную неопределённость воспроизведения единицы массовой доли компонента на ГЭТ 176 в 10 раз до 0,03 % (при  $k = 2$ ), доказать эквивалентность ГЭТ 176 в области определения содержания окислителей в пересчёте на йодат калия национальным эталонам других государств посредством организации международных ключевых сличений, а также разработкой и исследованием двух новых типов стандартных образцов.

Выполненные исследования позволяют разработать новые методики измерений количественного содержания йода в йодсодержащих соединениях и определения соединений методом йодометрического титрования с относительной расширенной неопределённостью от 0,06 % (при  $k = 2$ ). Достижение цели подтверждается успешными экспериментальными исследованиями в рамках валидации разработанной методики измерений посредством проведения международных ключевых сличений, и исследовании метрологических характеристик разработанных стандартных образцов состава йодата

калия и кофеина. На основании проведенных исследований получены следующие научные результаты работы:

1 Уменьшена относительная расширенная неопределённость передачи единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации йода от ГЭТ 176 потребителям с 0,5 % до 0,03 % усовершенствованием методики определения содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования посредством реализации процедур прямого и обратного титрования электрогенерированным йодом.

2 Научно обоснованы способ «совместного приливания» и двухстадийный процесс определения содержания йодата калия, позволившие снизить расширенную неопределённость аттестованных значений массовой доли и массовой (молярной) концентрации йода в стандартных образцах за счёт сокращения влияния факторов испарения йода, кислотного разложения тиосульфат-ионов, а также сократить скорость диффузии реагентов во вспомогательную камеру кулонометрической ячейки в 120 раз.

3 Усовершенствована математическая модель измерений содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом, позволившая учесть влияние инструментальных и химических факторов, возникающих при протекании целевой химической реакции и при применении предложенного способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса определения содержания йодата калия, с уменьшением абсолютной стандартной неопределённости типа В результата измерений массовой доли йодата калия до 0,008 %.

4 Сформулированы и обоснованы принципы построения и расчётов параметров кулонометрической ячейки, реализующей предложенный способ «совместного приливания», заключающийся в одновременном вводе пробы и электрогенерации титранта, позволившая провести валидацию модели и методики измерений.

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

6 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 ССЖК К-152 «Количественное определение йодата калия» под эгидой Международного комитета по количеству вещества – метрология в химии и биологии МБМВ в области определения содержания окислителей в пересчёте на йодат калия с расширенной неопределённостью ( $k = 2$ ,  $P = 0,95$ ) 0,014 %.

7 Разработаны, испытаны и внедрены стандартные образцы состава йодата калия и кофеина с применением разработанной методики количественного определения содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом с прослеживаемостью до государственных первичных эталонов, позволившие обеспечить передачу единицы массовой доли компонента с расширенной неопределённостью ( $k = 2$ ,  $P = 0,95$ ) 0,03 % потребителям для разработки методик измерений массовой доли и массовой (молярной) концентрации йода и

веществ, определяемых с его применением, с расширенной неопределённостью 0,06 %, контроля точности результатов измерений, поверки, калибровки и испытаний СИ, в том числе в целях утверждения типа, установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики СИ при условии соответствия требованиям методики измерений и др.

Внедрение полученных в ходе диссертационной работы результатов позволило обеспечить потребности промышленности и калибровочных и испытательных лабораторий в стандартных образцах состава йодата калия и кофеина, сохранить метрологическую независимость Российской Федерации в области количественного определения содержания йода и соединений, определяемых методом йодометрического титрования, повысить эффективность процедур валидации методик измерений и контроля показателей точности методик измерений в процессе их применения, а также процедур поверки и калибровки средств измерений на основе спектральных методов и метода высокоэффективной жидкостной хроматографии.

### **Список публикаций по теме диссертации**

#### ***Публикации в изданиях, включённых в перечень научных журналов ВАК***

- 1 А.Ю. Шимолин. Количественное определение кофеина методом высокоточного кулонометрического титрования // 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
- 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 (на русском языке опубликована в журнале Эталоны. Стандартные образцы. 2019. V.15. №2. DOI: 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
- 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

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
- 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., Puelles 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 N 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., Puelles 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