

РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р Стефан Георгиев Манев
на дисертационен труд на докторантът на самостоятелна подготовка
Димка Стойчева Иванова
на тема: „Метрологични аспекти в химичните измервания”
за придобиване на образователната и научна степен „Доктор”
в област 4. Природни науки, математика и информатика,
направление 4.2. Химически науки

ПРОЦЕДУРНИ БЕЛЕЖКИ

Процедурата за зачисляване на Димка Стойчева Иванова на самостоятелна докторантура по професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия) е проведена на основание чл. 30, ал. 3 от Правилника за прилагане на ЗРАСРБ, чл. 4, ал. 3 от Вътрешните правила за развитие на академичния състав в ЮЗУ „Н. Рилски” и заповед на Ректора на ЮЗУ „Н. Рилски” доц. д-р Борислав Юруков /№1917/13.09.2017 г./ С протокол № 1/18.09.2017 г. на научното жури бяха определени рецензентите и сроковете за защита.

Цитираните закони, правилници и заповеди, както и прегледът на документите по обявяване, провеждане на конкурса и разработването на темата показва, че са спазени всички законови изисквания и срокове.

ОБЛАСТ НА ИЗСЛЕДВАНЕ

Развитието на глобалната икономика изисква международно приети еквивалентни измервания във всички области на живота. Особено важни са измерванията в областта на химията, тъй като контролирането на състава на храни, материали, суровини, околна среда и много други се провеждат ежедневно и трябва да бъдат общовалидни и сигурни.

В областта на химичните измервания подходите за осигуряване на надежден и метрологично проследим референтен елемент са значително по-многообразни и често по-сложни от подходите, прилагани при класическите физични измервания като напр. измерване на маса, температура и време.

Метрологията навлиза все по дълбоко в живота и използването на принципите ѝ в характеризирането на различни обекти от ежедневието е необходимост. Важен елемент от измерванията е създаването на еталони, референтни методи и референтни материали. В тази област продължават да се провеждат изследвания, които водят до все по-широко използване на метрологията в практиката.

Казаното до тук показва, че областта на изследване, обект на предложения дисертационен труд е актуална и свързана с определени реални

и важни за съвременното общество проблеми.

АНАЛИЗ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Общи бележки

Дисертационният труд е написан на 161 компютърни страници. Илюстриран е с 39 таблици, 41 фигури и 3 приложения. Литературната справка обхваща 116 източника, от които по-голямата част са публикувани след 2000 година.

Резюме

Дисертационният труд започва с Резюме. В него накратко са разгледани общи въпроси свързани с метрологията и приложението ѝ в химията, както и кратко представяне на съдържанието на дисертацията. В тази част са поставени използваните съкращения, броят на които е голям и специфичен за изследваната от дисертантката област. Голяма част от тези съкращения не се използват в ежедневната аналитична практика и представянето им е задължително. В резюмето е приложен и списък на фигурите и таблиците използвани в дисертацията. По този начин се създава възможност за по-лесно въприемане на следващото изложение.

Увод

В увода е разгледана и показана необходимостта от развиване на традиционите аналитични методи и необходимостта от прилагането на принципите на метрологията в химичния анализ. Използвани са примери за възможните отрицателни въздействия при получаването на грешни резултати в здравеопазването, околната среда, търговията. Показани са необходимите изисквания към химичните лаборатории за въвеждане на метрологията в аналитичната практика и по този начин повишаване на ефективността на измерванията и анализите.

В края на увода в неявен и недостатъчно ясен вид са представени целите и задачите на дисертацията. Те са свързани с осигуряването на надеждни и международно признати измервания, изискващи прилагане на следните принципи:

- Метрологична проследимост на резултатите от измерване;
- Прилагане на пригодни за целта стандартизирани или валидирани процедури за измерване;
- Оценяване на неопределеността на измерване по общоприети подходи;
- Използване на подходящи сертифицирани референтни материали;
- Регулярно участие в междулабораторни сравнения.

В дисертацията тези принципи са разгледани, изяснени и приложени към измерването на величината „водороден показател-рН“.

За разлика от дисертацията, целите и задачите са поставени ясно и точно в автореферата. Според автореферата предмет на дисертацията е прилагането на принципите на метрология в химията.

За реализиране на целта са поставени следните задачи:

- Разясняване на реализирания принцип на измерване, заложен в Националния еталон за рН на Р. България, който се съхранява и използва в Националния център по метрология (БИМ-НЦМ) чрез използване на подходяща електрохимична клетка без пренос на йони, известна като тип “Harned”, разработена по собствен проект.

- Изследване на метрологичните характеристики на Националния еталон за рН чрез измерване на буферни разтвори в киселата, неутрална и алкална област при различни температури – 25 °C, 37 °C и 40 °C.

Изложението би спечелило ако тази част от автореферата беше включена в основния текст на дисертацията.

Може да се направи заключението, че в Резюмето и Увода на дисертацията са показани значението на метрологията в практиката и особено в измерванията свързани с химичните анализи. Главите дават и най-обща представа за съдържанието на изследването, което е свързано с целите и задачите. Целта и задачите представени в автореферата са ясни и свързани с важни въпроси от областта на приложение на метрологията в химията.

Литературен обзор

Литературният обзор на дисертационния труд обхваща 64 страници. Разделен е на две части: Метрология – наука за измерванията и Измерване на водороден показател-рН чрез прилагане на първичен метод.

Метрология – наука за измерванията

В първата и част подробно са разгледани въпроси свързани с изясняване същността на метрологията и метрологичната система. Направен е кратък исторически преглед на развитието на метрологията в областта на физическите измервания и развитието на международната система единици SI. Обърнато е особено внимание на единицата за количество вещество mol и единицата за водороден показател рН, които се използват особено често в химията. В хода на изложението е показано развитието на разгледаните единици. Прегледът показва, че уточняване и прецизирането им продължава все още.

В тази част са разгледани и принципите и методите на метрологията в химията. Изяснено е, че в повечето случаи, цел на химичните измервания е определяне съдържанието на определени компоненти, а не общия състав на пробата. Общият състав почти винаги остава неизвестен и следователно условията

на заобикаляща среда, в която се извършват измерванията, не могат да се дефинират и контролират. Обобщени са принципите на метрологията, които трябва да се прилагат в химичните измервания. Нагледно е направено сравнение между традиционния подход, прилаган в аналитичната химия и подхода на метрологията в химията. В края са изведени основните принципи при прилагане на метрологията в химията:

- осигуряване на метрологична проследимост на измерванията;
- валидиране на процедурите на измерване;
- оценяване на неопределеността на резултатите от измерване;
- участие в междулабораторни сравнения;
- използване на сертифицирани референтни материали.

В следващите страници са разгледани подробно тези основни принципи. Разгледани са методите на метрологията в химията включваща видовете методи, пригодността им за целта и валидирането.

Особено място е отделено за неопределеността. Подробно са разгледани и анализирани дефиницията, видовете неопределености, мястото на неопределеността, източниците на неопределеност, начина на определяне.

Последните страници са посветени на Междулабораторните сравнения и изпитвания за пригодност и на Сертифицираните референтни материали - начини за охарактеризиране и сертифициране. Разгледани са всички аспекти свързани с тези важни елементи на метрологичните измервания. Направен е и кратък преглед на производство на сертифицирани референтни материали у нас. Показани са високите изисквания към методите и подходите, които се прилагат и използват от метрологията, особено в областта на химията.

Измерване на водороден показател-рН чрез прилагане на първичен метод.

Във втората глава на литературния обзор са разгледани въпроси за измерване на рН. Разгледано е развитието на теорията за измерването на рН. Подробно е описана теорията и методиката за измерване на рН по първичен и вторичен метод с използване на клетка тип „Harned“ и клетки с течностен преход. Показани са различни конструкции на клетки тип „Harned“, използвани от различни групи. Показани са предимствата и недостатъците на различните конструкции. Значително място е отделено на метрологичната проследимост на резултатите при измерване на рН и на буферни разтвори. Обсъдени са въпросите за неопределеността при измерванията стойностите на рН. И в този случай са приведени данни, които могат да се използват при определяне стойностите на рН в различни ситуации. Описана е и системата за доказване на Международната еквивалентност на измерванията на рН.

Главата завършва с Бъдещо развитие на рН измерванията, където се дискутират някои проблеми и възможности да решаването им при измерване на рН на морската вода, дъждовната вода, D₂O, неводни разтвори.

Прави впечатление високата компетентност на кандидатката по въпросите разгледани в тази глава. Главата е написана ясно, професионално и достатъчно подробно. Текстът е подкрепен с цитирани документи и литературни източници. При това в хода на изложението докторантката прави собствен анализ и достига до важни изводи. Може да се направи заключението, че тя е изграден, квалифициран специалист в изследваната област. Частта може да бъде използвана като помагало за навлизане в областта на приложение на метрологията в химията и запознаване с добри практики в областта на метрологията.

Използвани материали и методи

Тук са описани конструкцията на електрохимичната клетка, тип „Harned“, водородните и сребърнохалогенидните електроди, комплекта средства за измерване и сертифицираните референтни материали (еталонните буферни разтвори) използвани при разработването на стандартите за измерване на рН. Главата е кратка и ясна и дава представа за използваните уреди, материали и методи. Част от подробните процедури по изработване на електродите и буферните разтвори са изведени в Приложения 1, 2 и 3 в края на дисертацията. В тези приложения докторантката е описала някои подробности и тънкости при проведените експерименти, които позволяват осигуряването на качествени електроди и буферни разтвори. Приложенията дават представа за обема и качеството на проведените изследвания.

Трябва да се отбележи, че представените на фиг. 17 и фиг.18 схеми на електроди не са достатъчно прецизни и особено фиг.18 не отговаря на изискванията на схеми от този род. Главата би спечелила ако тези фигури отсъстваха или ако бяха направени професионално.

Главата е написана ясно и достатъчно подробно. Показано е, че докторантката е запозната и борави свободно с методите за получаване, поддържане и експлоатиране на електродите, както и с получаването и работата с буферни разтвори. Показано е, че при експерименталната работа, която е проведена, са спазени всички изисквания за получаване на точни и прецизни резултати, отговарящи на изискванията на метрологията.

Резултати и дискусия

Резултатите и дискусията започват с подробно описание на теорията на измерване на рН по първичен метод. След това са представени резултатите от

изследванията на Националния еталон за рН. Изследвано е електродвижещото напрежение при различни температури едновременно на три разтвора, в зависимост от концентрацията на NaCl. Използвани са 2 платинови и 2 сребърнохлоридни електрода, което позволява получаването на 4 стойности. Осигурени са условия за прецизно провеждане на експериментите и са отчетени всички фактори, които влияят на получените стойности. В някои от случаите вместо платинов е използван паладиран електрод. Броят на измерванията за всяка проба е 100. Получените резултати са обработени според изискванията. Средните стойности, получени от измерване на рН-стойностите за 4-те буферни разтвора при 25 °С, 37 °С и 40 °С и присъединените разширени неопределености са сравнени със стандартно-справочните данни за рН.

В главата е показана процедурата за оценяване на неопределеността от измерването на различните величини и тя е изчислена за всички случаи, при всички условия. За прецизността на проведените изследвания показва отчитането на: условията на заобикалящата среда (температура, влажност), вътрешно-лабораторната прецизност в условия на повторяемост при измерване на рН, междинна прецизност в условия на възпроизводимост при измерване на рН, влиянието на въглеродния диоксид върху стойността на рН на буферни разтвори, зависимост на стойността на рН от стабилността на буферните разтвори и електродите, взаимни влияния с други еталони, обекти и съоръжения.

Резултатите са подложени на голям брой международни лабораторни сравнения. Някои от тези сравнения са двустранни, а други между голям брой участници. Анализът на тези сравнения показват, че резултатите проведени от NCM отговарят на съответните изисквания.

Крайният резултат е създаването на Национален еталон за водороден показател- рН, отговарящ на международните изисквания.

Разработеният Национален еталон за водороден показател- рН позволява производство на сертифицирани референтни материали за рН. В главата достатъчно ясно и подробно са описани тези материали. Установени са методиките за производството на материалите, срокът им на годност, хомогеността и стабилността.

За съжаление в края на тази част липсва обобщен анализ, въпреки че в много от случаите това е направено на съветното място. Предполагам, че авторката счита, че показаните резултати от таблици и фигури са достатъчно ясни и недвусмислени. Рецензента е склонен да се съгласи с подобно схващане, но няколко заключителни изречения биха били от полза .

Анализът на тази глава показва, че е проведено значително по обем изследване. При получаване на данните са отчетени всички фактори, които влияят върху получените стойности. Прецизните изследвания и изследване влиянието на различни фактори са позволили получаването на качествен и приложим продукт - Националният еталон за водороден показател- рН.

Изводи

В главата Изводи са изредени накратко проведените изследвания и получените резултати:

- ❖ Разгледани са основните изисквания, за прилагане на метрологичните измервания в областта на химията.
- ❖ Оценена е неопределеността на измерването чрез идентифициране на всички източници на неопределеност, количествено изразяване и комбиниране съгласно закона за разпространение на неопределеностите;
- ❖ Създадени са сертифицирани референтни материали за осигуряване на веригата на метрологична проследимост;
- ❖ Осигурени са метрологично проследими референтни стойности за междублабораторни сравнения;
- ❖ Чрез измерване на рН е демонстрирано прилагането на принципите на метрология в химията;
- ❖ В резултат на проведените изследвания е реализиран Национален еталон на РБългария за измерване на рН по първичен метод, който е международно признат и сравним с първично измерване на рН в 20 водещи метрологични институти в света;
- ❖ Без да се променя принципът на измерване са модернизирани средства за измерване и оборудването, включени в състава на еталона.

В резултат на проведените изследвания:

- е разработена по собствен проект електрохимична клетка тип “Harned”, която се използва в Българския институт по метрология;
- е разработена автоматизирана система за отчитане и обработване на резултатите от измерване на рН с еталонния комплекс, с подобрена точност и надеждност на измерване;
- са проведени сравнения с Националния метрологичен институт на Германия, които доказват, че разработеният еталонен комплекс може да възпроизвежда надеждно и точно стойностите на рН от международно възприетата скала;

- възможностите за измерване и калибриране с Националния еталон за “водороден показател – рН” са публикувани в базата данни на Международно бюро за мерки и теглилки;

- Националният еталон за рН осигурява за потребителите в страната международно признати измервания на рН за: производство на сертифицирани референтни материали за калибриране на рН-метри, охарактеризиране на сертифицирани референтни материали, произвеждани от български производители и организиране на междулабораторни сравнения за измерване на рН.

Главата представлява по-скоро заключение на дисертационния труд отколкото изводи. Тя отразява пълно и точно проведените изследвания и получените резултати. Може да се заключи, че обемът на проведените изследвания е значителен, а резултатите освен с научна са и със значителна практическа стойност.

Приноси на дисертационния труд

В тази глава са посочени приносите на дисертационния труд. До голяма степен те повтарят, но и конкретизират данните от главата Изводи. Според авторката това са:

1. Разработен Национален еталон на Р.България за измерване на водороден показател-рН по първичен метод.

2. Международно признаване на възможностите на Националния еталон за рН, които са вписани в базата данни на Международното бюро за мерки и теглилки.

3. Разработена електрохимична клетка без пренос на йони тип “*Hanred*”, чиято приложимост е доказана чрез участие в международни сравнения.

4. Разработени методики за производство на водородни и сребърно-хлоридни електроди, използвани в електрохимична клетка тип “*Harned*”.

5. Осигурени международно признати рН-измервания за потребителите на рН измервания в РБългария. Съгласно проведено проучване в рамките на програма PHARE по проект BG0003.02.02 рН е една от най-често измерваните величини.

6. Литературен обзор, който е систематизиран и обобщен продукт за метрологичните аспекти на химичните измервания.

Въпреки, че според мене са по-подробни отколкото е необходимо това са реалните приноси на дисертацията. Те могат да се определят като научно-изследователски със значителна приложно-практическа част.

Приносите в представената дисертация отговарят напълно по обем и качество на изискванията на Вътрешните правила за развитие на академичния състав в ЮЗУ „Н. Рилски”, но са формулирани излишно подробно.

НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ И ЦИТИРАНА ЛИТЕРАТУРА.

Дисертантката е представила 14 публикации. Това са доклади и участия в конференции проведени у нас с международно участие свързани с метрологията, както и отчети по проекти. В 12 от тях докторантката е първи автор. Представени са и 11 материала, невключени в дисертацията, както и списък от 29 участия като лектор в курсове, семинари, курсове и конференции, някои от които проведени в чужбина. Представените материали показват, че г-жа Димка Иванова е утвърден специалист в областта на приложение на метрологията в химията. Резултатите от проведените експерименти са намерили отражения в международните прояви и отчети при участия в международни сравнения, като броя на откритите цитати е 8.

Броят на научните публикации и качеството им отговаря по количество и вид на изискванията на Вътрешните правила за развитие на академичния състав в ЮЗУ „Н. Рилски“ за присъждане на образователната и научна степен „Доктор“.

АВТОРЕФЕРАТ

Представеният автореферат отговаря на изискванията и описва точно и ясно съдържанието на научните изследвания в дисертационния труд и приносите на работата. Трябва да се подчертае ясното представяне на целта и задачите на дисертационния труд в него.

ЛИЧНИ ВПЕЧАТЛЕНИЯ

Нямам лични впечатления от докторанта.

ОБЩО ВПЕЧАТЛЕНИЕ ОТ ПРЕДСТАВЕНАТА РАБОТА И ЗАБЕЛЕЖКИ

Нямам принципни забележки към цялостния представен дисертационен труд. Дисертацията е оформена грижливо. Езикът е достатъчно ясен и точен. Качеството на някои от фигурите не е винаги достатъчно добро. Броят на печатните грешки е незначителен.

Оценявам високо постигнатите резултати. Проведените изследвания са значителни по обем, а получените резултати и интерпретирането им не будят съмнение. Някои въпроси и забележки, на които дисертантката трябва да отговори са поставени в текста на рецензията. Тяхната цел е по-доброто представяне на проведеното изследване и не засягат същността му.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общото заключение, което може да се направи е, че е работено в съвременна, перспективна и важна за практиката научна област. Получени са значителни по обем и качество опитни резултати. Прави впечатление прецизността на изследването и отчитането на голям брой параметри, влияещи на измерванията. Разработеният и внедрен Национален еталон на Р.България за измерване на водороден показател-рН отговаря на международните изисквания и осигурява провеждането на всички дейности, свързани с измерване на една от важните в химията величина – рН.

Като цяло може да се заключи, че докторантката се е оформила като изграден специалист в областта на метрологията.

Въз основа на казаното до тук, считам, че представеният от Димка Стойчева Иванова труд отговаря напълно на всички законови изисквания и изискванията на правилниците за докторска степен по отношение на образователната и научно-изследователската част.

След защитата на дисертационния труд ще гласувам убедено за присъждането на образователната и научна степен „Доктор” в професионално направление Химически науки (Неорганична химия) на Димка Стойчева Иванова.

Дата: 05.10.2017 г.

София.

Рецензент:

/доц. д-р Стефан Манев/