

## СТАНОВИЩЕ

от ст.н.с. II ст. д-р **Надежда Иванова Врачева**

**Относно:** Дисертационен труд на тема: „**Метрологични аспекти в химичните измервания**” за присъждане на образователната и научна степен „Доктор” в област **4. Природни науки, математика и информатика, направление 4.2. Химически науки**, представен от **Димка Стойчева Иванова**

Дисертационният труд е написан на 161 стр. формат А4. Съдържа 39 таблици и 41 фигури. Цитирани са 116 литературни източника.

Представеният автореферат е в съответствие с дисертацията и отразява в необходимия обем направените изследвания, изводи и резултати.

Дисертационният труд включва литературен обзор по отношение на метрологичните аспекти на химичните измервания и първичното измерване на водороден показател рН и изследвания, свързани с изследване, създаване и утвърждаване на Националния еталон на Република България за водороден показател рН.

В литературния обзор са разгледани подробно принципите на метрология в химията, които са предпоставка за получаване на надеждни резултати от измервания като: метрологична проследимост на химичните измервания, процедури за измерване и валидирането им, неопределеност на измерванията, видове сертифицирани сравнителни материали и приложимостта им в зависимост от предвиденото предназначение, както и ролята на междулабораторните сравнения и изпитвания за пригодност за доказване на еквивалентност на резултатите от измерване.

Дисертацията включва и литературен обзор по отношение на измерването на единицата за водороден показател - рН по първичен метод. Разгледана е теорията на измерване на рН, както и приетата конвенция за метрологична проследимост на рН измерванията, съгласно Рекомендацията на Международния съюз по чиста и приложна химия (IUPAC) от 2002 г. Извършен е преглед на подходите за реализиране на единицата за рН, най-вече използваната конструкция на електрохимична клетка без пренос на йони, известна като клетка тип “Harned”, от различни метрологични институти в Европа и света.

Метрологичните аспекти на химичните измервания са демонстрирани чрез реализиране и изследване на Националния еталон на единицата за водороден показател

pH на Р. България, който и към настоящия момент се използва в Българския институт по метрология.

В дисертацията са представени изследвания на Националния еталон за водороден показател - pH, извършени в Националния център по метрология (в момента НЦМ е към Българския институт по метрология) в периода от 1991 г. до 2010 г. В дисертацията са представени изследванията на 4 буферни разтвора, покриващи киселата, неутрална и алкална области на измерване, съответно тетраоксалатен (pH ~2), фталатен (pH ~4), фосфатен (pH ~7) и карбонатен (pH ~10) при три температури: 25 °C, 37 °C и 40 °C. Резултатите се представени на фигури от № 19 до № 30. Средните pH стойности на 4-те буферни разтвора са сравнени със стандартно справочните данни съгласно Международната рекомендация на Международната организация по законова метрология (OIML), R54 и Рекомендацията на IUPAC от 2002 г. Резултатите показват отклонения в рамките на разширената неопределеност на измерване, т.е. много добра съвместимост.

В дисертацията е представен алгоритъма за изчисляване на неопределеността от измерване чрез оценка на всички приноси към неопределеността, както и са дадени примерни бюджети на неопределеност на: фосфатен буферен разтвор при три температури, боратен буферен разтвор при две температури и на тетраоксалатен буферен разтвор при две температури.

Алгоритъмът за обработка на данните от измерване и бюджета на неопределеност е валидиран чрез участия в междулабораторни сравнения, организирани на най-високо ниво, а именно от Международния комитет по количество вещество (CCQM) към Международния комитет по мерки и теглилки (CIPM), както и двустранно сравнение по проект на EUROMET с Националния метрологичен институт на Германия, PTB. На база на участието в международните сравнения възможностите за измерване и калибриране с Националния еталон за pH са признати през 2005 г. и препотвърдени през 2011 г. Докладите от международните сравнения са цитирани за доказване на еквивалентността на измерване на всички участващи НМИ, както и в базата данни на BIPM за ключови сравнения, KCDB, приложение В: <http://kcdb.bipm.org/>. Възможностите за измерване и калибриране в областта на pH са публикувани в Приложение С <http://kcdb.bipm.org/appendixC>.

Фактът, че възможностите за измерване и калибриране на Националния еталон за водороден показател – pH са признати, е доказателство, че реализираният еталон възпроизвежда точно и достоверно pH стойностите от Международната скала за pH по

**първичен метод, т.е. дисертабилността на направените изследвания е международно призната.**

Реализирането и усъвършенстването на Националния еталон за рН е продиктувано от нуждите на индустрията. От 1992 г. до 2003 г. в НЦМ се произвеждат 9 типа сертифицирани референтни материали (СРМ), покриващи рН скалата за задоволяване на нуждите на законовата метрология, т.е. за проверка на рН-метри. След 2003 г. Се произвеждат СРМ за собствени нужди - за калибриране на рН-метри, за изследване на характеристиките на Националния еталон за рН, за организиране на междулабораторни сравнения, както и при заявка от клиенти. През годините в страната има производители на сертифицирани референтни материали за рН, които се сертифицират на Националния еталон за рН.

В дисертацията са представени изследвания, свързани със стабилността и хомогенността на произвежданите буферни разтвори и СРМ за рН, както и са изследвани влиянията върху Националния еталон при реализиране на единицата за рН.

Производството на СРМ за рН и използването им за осигуряване на веригата на метрологична проследимост в страната, както и за организиране на междулабораторни сравнения, които подпомагат процеса на акредитация на лабораториите е доказателство за актуалност и приложимост на темата на настоящата дисертация.

**Във връзка с гореизложеното считам, че направените изследвания са дисертабилни, а приносите са безспорни от гледна точка на значимостта на рН измерванията за потребителите в Р.България.**

**Считам, че безспорен принос на дисертацията е и направеният литературен обзор, който е систематизиран и обобщен продукт за метрологичните аспекти на химичните измервания. Той дава интерпретация на принципите на метрология в химията на база на големия опит на колежата Димка Иванова в областта на метрологията и е подходящ за провеждане на обучения, както за студенти, така и за други видове обучения. Препоръчвам да се обмисли неговото оформяне и издаване като печатно издание.**

**В заключение мога да обобщя, че представеният дисертационен труд е актуален и с безспорна практическа приложимост, а направените изследвания са дисертабилни, което е доказано чрез международното признаване на възможностите за измерване и калибриране на Националния еталон за рН.**

Личният принос на Димка Иванова по представените изследвания е безспорен, тъй като тя е лице отговорно за Националния еталон за рН 12 години и на практика от 1991 г. до 2010 г. участва в създаването, усъвършенстване и изследването на еталона за рН. Мога лично да потвърдя широките експертни познания на дисертанта по метрология в химията, което се демонстрира чрез високото ниво на провежданите от нея обучения към Съюза на метролозите в България, Българския институт по метрология, както и участието ѝ в процеса по акредитация на лаборатории за калибриране и изпитване като технически и водещ оценител.

**Дата**

**ПОДПИС**