

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Стенніка Олексія Юрійовича

**“Розробка та дослідження диференційних кондуктометричних комірок Джонса із
розрахунковою константою”,**

подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії

за спеціальністю 152 “Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка”

у галузі знань 15 “Автоматизація та приладобудування”

Актуальність теми дисертаційної роботи

За останні 20 років в Україні, на жаль, відбулася втрата первинного методу відтворення одиниці електролітичної провідності розчинів (ЕПР) через фізичну застарілість використовуваного раніше спеціалізованого вимірювального обладнання у складі мостів змінного струму та еталонних кондуктометричних комірок (КК) та відсутності можливостей відновлення використаних в них складних технологій. Це стало явним за результатами ключових міжнародних звірень еталонів одиниці ЕПР, оскільки результат України не потрапив в допустимі границі консенсусного референтного значення від учасників національних метрологічних інститутів. Тож втрата в Україні первинного методу відтворення одиниці ЕПР вимагала передачі одиниці електролітичної провідності в Україні із застосуванням вторинних КК, каліброваних за допомогою атестованих стандартних зразків ЕПР закордонних метрологічних інститутів, які мають первинний метод відтворення цієї одиниці та міжнародні підтверджені калібрувальні і вимірювальні можливості. Це, в свою чергу, зумовило необхідність пошуку нових підходів до відтворення одиниці ЕПР. З огляду на економічні складності нашої держави реалізація таких підходів має здійснюватися із застосуванням відносно простих конструкцій первинних КК, які можуть бути створені з використанням доступних в Україні технологій, стандартних засобів вимірювальної техніки та з помірними фінансовими витратами.

Звідси логічно витікала мета представленої дисертаційної роботи, присвячена розвитку контактних методів вимірювання електролітичної провідності рідин й розробці методів створення і дослідження первинних диференційних кондуктометричних комірок (ДКК) Джонса із розрахунковою константою, придатних за основними метрологічними характеристиками до експлуатації у складі державного еталона одиниці електропровідності рідини, і що також важливо, з використанням доступних вітчизняних технологій та стандартних засобів вимірювального обладнання.

Структура та зміст роботи

Робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків.

У *Вступі* обґрунтовано актуальність теми дисертації, розкрито поточний стан та сенс науково-технічної проблеми, особливо в контексті забезпечення належного рівня кондуктометричних вимірювань в Україні, наведено обґрунтування доцільності проведення досліджень, відображено зв'язок роботи з науковими програмами та темами НДР Інституту електродинаміки НАН України, сформульовано мету і завдання досліджень, наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, зазначено особистий внесок здобувача, наведено результати апробації за матеріалами дисертації.

Перший, методичний розділ присвячено аналізу існуючих методів відтворення одиниці електролітичної провідності рідин та проблемам, що ускладнюють забезпечення

розрахунковості константи кондуктометричної комірки. У розділі розглянуто еквівалентні електричні схеми контактних кондуктометричних комірок разом з електричними параметрами, що їх описують, та наведено типові частотні залежності активної складової імпедансу 2-х-ектродної комірки в залежності від концентрації розчину. Виявлено, що виходячи із існуючих еквівалентних схем важко визначити оптимальну частоту вимірювального сигналу, оскільки значення активної складової імпедансу в широкому діапазоні частот суттєво змінюються. Відмічено, що застосування диференційного методу вимірювання базується на гіпотезі однаковості поляризаційних імпедансів, що у звичайній реалізації методу не може бути експериментально проконтрольовано. Розглянуто також відомі конструкції еталонних комірок із розрахунковою константою. Показано, що для найпоширенішої конструкції диференційної комірки Джонса зі знімною подовжувальною трубкою характерна нерівномірність розподілу густини струму, спричинена радіальними зсувами секцій та нерівністю їх діаметрів, що може призводити до виникнення методичної похибки.

Другий розділ присвячено моделюванню методичних похибок, що виникають внаслідок порушення ідеального профілю стовпа рідини та рівномірності силових ліній поля всередині комірок. Моделювання складалося з двох частин. Спочатку було розглянуто фізичні моделі для опису типової диференційної кондуктометричної комірки Джонса зі знімною подовжувальною трубкою з метою оцінювання нерівномірності густини розподілу струму, та отримано кількісні показники похибок, зумовлених можливими радіальними зсувами секцій і нерівністю їх діаметрів. Надалі були запропоновані та розглянуті нові фізичні моделі кондуктометричних комірок, які в порівнянні з ідеальною моделлю мають отвори для заповнення, геометрія яких може бути виміряна з високою точністю. З використанням моделюючої програми Comsol Multiphysics було оцінено вплив цих отворів на опір комірки для таких параметрів комірки як її діаметр й довжина, а також діаметр отворів та їх положення. Показано, що отвори в бічній поверхні спричиняють від'ємний зсув опору, тоді як отвори в електродах — додатний, причому їх положення майже не впливає на результат, а абсолютні значення зсувів є близькими. Це дозволило обґрунтувати концепцію гібридної кондуктометричної комірки з отворами різного типу, для якої за певних значень зазначених геометричних параметрів зсув опору може бути практично нівельований.

Третій розділ присвячено методам дослідження параметрів імпедансу кондуктометричних комірок і вдосконаленню підходів до вимірювання електролітичної провідності. Проаналізовано основні схеми підключення комірок до імпедансметра з погляду їх метрологічних характеристик, а також описано розроблену інформаційно-вимірювальну систему для збору, оброблення та візуалізації результатів вимірювань параметрів імпедансу. Запропоновано новий метод вимірювання, який завдяки надлишковому третьому вимірюванню контролювати вплив поляризаційного імпедансу та визначати дійсне значення електропровідності без похибки, пов'язаної з неоднаковістю значень поляризаційних імпедансів. Аналіз спрощеної 3-х-елементної еквівалентної схеми Рендлса показав наявність характерних частот у частотних залежностях параметрів імпедансу комірки — частота $f_{S/P}$, за якої спостерігається екстремум тангенса фазового кута імпедансу комірки, та частота $f_{0,5}$, за якої активна складова імпедансу зменшується вдвічі. Показано, що ці частоти можуть бути використані для визначення оптимального робочого діапазону з мінімальною частотною похибкою на плато частотної залежності імпедансу.

Четвертий розділ присвячено експериментальним дослідженням розроблених первинних диференційних кондуктометричних комірок нового типу та перевірці їх метрологічних характеристик. Наведено результати порівняльного аналізу нестабільності

вимірювання опору комірки, заповненої досліджуваним розчином, і однозначної міри електричного опору. Показано, що обмежуючим фактором точності є не прилад, а фізична природа і температурна чутливість комірки з розчином. Наведено результати апробації розрахунковості константи комірки з використанням стандартних зразків електролітичної провідності. Досліджено вплив прикладеної різниці потенціалів, і встановлено межі 0,2-1 В, де вона практично не впливає на результат вимірювання імпедансу комірки. Експериментально підтверджено наявність характерних частот у частотній залежності імпедансу, що дозволяють визначати оптимальний робочий діапазон: для обраної конструкції комірки він відповідає плато низькочастотної частини залежності. Результати міжнародних звірень еталонів одиниці електролітичної провідності підтвердили правильність запропонованого методу розрахунку результату вимірювання з використанням ДКК Джонса і значення його невизначеності.

П'ятий розділ присвячений конструктивним особливостям розроблених диференційних кондуктометричних комірок, їх метрологічним характеристикам та розрахункам константи. Детально розглядаються конструкції створених комірок та технологію їх виготовлення. Обидві конструкції (з однією та двома парами електродів) мають розбірний корпус, що дозволяє заміну кварцових трубок і електродів, проведення періодичних геометричних вимірювань та забезпечує передачу розміру одиниці довжини константам комірок. Описано розроблені методи вимірювання та оцінювання непевності геометричних параметрів, які дають змогу визначати розрахункові константи комірок із найвищою в Україні точністю. Результати міжнародних звірень еталонів електролітичної провідності підтвердили правильність методу розрахунку констант комірок та значень їх невизначеності.

Оцінка структури і змісту роботи, її завершеності та оформлення

Дисертація здобувача Стенніка О.Ю. є завершеною кваліфікаційною науковою працею, викладеною на 235 сторінках машинописного тексту разом з додатками, з них обсяг основного тексту складає 160 сторінок. Дисертація складається із анотації, вступу, 5-ти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 8 додатків. Основний текст роботи містить 12 таблиць та 67 малюнків. Список використаних джерел містить 139 найменувань, з них 15 позицій представлені кирилицею та 124 - латиницею.

Наукова новизна отриманих результатів

Наукова новизна роботи полягає в наступному.

1. Вперше розроблено фізичні моделі стовпа рідини найпоширенішої конструкції диференційної кондуктометричної комірки Джонса зі змінною центральною подовжувальною трубкою, що дало змогу оцінити похибки вимірювання, зумовлені нерівністю діаметрів секцій і їх радіальними зсувами у національних еталонах одиниці електролітичної провідності рідин.

2. Вперше розроблено фізичні моделі первинної диференційної кондуктометричної комірки, які дають змогу коректувати результати вимірювання опору комірки за наявності нерівномірного розподілу густини струму всередині стовпа рідини, зумовленого отворами в бічній поверхні комірки або в її електродах. Створені конструкції диференційних комірок із розрахунковою константою захищено патентом України на корисну модель № 154166 від 18.10.2023.

3. Запропоновано вдосконалення диференційного методу вимірювання електролітичної провідності рідини, яке передбачає виконання додаткового вимірювання опору із третьою кондуктометричною коміркою з таким самим діаметром, але іншою довжиною або третім

положенням поршня у випадку застосування комірки поршневого типу. Це дає змогу проконтролювати та усунути вплив неоднаковості величин поляризаційних імпедансів на результат вимірювання.

4. Запропоновано новий підхід до вибору робочої частоти при виконанні кондуктометричних вимірювань, який, на відміну від існуючих, ґрунтується на використанні характерних частот у частотних залежностях параметрів імпедансу та забезпечує мінімізацію впливу поляризаційного імпедансу.

Практичне значення результатів роботи

Практичне значення отриманих результатів полягає в наступному.

1. Розроблено, виготовлено та експериментально перевірено два нових типи експериментальних зразків первинної диференційної кондуктометричної комірки Джонса з розрахунковою константою, конструкції яких відповідають вимогам герметичності та розбірності й мають найменшу в Україні невизначеність значення константи. Розбірність конструкції дає змогу здійснювати періодичне визначення геометричних параметрів комірки, що забезпечує відстеження одиниці довжини - метра - константи комірки.

2. Розроблено та експериментально перевірено методику внесення поправок до результатів вимірювання опору кондуктометричних комірок, зумовлених нерівномірністю густини розподілу струму всередині комірок внаслідок наявності в їх конструкції отворів для заповнення.

3. Відновлено функцію відтворення одиниці довжини - метра у державному первинному еталоні одиниці електролітичної провідності рідин ДЕТУ 05-02-04 шляхом впровадження диференційної кондуктометричної комірки з розрахунковою константою у ДП «Укрметртестстандарт». Забезпечено підтвердження та визнання на міжнародному рівні калібрувальних та вимірювальних можливостей ДП «Укрметртестстандарт» у діапазоні електролітичної провідності від 0,15 до 1,5 См·м⁻¹.

4. Розроблено та експериментально перевірено методику розрахунку константи комірки й оцінювання невизначеності за результатами геометричних вимірювань.

5. Створено програмне забезпечення для сполучення імпедансметра МНС-1100, що входить до складу державного первинного еталона одиниці електролітичної провідності рідин ДЕТУ 05-02-04, із ПЕОМ під керуванням ОС Windows 10 для збереження, оброблення та візуалізації результатів вимірювань.

6. Розроблено необхідну документацію, інструменти та технології прецизійної обробки внутрішньої поверхні кварцових трубок, що забезпечують формування профілю рідини з точністю, достатньою для виготовлення первинних диференційних кондуктометричних комірок національних еталонів одиниці електролітичної провідності рідин.

Аргументом на користь вагомості наукового та практичного значення винесених на захист здобутків слугує отриманий автором патент України на корисну модель № 154166 “Кондуктометрична диференційна комірка із розрахунковою константою” від 18.10.2023.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій та їх достовірність

Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі Стенніка О.Ю., забезпечуються аргументованою постановкою мети й задач дослідження, використанням сучасних методів дослідження, проведенням комплексного аналізу отриманих результатів дослідження, обґрунтованістю та належним

формулюванням висновків. Використані методи і вимірювальні засоби проведення досліджень відповідають поставленим задачам та забезпечили ефективність їх розв'язання.

Представлена дисертаційна робота є цілісною, логічно побудованою науковою працею, належним чином структурованою, викладеною ясно і досить лаконічно, з використанням сучасної наукової та інженерно-технічної термінології. Викладені в роботі наукові положення та висновки достатньо обґрунтовані й переконливі як з наукової, так і технічної точки зору. Назва дисертації відповідає її змісту.

Оцінка наукових публікацій здобувача

Матеріал дисертації здобувача представлено загалом у 12 наукових працях, з них 6 статей у наукових фахових виданнях (4 з яких індексуються у наукометричній базі Scopus, та 2 – у національному виданні категорії Б), один патент України на корисну модель, та 5 тез доповідей на конференціях. Дисертаційна робота пройшла достатню апробацію, її матеріали були висвітлені на п'яти міжнародних науково-технічних конференціях. Для кожної із наукових праць зазначено особистий внесок здобувача.

Вагомі здобутки Стенніка О.Ю. відмічено також у ДП «Укрметртестстандарт», куди для впровадження передані матеріали отриманого здобувачем патенту для впровадження диференційної кондуктометричної комірки з розрахунковою константою в якості державного еталону одиниці електролітичної провідності рідин.

Академічна доброчесність

Ознак порушення здобувачем норм академічної доброчесності не помічено. Аналіз вже існуючих розробок супроводжується відповідними посиланнями. Випадків оприлюднення, частково або повністю, наукових результатів, отриманих іншими особами, як результатів власного дослідження, та/або відтворення опублікованих текстів інших авторів без зазначення їх авторства, не виявлено.

Зауваження щодо результатів, змісту та оформленню дисертаційної роботи

В цілому позитивно оцінюючи представлену дисертаційну роботу, варто відзначити наступні зауваження до змісту даної роботи:

1. Представлена на рис.1.6 (розд.1) еквівалентна схема КК за моделлю Рендлса-Ершлера відображена не досить точно, оскільки в ній не показана міжелектродна ємність, включена паралельно до об'ємного опору розчину R_b . Між тим вона відіграє дуже значну роль на частотах, вже більших за 1 кГц, й формує разом з R_b т.з. високочастотний імпеданс комірки. В той же час ємність C_g , яка теж має сенс міжелектродної, чомусь вказана як паразитна. Слід усунути плутанину з цими ємностями.

2. Розд.2. Наведені ескізні малюнки різних кондуктометричних комірок автор називає фізичними моделями, хоча точніше було б їх позначити як “схематичний вигляд комірки в розрізі”. Фізична модель взагалі – це цілий набір складових частин, таких як концепція, фізичний принцип, вибір параметрів моделі, їх математичний опис, вибір граничних умов і т.д.

3. В той же час описуваний модельний розрахунок параметрів комірок в даній роботі виконується за допомогою комерційного засобу фізичного моделювання - програми Comsol Multiphysics, й застосований однаково до всіх розглядуваних типів комірок. Однак застосування цього програмного засобу показано всліпу, без деталізації, наведення вихідних даних для розрахунку, граничних умов і т.і.

4. Потрібно також зауважити, що проведене мультифізичне моделювання не враховує поляризаційних процесів на межі поділу електрод-розчин.

5. Не зовсім зрозумілий висновок автора, що “нерівність діаметрів секцій ДКК Джонса вносить у 30 разів більшу похибку, ніж їх радіальний зсув...” (розд.2, с.81), та в доказ цього пропонується порівняти рис.2.6 і 2.9. Між тим порівняння цих графіків абсолютно не демонструє справедливості такого твердження.

6. Методика розрахунку невизначеностей опору, викладена в розд.2, не передбачає оцінку впливу температури на отримані результати, а це може дати додаткову похибку розрахунку.

7. Розд.3. Пропонований автором новий метод вимірювання електропровідності рідин з контролем величини поляризаційного імпедансу викладено лише теоретично. В роботі відсутнє експериментальне підтвердження запропонованого методу.

8. Розд.4. Наведені в п.4.6 частотні залежності ряду параметрів для різних величин електропровідності розчину показують, що значення обох характерних частот відповідно складають $f_{s/p} \approx 10-600$ Гц та $f_{0,5} \approx 10-100$ кГц. При цьому стверджується, що верхня межа оптимального частотного діапазону повинна бути щонайменше на два порядки нижчою за частоту $f_{0,5}$, а нижня межа - знаходитися поблизу до частоти $f_{s/p}$. Також вказується, що частота екстремуму $f_{s/p}$ може слугувати як робоча частота. Таким чином виходить, що оптимальний діапазон частот лежить суто в низькочастотній області нижче 1 кГц, а робоча частота взагалі обирається на нижній межі цього діапазону. Однак при цих частотах еквівалентна схема КК повинна включати повний низькочастотний імпеданс R_{ct} , R_w , C_{dl} . Отже, виглядає так, що використовувана автором для розрахунків спрощена схема комірки на рис.3.5 не відповідає цьому випадку.

9. Розд.5. Не вказані характерні відмінності обох конструкцій КК (з однією та двома парами електродів) та проблеми, що виникають для обох варіантів вимірювальних систем.

10. На мою думку, в багатьох розділах тексту автор використовує неточну термінологію, говорячи, що “розроблено фізичні, математичні та комп’ютерні моделі диференційної кондуктометричної комірки”. Природно, що існує фізична модель комірки, а от математичні формули і відповідний програмний алгоритм можуть лише доповнювати її, кількісно описуючи параметри фізичної моделі.

Вважаю також, що застосований автором термін “непевність” до розрахунку констант комірок має не зовсім точний сенс, краще було б використати термін “невизначеність”.

11. Загальне зауваження до граматичної частини тексту дисертації наступне: автор чомусь не використовує розділових знаків – ком практично в усіх складнопідрядних реченнях, що часто ускладнює сприйняття тексту.

Всі наведені вище позиції однак не піддають сумніву актуальність даної роботи та наукову і практичну значимість отриманих здобувачем результатів. Перелічені зауваження не знижують загальне позитивне враження від представленої дисертаційної роботи.

Загальний висновок

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача наукового ступеня доктора філософії Стенніка Олексія Юрійовича на тему “Розробка та дослідження диференційних кондуктометричних комірок Джонса із розрахунковою константою” виконана на високому науковому рівні та є закінченим науковим дослідженням, не порушує принципів академічної доброчесності, сукупність теоретичних і практичних результатів дослідження допомагає розв’язати науково-технічне завдання, яке має важливе значення для метрології та інформаційно-вимірювальної техніки.

Дисертаційна робота за актуальністю, науковою новизною та практичною цінністю повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в пп. 6 - 9 “Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії”, затвердженою Постановою Кабміну України від 12.01.2022 р. №44.

Вважаю, що здобувач Стеннік Олексій Юрійович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 152 “Метрологія та інформаційно-вимірвальна техніка” у галузі знань 15 “Автоматизація та приладобудування”.

ОФІЦІЙНИЙ ОПОНЕНТ

Провідний науковий співробітник відділу Біохемосенсорики
Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
доктор фіз.-мат. наук, ст. наук. співр.

Олександр КУКЛА

