

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию на соискание учёной степени кандидата химических наук Шаранова Павла Юрьевича на тему: «Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением твердотельных объектов с использованием суспензий» по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия»

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФА), достоинством которого являются экспрессность, производительность и возможность полной автоматизации, относится к числу наиболее динамично развивающихся методов аналитической химии. В настоящее время РФА широко используется в геологической службе, контроле состояния окружающей среды, в криминалистике, при контроле технологических процессов в цветной и чёрной металлургии, а также в других областях науки и народного хозяйства. Большие надежды связаны с применением РФА при решении задач определения элементного состава материалов микроэлектроники и разработке нанотехнологий. Для последнего десятилетия характерно бурное развитие рентгеновской оптики, полупроводниковых детекторов с термоэлектрическим охлаждением, а также микрофокусных источников возбуждения. Это позволило обеспечить своего рода прорыв в рассматриваемой области исследований. Разработка подходов к созданию практических методик для современных рентгеновских спектрометров расширяет возможности РФА и повышает его привлекательность для исследования микрообъектов. Вследствие этого **исследования, выполненные в диссертационной работе П.Ю. Шаранова, представляются весьма актуальными.**

Диссертационная работа Шаранова П.Ю. состоит из введения, литературного обзора (1-я глава) и четырёх глав, освещающих оригинальные результаты автора, заключения и списка литературы, включающего 123 наименования. Общий объем составляет 126 страниц, в том числе 27 рисунков и 12 таблиц. Объем автореферата диссертационной работы составляет 23 страницы текста.

Во введении сформулирована цель и обоснована актуальность работы,

рассмотрены научная новизна, практическая значимость исследований и положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературы, относящейся к области исследований автора диссертации. Это самая объёмная глава диссертации (36 стр.). Приведены литературные данные о физических основах варианта РФА с полным внешним отражением (РФА ПВО). Обсуждены методические особенности применения РФА ПВО для химического анализа ряда материалов. Более детально рассмотрены проблемы, возникающие при исследовании твердотельных образцов в виде суспензий. Из обзора следует постановка цели и формулировка основных задач исследования:

- Исследование факторов, влияющих на устойчивость водных суспензий и на получение пятна оптимального размера на подложке-отражателе.
- Выбор условий получения седиментационно стабильных неводных суспензий образцов с высокой плотностью.
- Оценка факторов, влияющих на правильность результатов анализа твёрдых проб методом РФА ПВО и разработка методов их учёта или устранения.
- Апробация найденных подходов при анализе каменного угля, кокса и Си- руд методом РФА ПВО, разработка соответствующих способов анализа.

Во второй главе изложены данные, характеризующие исследуемые автором образцы каменного угля, кокса и медных руд. Автор использовал информацию из доступной литературы, а также собственные результаты, полученные на предварительном этапе разработки методик. Далее приведены параметры используемых аппаратурных средств измерения и вспомогательного оборудования. Следует особо отметить, что диссертанту удалось собрать для проведения намеченных исследований комплект самого современного технологического оборудования.

Глава третья посвящена исследованию способов повышения седиментационной устойчивости суспензий. По мере развития аналитической химии подготовка проб становится всё более важным этапом анализа, занимающим в некоторых случаях до 80 % от общего времени анализа [Y. Chen et al. Sample preparation. Review J. of Chromatography. A. 2008. V. 1184. P. 191]. Несмотря на сравнительно малый объём этой главы (16 стр.) этой проблеме уделяется основное внимание и в последующих главах. Шарановым П.Ю. найдены оригинальные решения, позволившие снизить погрешности анализа, связанные с неоднородностью исследуемого материала, а также с неоднородным его распределением на отражателе до приемлемого уровня.

В четвертой главе представлены исследования, посвящённые разработке методики количественного элементного анализа каменного угля и кокса (20 стр.). Из полученных в этой главе результатов отметим способ экспрессного определения химического состава каменного угля и кокса и способ оценки зольности каменного угля и кокса с использованием варианта РФА - РФА ПВО. Кроме того представляет практический интерес приём определения содержаний Si в каменном угле и коксе с использованием кварцевых отражателей путём учёта фонового сигнала от подложки.

В пятой главе изложены результаты экспериментов по разработке методики определения элементного состава медных и медно-цинковых руд методом РФА ПВО. Анализировали образцы медно-цинковых руд Учалинского (Башкортостан) и медных руд Гайского (Оренбургская область) месторождений (Южный Урал). Проведённые исследования позволили предложить способ определения химического состава медных и медно-цинковых руд методом РФА ПВО. Анализ реализуется в неводных суспензиях на основе этиленгликоля без предварительного разложения образца с использованием способа внутреннего стандарта.

В целом, достоверность и обоснованность полученных результатов и защищаемых положений работы не вызывает сомнения и обеспечивается использованием современных методов измерения и обработки данных, а также сравнением с данными альтернативных методов анализа.

Диссертационная работа представляет собой законченное исследование и свидетельствует о достаточной квалификации автора.

Результаты исследований апробированы на международных и российских конференциях, опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных периодических журналах, в том числе две статьи в “Журнале аналитической химии” и две в международных журналах “Analytical Letters” и “Analytical Methods”. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы.

Выполненные автором диссертации исследования, несомненно, вносят заметный вклад в расширение возможностей перспективного метода РФА с полным внешним отражением при исследовании твёрдых объектов.

В диссертации необходимо отметить следующие неточности и неудачные выражения:

1. Стр. 4. К методам неразрушающего анализа отнесена атомно-эмиссионная спектроскопия с лазерной абляцией.
2. Стр. 13. Утверждение: “Это позволяет сократить время анализа. Оно составляет в среднем 100-1000 с.” устарело. Многоканальные рентгеновские спектрометры позволяют получать за 30-100 с информацию о содержаниях 15-30 элементов, современные портативные энергодисперсионные рентгеновские спектрометры аналогичные данные об основных элементах образца получают за 20-30 с.
3. На стр. 14 и далее (например, 42) используется термин «энергодисперсионные детекторы». Отметим, что пропорциональные, сцинтилляционные и полупроводниковые детекторы применяются как на волновых, так и на энергодисперсионных рентгеновских спектрометрах.

4. Стр. 17. К сожалению, вопреки утверждению: “иттрий и родий эффективно возбуждается при использовании вольфрамового анода” такой выбор условий измерения обусловлен другими причинами.

5. Стр. 18. «Для биологических тканей, минералов и металлических пленок критические значения масс, выше которых проявляются матричные эффекты, составляют 40, 5 и 1 мкг соответственно [32].» - Эти данные специфичны для конкретной аналитической задачи и было бы не лишним оценить это для рассматриваемых в диссертации материалов.

6. Стр. 31. «В методе РФА образец ... подвергают облучению первичным рентгеновским излучением, полученным с использованием рентгеновской трубки с Мо- или W-анодом. Это не всегда так! В рентгеновских трубках применяются аноды из Al, Sc, Ti, Cu, Rh, Pd, Ag, Re, Pt, Au и др.

7. Стр. 41. Неудачное выражение «Методы анализа промышленности продолжают развиваться...»

8. Стр. 83. Вывод «Если учесть особенность акриловых отражателей — высокий фоновый сигнал в области низких энергий [25] ..., становится понятно, что это может существенным образом снижать аналитический сигнал.» - не представляется очевидным. Это требует пояснения.

Указанные замечания имеют второстепенный характер и не умаляют значимости диссертационного исследования, работа в целом производит благоприятное впечатление. Диссертация отвечает требованиям, установленным МГУ имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия» (по __химическим__ наукам), а также критериям, определённым пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, по моему мнению, соискатель Шаранов Павел Юрьевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент:

доктор технических наук, главный научный
сотрудник ЦКП «Геодинамика и
геохронология» ИЗК СО РАН
ФГБУН Институт земной коры СО РАН,
Ревенко Анатолий Григорьевич

14 октября 2019 г.

Контактные данные:

тел.: 7(914)8777107, e-mail: xray@crust.irk.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
02.00.02 – Аналитическая химия

Адрес места работы:

664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 128,
ИЗК СО РАН, ЦКП «Геодинамика и
геохронология»
Тел.: 3952426156; e-mail: drf@crust.irk.ru

Подпись сотрудника ИЗК СО РАН А.Г. Ревенко удостоверяю

Начальник ОК ИЗК СО РАН



Л.В. Плюснина
14 октября 2019 г.