

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Шаранова Павла Юрьевича на тему:
«Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением
твёрдых объектов с использованием суспензий»
по специальности 02.00.02 – «аналитическая химия».

Диссертационная работа Шаранова Павла Юрьевича построена классическим образом и состоит из введения, литературного обзора, трех глав, заключения, выводов и списка литературы. Как и положено, во введении внимание читателя акцентировано на актуальности работы. Сформулирована ее теоретическая и практическая значимость. Перечислены и объяснены причины, по которым метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО), обладает необходимым сочетанием аналитических характеристик, позволяющих определять множество элементов одновременно на макро-, микро- и следовых уровнях в твердых образцах без их предварительного разложения. Указанные свойства делают данный метод перспективным для проведения анализов, контролируемых состав реакционной смеси во время протекания технологических процессов в цветной и черной металлургии.

В связи с этим целью выполненной работы была разработка методик проведения анализа методом РФА ПВО таких важных объектов металлургического производства, как, каменный уголь, каменноугольный и нефтяной кокс, а также медные и медно-цинковые руды различного типа. Для этого необходимо было решить следующие задачи:

- изучить существующие подходы к РФА ПВО твердых образцов;
- разработать и отработать новую процедуру анализа реальных объектов;
- разработать приемы повышения седиментационной устойчивости суспензий твердых образцов;
- выбрать оптимальные методики приготовления суспензий образцов каменного угля, каменноугольного и нефтяного кокса, медных и медно-цинковых руд;
- оценить метрологические характеристики предложенных методик.

В результате были разработаны экспрессные методики РФА ПВО позволяющие определять в широком диапазоне содержания элементов в каменном угле и коксе (Al, S, Si, K, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba) а также в медных и медно-цинковых рудах (S, Si, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, Pb). Полученные методики предназначены и могут быть использованы для

организации эффективного контроля состава материалов на предприятиях черной и цветной металлургии, с их помощью можно повысить эффективность геологоразведочных мероприятий и упростить оценку экологического влияния зон хранения сырья или шлаков на экологическое состояние территорий. Кроме того, по данным элементного состава может быть рассчитана зольность образцов каменного угля и кокса, которая является важнейшим показателем, характеризующим качество твердого топлива. Отмечено, что предлагаемый способ оказывается значительно более экспрессным по сравнению с классическим определением зольности с использованием гравиметрии. Разработанный способ повышения седиментационной устойчивости суспензий с использованием неводных дисперсионных сред, предложенный в работе, может быть применен и к другим образцам с высокой плотностью частиц при их подготовке к РФА ПВО.

Научная новизна указанной работы состоит в следующем:

1. Автором разработана методика совместного определения элементного состава и зольности каменного угля, каменноугольного и нефтяного кокса методом РФА ПВО. Анализ осуществляется без предварительного разложения образца в водных или неводных суспензиях с использованием способа внутреннего стандарта.
2. Предложен новый способ повышения седиментационной устойчивости суспензии образцов для РФА ПВО с использованием этиленгликоля и глицерина в качестве дисперсионной среды. Показано, что предложенный подход является эффективным для образцов с высокой плотностью, таких как медные и медно-цинковые руды. Использование неводных суспензий позволяет значительно смягчить требования к размолу частиц и сократить время подготовки пробы к анализу.
3. Разработана методика определения элементного состава медных и медно-цинковых руд методом РФА ПВО. Анализ осуществляется в неводных суспензиях на основе этиленгликоля без предварительного разложения образца с использованием способа внутреннего стандарта.

Литературный обзор начинается с описания общих сведений о типах, получении и свойствах кокса. Подробно описан процесс коксования угольной шихты. Приведен реестр характеристик различных типов кокса и других угольных материалов: механические характеристики, зольность, элементный состав кокса и его золы. Перечислены и описаны существующие методы анализа как зольности, так и элементного состава. На основании большого и подробно проанализированного количества литературы, автор делает выводы

о достоинствах и недостатках современных способов анализа таких технологически востребованных объектов как угли, коксы и медные руды. Эти сложные по своему химическому составу объекты были проанализированы различными способами, а результаты добросовестно сведены в таблицы, из которых следует, что метод РФА ПВО с использованием водных и неводных суспензий представляет собой удобный экспресс метод для анализа подобных объектов с высокой точностью практически всех анализируемых элементов.

Непосредственно сам метод РФА ПВО подробно описан в последующих параграфах работы. Представлены физические основы метода и способы его применения в химическом анализе. Показано, что в аналитической практике РФА ПВО позволяет устранить типичные недостатки энергодисперсионного РФА, такие как низкая чувствительность, наличие матричных эффектов, необходимость внешней градуировки. В РФА ПВО используют унифицированную геометрию $0,1^\circ/90^\circ$ (обычно называемую $0^\circ/90^\circ$), в отличие от $45^\circ/45^\circ$ в классических вариантах РФА. При этом достигается эффект полного отражения первичного излучения. Поскольку для анализа применяют образцы в виде тонких слоев, рентгеновское излучение слабо рассеивается на них. Это позволяет существенно снизить уровень фонового излучения и значительно улучшить пределы обнаружения, достигая в некоторых случаях уровней мкг/кг (или мкг/л).

Для количественного определения состава образцов в работе используется способ внутреннего стандарта. Элемент, использующийся как внутренний стандарт, не должен присутствовать в пробе, а его характеристические линии не должны перекрываться линиями интересующих элементов. В качестве внутренних стандартов используют такие элементы как Sc, Ga, Ge, Se, Y, Rh. При выборе внутреннего стандарта автор учитывает также эффективность возбуждения атомов внутреннего стандарта. Для качественного анализа твердые порошки могут быть напрямую нанесены на прободержатель. Для фиксации твердых частиц порошка на подложку наносится тонкий слой вакуумной смазки или силиконового масла. Следует отметить, что в процессе работы автором сделано несколько новаторских изменений в методиках анализа проб, которые сделали этот анализ более простым и качественным.

Предложенный подход позволяет оценить систематическую погрешность определения в выбранных условиях или подобрать подходящую дисперсионную среду для целей анализа конкретного образца. Автором показано, что, зная плотность образца, наибольший размер частиц, образующихся при размоле, задавшись необходимым временем устойчивости суспензии и глубиной отбора можно оценить требуемую вязкость

дисперсионной среды. Вещество, используемое в качестве дисперсионной среды должно полностью испаряться с прободержателя, без образования органического остатка, так как его наличие приводит к значительному повышению фоновых сигналов в спектре РФА ПВО. Если требуется более тонкий подбор вязкости, то в анализе могут быть использованы смеси или водные растворы предложенных веществ. Кроме того, автором установлены и проанализированы причины значительных расхождений для легких макроэлементов: Al, Si, Ca, K, Fe и систематического занижения концентраций, получаемых методом РФА ПВО.

На заключительном этапе работы автором, в качестве модельных, исследованы образцы руд на действующих горнодобывающих предприятиях южного Урала: Учалинском (респ. Башкортостан), и Гайском (Оренбургская область) горно-обогатительных комбинатах. Образцы руд материалов исследовали методом РФА ПВО без предварительного разложения. Одновременно был проведен поиск оптимальной навески образца руды. При выборе внутреннего стандарта автором было установлено, что в качестве внутреннего стандарта оказывается наиболее удобным применять никель, внося его в суспензию так, чтобы его концентрация оказывалась в 100-200 раз выше природной. Поэтому было предложено вносить 20 мкл раствора никеля с концентрацией 1000 мг/л в качестве внутреннего стандарта.

Большое значение для повышения качества и скорости анализа руд имеет предложенное автором использование этиленгликоля при приготовлении суспензий. Повышенная вязкость этого вещества позволила сделать дисперсность анализируемой суспензии более равномерной. Показано, что использование суспензий в вязких жидкостях позволяет существенно повысить седиментационную устойчивость суспензий, что имеет значение для анализа образцов с высокой плотностью частиц. В результате предложен способ анализа медных и медно-цинковых руд методом РФА ПВО в виде суспензий в этиленгликоле. Определены оптимальные условия приготовления суспензий, показано, что стабильность суспензий в этиленгликоле позволяет более качественно осуществлять анализ. В результате разработана методика экспрессного определения элементного состава медных и медно-цинковых руд в суспензиях в этиленгликоле, не требующая проведения операции кислотного разложения пробы. Показано, что предложенные экспресс-методики анализа объектов металлургического производства могут быть использованы для внутреннего оперативного контроля на предприятиях черной и цветной металлургии.

Недостатком, без сомнения интересной и добротной работы, выполненной Шарановым Павлом Юрьевичем, считаю отсутствие в ее тексте тех

результатов экспериментов, на основании которых автор подбирает условия проведения новых методик. Причины появления «слабых мест» и способы их устранения описаны достаточно подробно, но конкретные первичные результаты, показывающие, что было «до» и что стало «после» устранения проблемных мест, которые убеждают читателя в правильности направления поиска, отсутствуют. Данное замечание не умаляет, а только подчеркивает значимость диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.02 – «аналитическая химия» (по наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5,6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Шаранов Павел Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидат химических наук по специальности 02.00.02 – «аналитическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
кафедры физической химии
химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова».
Ферапонтов Николай Борисович

14.10.2019 

Контактные данные:

Тел. 8(495) 939 40 19, e-mail n.ferapontov@phis.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

119991, Москва, ГСП-1 Ленинские горы, д.1, стр.3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет.

Тел. 8(495) 939 40 19, e-mail n.ferapontov@phis.chem.msu.ru

