

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой 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

В настоящее время для определения элементного состава широко используют традиционные химические и физико-химические методы анализа, часть из которых трудоемки или высокочувствительны, требуют использования стандартных образцов/образцов сравнения или перевода образца в раствор, что увеличивает время анализа. Интересной задачей является разработка новых методик многоэлементного анализа разнообразных сложных объектов металлургической промышленности, позволяющих получить необходимую точность при одновременном обеспечении экспрессности определения. Методом, обладающим необходимым сочетанием аналитических характеристик (многоэлементный анализ, широкие динамические диапазоны определяемых концентраций, анализ твердотельных образцов), является рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (РФА ПВО). Матричные эффекты проявляются в РФА ПВО намного меньше, чем в обычном РФА. Это позволяет отказаться от использования способа внешней градуировки в пользу более простого способа внутреннего стандарта. Хотя в последние годы метод РФА ПВО получает все большее распространение в аналитической практике, способы рутинного анализа твердотельных образцов пока недостаточно разработаны.

Таким образом, диссертационная работа Шаранова П.Ю., посвященная *решению сложной и важной научной проблемы аналитической химии – экспрессному определению элементного состава сырьевых объектов*

металлургического производства методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) без предварительного разложения образцов с использованием суспензий, весьма актуальна в связи с необходимостью развития подходов к анализу минеральных и геологических объектов методом РФА ПВО. Получение оперативной информации о составе сырья позволяет оптимизировать технологические процессы для повышения выхода продукта и рентабельности производства.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы (123 ссылки). Общий объем составляет 126 страниц, в том числе 27 рисунков и 12 таблиц.

В первой главе (обзор литературы) приведен обзор метода РФА ПВО: физические основы метода, его достоинства и недостатки. Рассмотрены подходы к пробоподготовке в РФА ПВО, в том числе вопросы анализа твердотельных образцов в виде суспензий. Отмечены влияющие на правильность анализа факторы: толщина, размер частиц на прободержателе, стабильность суспензий и скорость седиментации частиц.

Даны общие сведения о коксе, процессе коксования, основных аналитических параметрах, определяющих качество каменного угля и кокса. Рассмотрены существующие способы анализа, дана оценка их достоинств и недостатков. Представлены общие сведения о медных и медно-цинковых рудах, их классификации, особенностях добычи и обогащения руды и основных показателях, определяющих качество руд. Рассмотрены подходы к анализу руд в различных условиях.

Во второй главе даны краткие характеристики исследуемых образцов, список оборудования и реактивов для подготовки проб и проведении анализа, методики экспериментов.

Третья глава работы посвящена исследованию способов повышения седиментационной устойчивости суспензий. Исследована устойчивость

суспензий каменного угля, каменноугольного кокса, нефтяного кокса в воде. Для повышения смачиваемости частиц нефтяного кокса предложено использовать ПАВ Triton-X 100, подобрана его оптимальная концентрация. Показано, что устойчивость водных суспензий угольных материалов достаточна для проведения их анализа.

Основываясь на теоретическом описании процесса седиментации (закон Стокса) показано, что в случае образцов медных и медно-цинковых руд, имеющих большую плотность, устойчивость суспензий в водных средах не будет достаточной. Впервые предложено использовать в качестве среды для приготовления суспензий вязкие жидкости, такие как этиленгликоль и глицерин. Экспериментально на примере образца каменноугольного кокса подтверждено существенное повышение седиментационной устойчивости суспензий при их использовании. Установлено также, что использование суспензий в этиленгликоле или глицерине позволяет повысить повторяемость результатов анализа. Разработанный подход также апробирован на образце медно-цинковой руды Учалинского месторождения. Предложен подход для теоретической оценки устойчивости суспензий и выбору дисперсионной среды для анализа конкретного образца.

В четвертой главе представлены результаты исследований, посвященных разработке методики совместного определения элементного состава и зольности каменного угля и кокса. Экспериментально подобраны наиболее подходящие способ пробоподготовки, навеска образца, тип подложки и условия регистрации спектров РФА ПВО углеродсодержащих топливных материалов. Разработана методика количественного определения элементного состава каменного угля, каменноугольного и нефтяного кокса без предварительного разложения образцов, правильность анализа подтверждена сравнением результатов РФА ПВО с данными, полученными при использовании аттестованной методики ИСП-АЭС. Приведены пределы обнаружения, достигнутые при анализе методом РФА ПВО.

Предложен способ оценки зольности исследуемых топливных материалов по данным элементного состава, проведено сравнение получаемых данных с результатами гравиметрического определения зольности по методике государственного стандарта. Показано, что погрешность определения зольности удовлетворяет критериям, предъявляемым в реальной производственной практике. Способ не требует наличия образцов сравнения и позволяет выполнить анализ быстрее, чем гравиметрическим методом.

В пятой главе изложены результаты исследований по разработке методики определения элементного состава медных и медно-цинковых руд методом РФА ПВО с применением неводных суспензий. Описаны результаты экспериментов по оптимизации процессов пробоподготовки и регистрации спектров РФА ПВО медных и медно-цинковых руд. Предложена методика прямого РФА ПВО определения элементного состава медных и медно-цинковых руд. Относительное стандартное отклонение результатов определения большинства элементов не превышает 10 %. Правильность определения элементного состава подтверждена независимым анализом методами ИСП-АЭС и РФА ПВО жидкофазных образцов после их разложения. Показано хорошее соответствие между данными РФА ПВО и ИСП-АЭС по важнейшим элементам медных и медно-цинковых руд: Fe, Cu, Zn. Рассмотрены возможные причины расхождения результатов анализа для обоих методов. Исследованные образцы руд классифицированы в соответствии с данными элементного анализа и общепринятыми в геохимии методами классификации.

Научная новизна диссертационной работы Шаранова П.Ю. состоит в разработке способа приготовления седиментационно устойчивых водных суспензий гидрофобных углеродсодержащих топливных материалов. Также в работе предложено использовать вязкие жидкостей в качестве дисперсионных сред для создания суспензии. Показано, что это позволяет

проводить анализ твердых образцов с достаточно крупными частицами (единицы микрометров), что значительно смягчает требования к размолу частиц и сокращает время подготовки пробы к анализу для образцов с высокой плотностью, таких как медные и медно-цинковые руды. Подобраны рациональные условия проведения анализа, выбран внутренний стандарт, обеспечивающий правильность определения элементного состава методом РФА ПВО.

Практическое значение диссертационной работы Шаранова П.Ю. заключается в разработке способов экспрессного определения элементного состава методом РФА ПВО (включая пробоподготовку), позволяющих определять в широком диапазоне концентрации ряда элементов в каменном угле и коксе с одновременной оценкой зольности (Al, S, Si, K, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba), а также в медных и медно-цинковых рудах (S, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, Pb). Предложенные автором подходы могут быть применены в различных областях. Преимуществом предлагаемого подхода является возможность проведения анализа водных и неводных суспензий без предварительного разложения образца с использованием способа внутреннего стандарта, что позволяет достичь большей экспрессности и снизить стоимость, а также дает возможность упростить пробоподготовку, что актуально, например, в полевых условиях.

По диссертационной работе и автореферату имеются следующие замечания.

1. На стр. 8 автореферата без предварительных определений и разъяснений сразу говорится об использовании образца кокса К-7. Автореферат должен быть самодостаточным, не у всех есть возможность его читать, держа в руках еще и текст диссертации.

2. В результирующей части работы при обозначении параметров желательно приводить единицы измерения (например, формула на стр. 57 в диссертации, или 7 в автореферате)

3. В тексте диссертации и автореферата автор многократно использует выражения: «оптимальные условия», «оптимальные размеры», концентрации и т.д. В связи с тем, что оптимизация – это специальная исследовательская процедура, было бы лучше использовать другие формулировки, например, рациональные условия или размеры.

4. Автор много и правильно говорит о седиментационной устойчивости суспензии, но в работе ничего не сказано о возможности частичного разделения фаз на подложке за счет их разного растекания при нанесении или «стягивания» при высушивании. Неясно, насколько при этом образование «следов» влияет на анализ, например, на определение микроэлементов.

5. В разделе работы, посвященной анализу каменного угля и кокса, в таблицах и на части графиков отсутствуют данные о погрешностях определения концентраций. Не приведена погрешность определения и для определения зольности, хотя и говорится о том, что она «находится в рамках допустимой».

6. Имеются замечания по оформлению. Например, на с. 61 в тексте указаны рисунки 15-17, в то время как речь идет, по всей видимости, о рисунках 3-5; на рис. 19 указаны «кварцевые» отражатели вместо «акриловых».

Вместе с тем, указанные замечания носят рекомендательный характер и не умаляют значимости 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 химическим 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 П.Ю. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 — аналитическая химия, химические науки

Официальный оппонент: кандидат химических наук

старший научный сотрудник лаборатории сорбционных методов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Груздева Александра Николаевна

 18.10.2019

Контактные данные:

тел.: +7 (499) 137-86-17, e-mail: alexgruzdeva@yandex.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена

диссертация: 02.00.02 – аналитическая химия, 02.00.04 — физическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), лаборатория сорбционных методов

Тел.: +7 (499) 137-86-17; e-mail:



Подпись
достоверно

Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН