

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук

Ревенко Анатолия Григорьевича

на диссертационную работу

Ахметжанова Тимура Фаритовича

«Определение редкоземельных элементов в рудах и железомарганцевых конкрециях прямыми методами спектрального анализа»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.2. Аналитическая химия

1. Актуальность темы исследования

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и их соединения используются практически в каждом современном изделии — лазерных установках, смартфонах, люминофорах (цветное телевидение, приборы наведения в Авиапроме), чипах компьютерной памяти, перезаряжаемых батареях, катализаторах, приборах ночного видения, магнитах (например, магниты для ракетной и космической техники) и др. Поэтому развитие их производства и оптимизация технологии имеют стратегическое значение. Важное значение в исследовании подобных вариантов применения, а также в работах по оценке качества и технологии извлечения РЗЭ из руд имеют методы аналитического контроля. Спецификой рассматриваемых в работе материалов является близость химических свойств отдельных элементов, сравнительно сложная структура спектров и обычно очень малые содержания элементов в природных материалах. В этом плане представляется актуальным исследование по разработке подходов к решению сложных проблем определения без предварительного концентрирования группы РЗЭ в образцах Nb- и U-руд, а также в железомарганцевых конкрециях (ЖМК) при использовании портативных спектрометров для рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и систем лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС), выполненное в диссертационной работе Ахметжанова Тимура Фаритовича.

2. Структура и содержание работы

Диссертация состоит из Введения, 5 глав, Заключения, Выводов и

списка литературы. Общий объем работы 150 страниц, из них 125 страниц текста, включая 41 рисунок и 17 таблиц. Библиография представлена на 25 страницах и включает 285 наименований.

Во Введении обоснована актуальность исследования, выполненного Т.Ф. Ахметжановым, определена цель и сформулированы задачи диссертационной работы. Автором представлена научная новизна и показана практическая значимость работы, сформулированы научные положения, выносимые на защиту, дана характеристика структуры и объема диссертации.

В первой главе (самая большая, 44 стр.) представлено краткое описание исследуемых объектов, сложностей их анализа и методов определения содержаний РЗЭ с предварительным химическим разложением проб. Рассмотрены широко используемые методы атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией, а также спектрофотометрия и люминесценция. Более подробно обсуждены возможности и проблемы, связанные с применением методов определения РЗЭ без химического разложения проб. При обсуждении особенностей применения масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией представлена информация об особенностях этого варианта пробоотбора. Большое внимание уделено реализации нейтронно-активационного, рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС), приведены примеры учёта мешающих эффектов. Заключительный раздел этой главы посвящён применению хемометрики в аналитической химии. Литературный обзор подтверждает актуальность исследования и способов решения поставленных задач.

Во второй главе представлена информация об используемых в работе реагентах, стандартных образцах (СО) ниобиевых и урановых руд, а также железомарганцевых конкреций (всего для руд и конкреций 18 СО), аппаратурной базе, технологии подготовки проб, о методиках выполнения

эксперимента и обработки результатов измерений. В соответствии с разработанным планом эксперимента были подготовлены 20 образцов для градуировочного набора. Сравнительно кратко изложены особенности диагностики лазерной плазмы. Методики обработки спектров для построения одномерных и многомерных регрессионных моделей описаны для РФА ПВО, ВДРФА и ЛИЭС-анализа.

В третьей главе изложены результаты разработки подходов к оценке содержания РЗЭ в железомарганцевых конкрециях с помощью элементов-индикаторов (Mn и Fe) методом ЛИЭС. В качестве альтернативы ЛИЭС-анализу рассмотрен вариант РФА с дисперсией по энергии. Для метода ЛИЭС исследованы два варианта: портативный ЛИЭС-анализатор и настольная ЛИЭС-система (с построением градуировочного графика и без построения графика). Автором детально исследовано влияние различных параметров выполнения измерения интенсивностей аналитических линий. Выбор оптимальных условий проведения анализа позволил обеспечить правильность ЛИЭС-анализа, которая с учётом уникальности элементного и минерального состава ЖМК, вполне достаточна для первичной сортировки минералов, поднятых со дна моря, непосредственно на борту корабля.

В четвёртой главе детально обсуждены результаты разработки подходов к решению проблемы спектральных наложений при прямом определении Ce, La, Nd, Pr и Sm в рудах методом ЛИЭС и представлены рекомендации по итогам апробации предложенных моделей решения проблемы спектральных наложений при прямом определении содержаний РЗЭ в рудах методом ЛИЭС с применением коммерчески-доступной портативной ЛИЭС-системы SciAps Z-300. Ахметжановым Т.Ф. даны объяснения по отклонениям для некоторых образцов и рассмотрены возможные варианты снижения погрешностей определения содержаний отдельных элементов в Nb- и U-рудах. Выполненные в этой главе диссертации исследования позволили сделать вывод о том, что для сортировки рудных образцов в режиме реального времени на конвейерной

ленте или в ходе геохимического поиска можно использовать более компактные и дешёвые портативные лазеры.

В главе 5 (9 стр., самая короткая в диссертации) сделаны оценки вариантов решения проблемы спектральных наложений при прямом определении Ce, La, Nd, Pr и Sm в рудах и Fe-Mn конкрециях с использованием РФА спектрометров S2 PICOFOX (РФА ПВО) и S8 TIGER (ВДРФА). Проведённые исследования показали, что при использовании ПЛС-регрессии в сочетании с планом эксперимента реален корректный учёт спектральных наложений при определении Ce, La и Nd в рудах, богатых РЗЭ. При этом получено, что можно использовать более экспрессный РФА-ПВО вместо ВД РФА.

В Заключение систематизированы основные результаты работы и перспективы дальнейших исследований.

Автореферат полностью и корректно отражает содержание диссертации.

3. Научная новизна диссертационной работы

Научная новизна представленной диссертационной работы определяется достижением поставленной цели – разработкой и реализацией предложенного и использованного в диссертационной работе плана эксперимента, состоящего из набора 20 градуировочных образцов с низким попарным коэффициентом корреляции содержаний определяемых элементов Ce, La, Nd, Pr, Sm (<0.03) с 20 уровнями и 5 факторами, который позволил для определения содержания указанных РЗЭ в рудах методами ЛИЭС и РФА построить регрессионные модели, основанные на проекции на латентные структуры (ПЛС). Новая методика выбора градуировочных образцов и выполнения измерений позволила улучшить правильность определения Ce, La и Nd с помощью РФА с энергетической дисперсией, Ce, La, Nd, Pr и Sm для РФА с волновой дисперсией, а также Ce, La и Nd с помощью ЛИЭС.

4. Практическая значимость полученных результатов

Способ прямого экспрессного полуколичественного определения отношения элементов-индикаторов (Fe, Mn) содержания РЗЭ в ЖМК Карского моря методом ЛИЭС, предложенный диссертантом, может найти применение при проведении океанологических исследований и для входящего контроля отбираемого сырья. Разработаны методики прямого полуколичественного определения Ce, La, Nd, Pr и Sm в Nb- и U-вых рудах с помощью ЛИЭС или РФА, которые могут найти применение при экспрессной сортировке сырья при геохимических поисковых работах и на ленте конвейера.

5. Обоснованность и достоверность научных положений, результатов исследования

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивалась тестированием независимого набора сертифицированных стандартных образцов известного химического состава, а также использованием современных методик измерения, средств обработки результатов экспериментов и применением современного рентгенофлуоресцентного и лазерно-искрового эмиссионного спектрометрического оборудования. Статистическая обработка результатов проводилась в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений), ГОСТ Р ИСО 16269-4-2017 (Статистическое представление данных. Ч. 4. Выявление и обработка выбросов), ГОСТ Р ИСО 3534-1-2019 (Словарь и условные обозначения. Ч. 1. Общие статистические термины и термины, используемые в теории вероятностей), МИ 2175-91 ГСИ (Градуировочные характеристики средств измерений. Методы построения. Оценивание погрешностей). Проведение экспериментов осуществлялось с помощью программно-аппаратных средств, используемых спектрометров.

6. Соответствие паспорту научной специальности

Содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 1.4.2. – Аналитическая химия по областям исследований:

- методы химического анализа (химические, атомная и молекулярная

спектроскопия, рентгеновская спектроскопия, ядерно-физические методы и др.);

- математическое обеспечение химического анализа;
- метрологическое обеспечение химического анализа;
- аналитический контроль технологических процессов.

7. Апробация работы

По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия», а также 4 тезиса докладов на международных конференциях.

8. Замечания по диссертационной работе

1. Стр. 5 диссертации и стр. 4 автореферата вместо «с полным внутренним отражением» должно быть «с полным внешним отражением».
2. На стр. 29, 2 абзац сообщается: «В настоящее время НАА с успехом применяется ...», что подтверждается ссылками на публикации 2001-2007 гг. Для данных 20-летней давности вариант обозначения периода применения “в настоящее время” как-то не очень.
3. Обычно из рассмотрения ситуации в исследуемой области делается логический вывод о необходимости выполненных в диссертации исследований и разработок. Мне представляется, что этот момент не учтён диссертантом: изложено современное состояние, но нет чёткого выделения нерешённых проблем. Ситуацию частично сглаживает текст, представленный в разделе 1.5 (стр. 52-53).
4. Представляется непродуктивным подход, при котором автором игнорируется ряд работ, опубликованных российскими авторами по проблемам РФА редкоземельных элементов.

5. Стр. 32, 7 строка снизу (см. также стр. 61) – вместо “называют методом фундаментальных параметров” должно быть “называют способом фундаментальных параметров” (методы РФА, ЛИЭС, ААС и др. См., например: 1. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 208 с. 2. Афонин В.П., Комяк Н.И. и др. Рентгенофлуоресцентный анализ. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1991. 173 с. 3. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. ВО "Наука", Новосибирск, 1994. 264 с. 4. Китов Б.И. Регуляризирующая процедура для способа фундаментальных параметров при рентгенофлуоресцентном анализе. Ж. Анал. химии. 2001. Т. 56(2). С. 151-156.)
6. Стр. 42, 53, 63. Терминологическая неточность – “самопоглощения аналитических линий” вместо “самопоглощения излучения аналитических линий”. Аналогично на стр. 71, 112 и 113 вместо «мешающие линии» должно быть «излучение мешающих линий». На стр. 112 вместо “спектры 2-го порядка” должно быть “спектры 2-го порядка отражения”.
7. В работе можно встретить неудачные выражения типа: “влияние матричных эффектов (влияние влияний)” (стр. 41-42) или “Но можно провести еще большую оптимизацию **если эту идею сложить с оптимизацией** градуировочного набора образцов и исключением корреляции между концентрациями элементов” (стр. 51).
8. Оформление списка литературы:
 - Непонятно почему для названий зарубежных журналов использованы общепринятые сокращения, а для российских полные наименования.
 - Следует отметить неточности для ссылок 37, 44, 155, 156; 117 (должно быть “Adv. X-Ray Anal., V. 41) и 143, 146 (должно быть “Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis”.

Указанные недостатки имеют второстепенный характер, а работа в целом

выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне и производит благоприятное впечатление.

9. Заключение

Дальнейшее усовершенствование разработанных подходов и практическое их применение для руд других месторождений позволит решить ряд важных научных проблем. Полученные результаты в целом имеют большое практическое значение.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Ахметжанов Тимур Фаритович – сложившийся квалифицированный специалист. Учитывая новизну и практическую ценность полученных результатов, считаю, что диссертационная работа Т.Ф. Ахметжанова «Определение редкоземельных элементов в рудах и железомарганцевых конкрециях прямыми методами спектрального анализа» полностью соответствует требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определённым Положением о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Ахметжанов Тимур Фаритович по научной подготовке и экспериментальным навыкам заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия».

Я, Ревенко Анатолий Григорьевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Ахметжанова Тимура Фаритовича, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук,

Старший научный сотрудник,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник Центра коллективного пользования «Геодинамика и геохронология»,

Член комиссии по рентгеновским методам анализа при НСАХ РАН

РЕВЕНКО Анатолий Григорьевич
ИИСЬ Ревенко А.Г.



подпись
4.08.2023
Дата подписания

2023 г.
тел.: +7 _____ эл. почта: _____

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

Адрес места работы: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 128. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук, центр коллективного пользования «Геодинамика и геохронология». Тел.: _____; e-mail: _____

Подпись сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук А.Г. Ревенко удостоверяю:

Начальник кадрово-правового
отдела ИЗК СО РАН

Школьник Олег Анатольевич

4.08.2023
Дата подписания