

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Ахметжанова Тимура Фаритовича
на тему: «Определение редкоземельных элементов в рудах и
железомарганцевых конкрециях прямыми методами спектрального
анализа»
по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия»

Диссертационная работа Ахметжанова Тимура Фаритовича посвящена разработке новых подходов к определению содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в рудах, и оценке их содержания в железомарганцевых конкрециях (ЖМК). Актуальность работы связана с широким применением РЗЭ в современных технологиях, и как следствие высокими требованиями к точности их определения. Несмотря на то, что к настоящему времени разработан широкий арсенал методик анализа РЗЭ в различных объектах, остается большой интерес к созданию новых способов анализа. Это связано с тем, что многие применяемые в настоящее время методы, требуют сложных этапов пробоподготовки, что делает их трудно применимыми для внелабораторного или on-line анализа, который, в свою очередь, востребован при геологоразведке и в процессах добычи и переработки руды. Для решения этой проблемы автор предложил использовать методы прямого спектрального анализа: лазерно-искровую эмиссионную спектрометрию (ЛИЭС) и рентгенофлуоресцентный анализ с энергетической дисперсией (РФА). Эти методы хорошо себя зарекомендовали в элементном анализе твердых проб, и их выбор представляется вполне обоснованным для решения задачи экспрессного внелабораторного определения содержания РЗЭ в исследуемых объектах анализа. К ограничениям этих методов относятся относительно невысокие пределы определения и довольно низкая точность анализа, связанная с недостаточным спектральным разрешением. В связи с этим при анализе ЖМК автор предлагает способы оценки содержания РЗЭ

по соотношению Mn/Fe, а в рудах, богатых РЗЭ, способы анализа, основанные на построении многомерных регрессионных моделей. При решении задач диссертационной работы Тимуром Фаритовичем были получены следующие результаты:

- на основе термодинамического моделирования спектров лазерной плазмы проведена оптимизация ЛИЭС эксперимента и предложен способ полуколичественного определения отношения элементов-индикаторов (Mn/Fe) в ЖМК без использования образцов сравнения. Предлагаемый подход был апробирован при анализе ЖМК красного моря на различных ЛИЭС спектрометрах (лабораторном и портативном);

- предложен дизайн градуировочных смесей, основанный на заполнении латинских гиперкубов. С помощью статистических методов продемонстрированы преимущества разработанного дизайна по сравнению с предложенными в литературе планами эксперимента. Следует отметить, что данный дизайн может быть эффективно применен не только в рамках решаемых в работе задач, но и при анализе широкого круга объектов методами, в которых присутствует сильное наложение аналитических сигналов.

- разработан способ количественного определения РЗЭ в рудах методами ЛИЭС, РФА с полным внешним отражением и РФА с волновой дисперсией. Предлагаемый способ включает в себя создание набора градуировочных смесей с низкой попарной корреляцией элементов с помощью разработанного автором дизайна и построение многомерной модели методом проекций на латентные структуры (ПЛС). Эффективность способа была продемонстрирована на примере анализа ниобиевых и урановых руд.

Полученные результаты имеют элементы новизны и обладают практической значимостью. Положения, выносимые на защиту, обоснованы и подтверждаются полученным в ходе работы экспериментальным материалом. Использование при получении экспериментального материала

современного оборудования, корректное применение методов статистической и математической обработки данных, а также широкая апробация результатов исследования на конференциях и в рецензируемых журналах подтверждает высокую степень достоверности полученных результатов и выводов.

Диссертация имеет классическую структуру, состоит из введения; довольно подробного обзора литературы (глава1), который логично подводит к постановке задачи; экспериментальной части (глава2), в которой приводится описание используемых приборов, образцов и методов моделирования и обработки данных; трех глав с основным содержанием диссертации; заключения; выводов и списка используемой в работе литературы. Материал диссертации хорошо изложен и легко воспринимается.

Автореферат отражает содержание и положения диссертационной работы. Основные результаты в полной мере отражены в журналах, входящих в международные базы данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных МГУ для защиты диссертаций.

Вопросы и замечания к диссертационной работе:

1. В работе предложены подходы для определения содержания редкоземельных элементов в рудах и оценки их содержания в железомарганцевых конкрециях методами ЛИЭС и РФА. Однако не проведено сравнение метрологических характеристик, экспрессности и трудоемкости (с учетом необходимости приготовления большого числа градуировочных образцов для построения многомерных моделей) предлагаемых подходов с традиционно применяемыми для решения этих задач методами (АЭС/МС-ИСП и НАА).

2. На стр. 75 описывается процедура оптимизация частоты повторения импульсов лазера. Не вполне понятно, почему при существенном снижении энергии в импульсе с увеличением частоты соотношение сигнал/шум меняется слабо (например, на рис.7, при изменении частоты от 250Гц до 3000Гц энергия падает почти в 2 раза, а соотношение сигнал/шум при этом

практически не меняется). Каким образом энергия в импульсе влияет на результаты анализа? В связи с этим не ясен выбор оптимальной частоты (500 Гц), в то время как при 2000 Гц соотношение сигнал/шум выше.

4. В п. 3.3. (стр. 86) для большей наглядности эффективности различных способов анализа стоило бы добавить результаты определения отношения элементов-индикаторов (Mn, Fe) в железомарганцевых конкрециях с использованием РФА-ЭД без градуировочного графика (например, способом фундаментальных параметров).

5. Стр.92 «У “некачественных” планов (Рис. 20 (г), (е)) значение $h > 0.5$, например, когда содержание одного элемента значительно превосходит содержание другого.» О каких конкретно “некачественных” планах идет речь? Как сильно ухудшится точность и правильность определения редкоземельных элементов в рудах методами ЛИЭС и ЭД-РФА при использовании таких “некачественных” планов?

6. Вызывает некоторые сомнения процедура выбора переменных в ПЛС моделировании, описанная в п. 4.4.1 (стр. 98). Из текста складывается ощущение, что при построении модели использовался спектральный диапазон, включающий только одну аналитическую линию. Если это так, то не очень понятно, зачем вообще применялось многомерное моделирование, основное преимущество которого как раз и заключается в возможности использования большого числа спектральных линий для улучшения точности анализа и учета спектральных наложений. Возможно, использование слишком малого числа переменных привело только к незначительному снижению погрешности анализа при переходе от одномерной к многомерной регрессии (табл. 12, стр. 100). Кроме того, не вполне очевиден выбор числа скрытых переменных (в работе указаны как ЛС) с учетом числа возможных линий в выбранной спектральной области. Эти сомнения могла бы развеять валидация ПЛС-моделей с различными спектральными диапазонами и числом скрытых переменных, выбранных “традиционным” способом (по графикам RMSEC/RMSECV).

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает 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, определенным Положением о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Ахметжанов Тимур Фаритович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,

доцент кафедры аналитической химии

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»,

Институт химии

ПАНЧУК Виталий Владимирович

Контактные данные: тел.: _____, e-mail: _____

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация: 1.3.2 – «Приборы и методы экспериментальной физики»

Адрес места работы: 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., д. 26. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии. Тел.: _____; e-mail: _____

Подпись сотрудника Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии В.В. Панчука удостоверяю: