

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»

Редкоземельные элементы (РЗЭ) широко применяются при производстве высокотехнологического оборудования, которое всё больше используется в повседневной деятельности человека. Поэтому необходим поиск новых месторождений РЗЭ. Для поиска источников (месторождений) РЗЭ необходимы аналитические относительно экспрессные подходы для определения этих элементов в лабораторных условиях и особенно важно в полевых условиях. Это определило актуальность данной работы. Диссертационная работа Ахметжанова Тимура Фаритовича посвящена разработке новых подходов к прямому определению Ce, La, Nd, Pr и Sm в рудах и подходов к оценке содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в железомарганцевых конкрециях с использованием портативных спектрометров для рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС). В работе использовались 5 экспериментальных установок. Приведенный в диссертации достаточно полный обзор методов определения РЗЭ в твердых образцах показал, что в настоящее время для решения задач определения РЗЭ в полевых условиях имеющиеся методы анализа не достаточно. В то же время миниатюризация современного оборудования для ЛИЭС и РФА позволяет использовать эти аналитические методы непосредственно для сортировки проб в ходе геохимической разведки. К недостаткам портативных приборов зачастую относят относительно низкую чувствительность (предел определения) и правильность анализа. Имеющиеся аналитические характеристики

портативных приборов обусловлены, в частности, низким спектральным разрешением присущим как ЛИЭС- приборам, так и РФА- спектрометрам. Эти проблемы автор диссертации предлагает решить применительно к рудам с помощью построения многомерных регрессионных моделей, повышающих селективность методов. Для построения многомерных регрессионных моделей в работе предложен план эксперимента, основанный из использования набора 20 градуировочных образцов с низким попарным коэффициентом корреляции содержаний Ce, La, Nd, Pr, Sm (<0.03). Такой подход позволил построить регрессионные модели на основе метода проекции на латентные структуры (ПЛС) для определения содержания РЗЭ в рудах методами ЛИЭС и РФА и добиться улучшения правильности при определении Ce, La и Nd.

Очень интересен подход по оценки содержания РЗЭ в геологических породах по определению отношения элементов-индикаторов (в диапазоне значений отношения Mn/Fe 0.2–2.2). В работе представлена корреляция между содержанием некоторых РЗЭ и отношением основных элементов (Mn, Fe) в железомарганцевых конкрециях (ЖМК). Это позволило проводить оценку и отбор образцов в перспективных – ЖМК при проведении морских исследований по пояску перспективных месторождений РЗЭ в районе Карского моря. Для выполнения подобных работ автор рекомендовал использовать ЛИЭС систему с применением твердотельного лазера с диодной накачкой с воздушным охлаждением с высокой частотой повторения импульсов (до 4 кГц) для получения более представительных результатов и улучшения правильности.

При проведении прямого эмиссионного анализа твердых образцов автор диссертации уделил внимание выбору спектральных аналитических линий не подверженные в значимой степени эффекту самопоглощения излучения. Это было выполнено с помощью термодинамического моделирования эмиссионных спектров в диапазоне (400–510 нм) портативного спектрометра. Параметры плазмы, использованные в модели, были следующими —

$T=9300\text{K}$, $N_e=2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, длина оптического пути была установлена равной 0.1 мм, что соответствует раннему времени эволюции плазмы. При выборе аналитических линий в работе автор уделит значительное внимание выбору линий в наименьшей степени подверженных спектральным наложениям. Проблема выбора аналитических линий возникает при прямом определении РЗЭ в рудах в виду отсутствия линий свободных от спектральных наложений. Выбор линий включал несколько этапов: моделирование спектра образца с различными содержаниями определяемого элемента, нахождение линий РЗЭ слабо перекрывающихся с наиболее интенсивными линиями других элементов, выбор из этих линий наиболее интенсивных и не подверженных значительному самопоглощению. Далее для градуировочного набора образцов получали эмиссионные спектры. Особенностью определения различных элементов являлось использования различного времени накопления сигнала и выбор стробирования – времени после вспышки лазера, когда осуществляется регистрация сигнала. Так для линии Се II 462.81 нм которая перекрывается с линиями других элементов при длительности светового импульса 6 нс время задержки регистрации составляло 500 нс, время регистрации 1500 нс. Далее строились одномерные и многомерные градуировочные зависимости. По величине среднеквадратичное отклонения (СКО) сравнивали линейные одномерные и многомерные регрессионные модели. В работе показано, использование ПЛС регрессии приводят к снижению СКО градуировки.

Изложенные в работе подходы для анализа руд содержит в себе эксперименты, проведенные с тремя вариантами ЛИЭС систем, а также двумя вариантами РФА – с полным внешним отражением и с волновой дисперсией. Кроме того, апробацию подходов автор провел с использованием коммерчески-доступного ЛИЭС спектрометра, что позволяет применить разработанные автором подходы для анализа в поле. Поэтому можно сказать, что полученные результаты обладают научной новизной и практической значимостью. Положения, выносимые на защиту,

обоснованы материалами диссертационного исследования. Использование современного оборудования, корректное применение методов статистической обработки результатов эксперимента, а также апробация результатов исследования на научных конференциях вкупе с 6 публикациями в рецензируемых журналах (включая 4 статьи в профильных журналах Q1) позволяет утверждать о высокой достоверности полученных результатов и выводов диссертационного исследования.

Диссертация имеет классическую структуру, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов изложенных в 5 главах, заключения, выводов и списка литературы, состоящего из 285 наименований. Полный текст работы содержит из 150 страниц машинописного текста, 41 рисунок и 17 таблиц.

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.

По представленной работе имеются некоторые замечания и пожелания

1. Автору диссертации следовало бы указать величину отбираемой пробы из анализируемого образца. При анализе вещества важна представительность пробоотбора.
2. При лазерной абляции поверхности твердого тела в режиме модулированной добротности важным является состояние поверхности – «шероховатость» поверхности. Коррелирует ли «шероховатость» поверхности в стандартных образцах, используемых для построения градуировочных зависимостей с поверхностью анализируемых образцов.
3. В работе имеется раздел посвященный термодинамическому моделированию эмиссионных спектров. Моделирование проводится на основе 4 предположений. Два из них: наличие локального термодинамического равновесия и плазма не эволюционирует во

времени. Длительность лазерного импульса $n.10^{-9}$ секунды при этом происходит образование плазмы и дальнейший её разлет в пространстве. Возможно ли, применять для таких условий, уравнения описывающее термодинамическое равновесие плазмы?

4. При представлении данных в виде таблиц характеризующих содержание элементов в твердых образцах следовало бы приводить содержание элементов в одной размерности.

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 без сомнения заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент:

доктор технических наук, профессор,

главный научный сотрудник аналитического отдела Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена

Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им.

В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

ЗУЕВ Борис Константинович

21.08.2023

Контактные данные:

тел.: , e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

1.4.2. – «Аналитическая 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),
аналитический отдел