

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Гармая Андрея Владимировича «Количественный рентгенофлуоресцентный анализ многокомпонентных объектов при наличии неопределяемых элементов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 — аналитическая химия

Рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) широко используется во многих областях промышленности для определения элементного состава сырья и готовой продукции. Экспрессный, неразрушающий, он позволяет проводить одновременный качественный и количественный анализ для большого числа элементов в широком диапазоне концентраций. Однако влияние матричных эффектов на аналитический сигнал требует для достижения высокой точности анализа применения близких как по морфологии, так и по составу стандартных образцов. Точность определения способом фундаментальных параметров, позволяющим отказаться от образцов сравнения, зависит от гомогенности образца. Как то, так и другое не всегда возможно и накладывает ограничения на применимость метода. Также сложности возникают при значительных концентрациях элементов I, II, а иногда и III периодов, которые по тем или иным причинам невозможно определить.

В связи с этим диссертационная работа Гармая А.В., посвященная разработке способа применения РФА для определения состава образцов произвольной формы, содержащих значительное количество неопределяемых легких элементов, и для которых сложно или невозможно изготовить адекватные образцы сравнения, не требующего длительной трудоёмкой пробоподготовки и применимого как в классическом варианте, так и в варианте полного внешнего отражения, несомненно, востребована и актуальна, так как расширяет возможности применения метода.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех основных разделов (обзор литературы, теоретическая часть, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводов и списка цитируемой литературы (189 ссылок). Общий объем составляет 129 страниц, в том числе 34 рисунка и 21 таблица.

Во вводной части диссертации обосновывается важность и востребованность решаемой задачи, формулируется цель и задачи исследования, приводятся итоговые оценки его практической и научной значимости, формулируются выносимые на защиту положения.

В обзоре литературы автором рассмотрены вопросы особенностей количественного анализа методом РФА, в том числе обобщена информация о проблемах и существующих способах учета неопределяемых легких элементов при анализе, а также о вариантах

проведения РФА объектов произвольной морфологии. В обзоре также рассмотрен метод РФА с полным внешним отражением (РФА ПВО), использование которого позволяет снизить влияние матричного эффекта. Анализ литературы дает адекватное представление о современном состоянии дел по проблематике работы, рассмотрено значительное число публикаций, включая результаты исследований за последние годы. В выводах к литературному обзору обозначены проблемы, обуславливающие ограниченную применимость существующих подходов в количественном анализе и на основании этого сформулированы направления исследования.

В теоретической части автором изучена зависимость отношения интенсивностей характеристического излучения элементов от состава пробы в широком диапазоне концентраций. Предложено уравнение связи с использованием отношения интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного пробой характеристического излучения, учитывающее влияние детектируемых элементов. Изучена возможность использования полученных уравнений при проведении анализа методом РФА ПВО. Описаны алгоритмы проведения определения концентраций элементов как для классического РФА, так и для РФА ПВО с использованием предложенных автором уравнений.

В экспериментальной части представлены методики, оборудование и материалы, использованные при проведении работ. Для проверки адекватности предложенного способа РФА автор использовал большое число как различных стандартных образцов, так и реальных объектов. Для оценки правильности определения элементного состава последних применялись независимые методы анализа. Подробно описаны методики пробоподготовки образцов и измерения рентгеновских спектров, а также проведение расчетов.

В разделе Результаты и их обсуждение продемонстрирована проверка применимости разработанного автором подхода для анализа объектов различного состава и морфологии. На примере определения К, Са, Ti, Mn и Fe, а также элементов от Mg до S в железорудном сырье и Sn, Pb и элементов от Ti до Zn в сталях и бронзах показано, что предложенный подход позволяет проводить анализ в широких интервалах концентраций элементов и не уступает в точности другим способам РФА при определении состава металлических сплавов и железорудного сырья, но в отличие от них позволяет получать удовлетворительные результаты при отсутствии адекватных образцов сравнения. Показано, что способ обеспечивает хорошую точность при анализе объектов произвольной формы, например, мелкой и крупной стальной стружки, константановой проволоки. Способ также обеспечивает получение удовлетворительных результатов определения в отсутствие адекватных образцов сравнения при анализе таких объектов сложной невоспроизводимой формы, содержащих значительные количества неопределяемых элементов, как порошки смесей

оксидов металлов IV периода и карбонатов щелочных металлов. Для способа РФА ПВО возможности применимости разработанного подхода продемонстрированы на примере анализа хлоридно-гидрокарбонатных минеральных вод. Разработанный способ РФА ПВО позволяет проводить анализ в условиях матричных эффектов и отсутствия информации о массе пробы, в присутствии значительных количеств НЭ и при невозможности использовать способ внутреннего стандарта.

Также представлен способ моделирования рассеяния первичного излучения пробой методом Монте-Карло для случая измерения спектра рассеянного излучения спектрометром с волновой дисперсией, включая геометрические условия возбуждения и регистрации излучения.

Выводы диссертационной работы обоснованы, соответствуют сформулированной цели и поставленным задачам исследования.

Рассматриваемая диссертационная работа имеет несомненную практическую значимость, поскольку предложенный автором способ РФА может быть применен в различных областях. Преимуществом предлагаемого подхода является возможность использования небольшого числа стандартных образцов или «бесстандартного» анализа, что позволяет достичь большей экспрессности и снизить стоимость, а также дает возможность проведения анализа без сложной пробоподготовки, что актуально, например, в полевых условиях.

По диссертационной работе и автореферату имеются следующие замечания и вопросы.

1. Включение в теоретическую главу приближения (2.3) ((4) в автореферате) и связанных с ним выкладок и рассуждений, а также дальнейших сравнений с экспериментальными данными для зависимости соотношения интенсивностей РФ-излучения двух элементов от отношения их концентраций представляется лишним, тем более что автор в самом начале теоретической главы уже предсказывает его малоприемлемую погрешность.

2. Не все обозначения параметров в формулах, приведенных в диссертации и автореферате, совпадают, что несколько затрудняет их чтение. Например, a_0 , a_1 , l_0 в формулах (4) и (11) в автореферате и, соответственно, (2.3) и (2.13) в диссертации.

3. Приведенные в главе 4 на диаграмме на Рис.4.2 (Рис.2 в автореферате) значения средней относительной погрешности для титана всеми способами, включая предложенный автором способ, противоречат данным таблицы 4.3 (таблицы 2 в автореферате).

4. Вызывает некоторое сожаление, что автор для тестирования возможности определения элементов III периода методом РФА ПВО с использованием предложенного им способа выбрал минеральные воды, содержащие мало сульфатов. Это привело к отсутствию результатов

экспериментальной проверки предложенного способа для серы. Также возникает вопрос, почему в таблицах 4.13 и 4.14 (5 и 6 в автореферате) не приведены результаты по кальцию, концентрация которого заведомо выше концентрации калия, данные по которому присутствуют.

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку работы Гармая А.В. и не влияют на обоснованность сделанных автором выводов, а также на научную и практическую ценность данного исследования.

Основные положения и выводы диссертационной работы опубликованы в 17 работах, включая 4 статьи в реферируемых научных журналах (2 из которых также входят в библиографические базы Web of Science, Scopus), и 13 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Опубликованные материалы соответствуют содержанию диссертации. Автореферат корректно и информативно описывает проведенное исследование, его результаты и выводы. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.02 — аналитическая химия.

Диссертационная работа Гармая А.В. по актуальности темы, объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям пункта 2 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, несомненно, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 — аналитическая химия, химические науки.

Официальный оппонент

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), старший научный сотрудник лаборатории сорбционных методов, кандидат химических наук

Груздева Александра Николаевна

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19.

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

03 декабря 2018 г.



Подпись _____
уполномочен _____
Заведующий канцелярией ГЕОХИ РАН _____