

Отзыв официального оппонента на диссертацию  
Купцова Алексея Владимировича  
«Аналитические возможности определения благородных металлов методом  
сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии на двухструйном  
дуговом плазмотроне»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Диссертационная работа Алексея Владимировича посвящена оценке возможностей сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа на новом спектральном комплексе, включающем ДДП «Факел» и спектрометр «Гранд» (САЭС – ДДП), для определения содержания благородных металлов в порошковых пробах различного минерального состава. Тема работы является, несомненно, актуальной, т.к. применяемый метод позволяет оценить содержание указанных аналитов в твердых пробах без длительной и трудозатратной стадии переведения в раствор, отделения от матрицы и концентрирования, характерной для большинства используемых в настоящее время методов. Вместе с тем, внедрение нового спектрального комплекса в аналитическую практику требует всестороннего изучения, как инструментальных параметров и условий измерения, так и особенностей градуировки и матричного влияния на определение благородных металлов. Предложенный метод анализа не является повсеместно распространенным, поэтому полученные в диссертационной работе результаты представляют научный и практический интерес. В процессе работы диссертанту удалось решить поставленные задачи, а именно, - исследовать и оптимизировать условия возбуждения и регистрации спектров благородных металлов на новом спектральном комплексе, изучить влияние матрицы на определение аналитов, выбрать и обосновать использование единого градуировочного стандарта, оценить метрологические характеристики метода САЭС и проверить правильность полученных результатов независимыми методами. Главным результатом проведенных исследований является оценка аналитических возможностей определения благородных металлов с использованием САЭС – ДДП и внедрение новой экспрессной методики анализа благородных металлов в работу аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Диссертационная работа Купцова А.В. состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 253 источника. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 18 рисунков, 29 таблиц.

В главе 1 (**литературный обзор**) приводится информация о распространении благородных металлов в земной коре, рассмотрены методы их определения в горных породах, рудах, промышленных объектах и вторичном сырье. По мнению оппонента, в литературном обзоре много внимания уделено методикам разложения твердых проб, не

имеющим прямого отношения к разрабатываемой теме исследования, а нужных лишь для общего представления о сложности аналитической задачи – определения благородных металлов в различных минеральных фазах. Например, ссылки с 22 по 70 относятся к методикам определения благородных металлов с применением пробирной плавки на NiS и Pb. Некоторые ссылки отнесены не правильно, например, ссылки 79-81 (стр. 47) относятся к химической подготовке образцов, а не к применению ДПП-50, как указано в тексте.

Пункт 1.3.7. литературного обзора **Стандартные образцы** не подтвержден фактическим материалом, а в таблице 2 **Список стандартных образцов, используемых в работе** (стр.64) приведены аттестованные значения концентраций благородных металлов без ссылок на источники, при этом для некоторых стандартных образцов аттестованные значения концентраций на самом деле отсутствуют, например, для платины и палладия в СЧС-1 и СЛг-1.

При описании САЭС с разными источниками ионизации, в частности, с ДДП, в литературном обзоре основное внимание уделено влиянию операционных параметров и условий измерения, т.е. технической стороне проблемы, недостаточно информации об особенностях и ограничениях самого метода, о влиянии размеров частиц на аналитический сигнал, применяемых градуировках, матричном влиянии на определение благородных металлов. Не хватает наглядного материала в виде спектров, как в литературном обзоре, так и в экспериментальной части.

В главе 2 **Экспериментальная часть** приведены результаты оптимизации условий возбуждения и регистрации спектров, изучено влияние плазмообразующего и транспортирующего газа, угла между струями плазмы, силы тока на аналитический сигнал с целью получения оптимальных значений. Выбрана оптимальная скорость поступления пробы в плазму, оценена величина нулевого порога, построены градуировочные зависимости и выбраны алгоритмы обработки спектров. На основе анализа набора стандартных образцов изучено матричное влияние на результаты и оценены метрологические характеристики методик ДДП-САЭС.

В качестве замечаний к главе 2 отмечу, что в пункте **2.4. Метрологические показатели метода ДДП-САЭС**, а также во всех таблицах с результатами анализов нет информации о параллельных опытах и количестве измерений, необходимых для расчета доверительного интервала среднего значения концентраций и оценки метрологических характеристик методики. Приведенные метрологические характеристики относятся именно к методике, применяемой в данной работе, а не к методу ДДП-САЭС, как заявлено в диссертации и реферате.

Вызывает вопрос оценка нулевого порога с помощью гранита СГ-3, содержание Ag в котором составляет 0,06 г/т, при этом значение нулевого порога ниже, чем для графитового порошка и кварцита, в которых Ag отсутствует. Гранит СГ-3 также используют для градуировочных стандартов при определении серебра и для разбавления некоторых образцов с целью снижения матричного влияния. В связи с этим вызывает сомнение заявленный предел обнаружения по серебру и уровень концентрации Ag - 0,016 ±0,001 г/т, определенный в образце РВЗ-8:СГ-3 1:99.

При выборе режима обработки спектров в таблице 14 приведены данные по палладию, различающиеся на 3 порядка для образца СЛг-1: от 0,0014 до 1,9 г/т. По видимому, здесь причина не в разном режиме обработки спектров, а в том, что уровень концентраций находится ниже предела обнаружения.

Для образца СЛг-1 отмечены неудовлетворительные результаты определения золота (табл. 12) без объяснения причин.

На стр. 92 и 94 описание в тексте не соответствует графикам, приведенным на рис. 14 и 17, например, в тексте написано, «влияние Со появлялось при содержании от 0,5 мас. %», а на рис.17 наблюдается увеличение концентрации от 0,3 мас. %, а данные для концентраций > 0,5 мас. % вообще отсутствуют.

**В главе 3 Применение метода ДДП-САЭС для определения БМ в объектах различной природы** приведены результаты определения благородных металлов в пробах из гидротермальных источников, в горных породах Канады и Австрии, в образцах из месторождения Зун-Холба и отходах металлообрабатывающей промышленности.

Во всех таблицах, как и в **главе 2**, отсутствует информация о количестве опытов или параллельных измерений, а также ссылок на то, кто и по каким методикам получал результаты независимыми методами – ИСП-МС, ААС, ДДП-АЭС. В таблице 24 диссертации и таблице 8 реферата допущены ошибки в приведенных результатах. В связи с этим очень трудно оценить достоверность некоторых результатов, полученных диссертантом для реальных образцов.

**В Заключении** указывается, что «анализ аттестованных стандартных образцов различного состава показал высокую точность результатов». По мнению оппонента, анализ с систематической погрешностью до 50 % и случайной погрешностью до 40 % вряд ли можно считать высоко точным, скорее это экспрессный метод предварительной оценки содержаний благородных металлов в различных образцах.

**Выводы** отражают результаты выполненной работы, но сформулированы в основном как констатация факта, что выполнено, сделано, определено. Вывод 5 содержит информацию о методе, которая была заявлена как исходная посылка: «не требует

переведения проб в раствор, разделения и концентрирования и т.д.», это не является выводом, полученным на основе результатов исследования.

Автореферат и опубликованные работы Купцова А.В. отражают содержание его диссертации. К сожалению, в реферате также допущены неточности при описании рисунков, опечатки, ошибки в таблицах, один из пунктов научной новизны, приведенный в реферате, отсутствует в диссертации.

Отмеченные недостатки диссертационной работы относятся в основном к изложению материала, к представлению большого количества экспериментальных данных, полученных соискателем в процессе работы.

В целом, диссертационная работа Купцова А.В., посвященная оценке возможностей нового оборудования и его внедрения в аналитическую практику для определения благородных металлов, по актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Учитывая важность результатов проведенных исследований, востребованность экспрессных методик определения благородных металлов в разнообразных объектах, считаю, что диссертационная работа Купцова Алексея Владимировича отвечает критериям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 №842, а её автор достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Кандидат химических наук,  
Старший научный сотрудник  
лаборатории изотопно-геохимических методов,  
ФГБУН «Института геологии и минералогии  
имени В.С. Соболева (г. Новосибирск)  
3 декабря 2018  
630090, г. Новосибирск,  
Проспект Академика Коптюга, 3  
Тел. +7(383) 3304607, [inikol@igm.nsc.ru](mailto:inikol@igm.nsc.ru)

Подпись Николаевой И.В. заверяю  
Ученый секретарь ФГБУН «Института геологии  
и минералогии имени В.С. Соболева (г. Новосибирск)  
к.г.-м.н.



Николаева И. В.

Самданов Д.А.