

"УТВЕРЖДАЮ"
Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Купцова Алексея Владимировича
"Аналитические возможности метода сцинтилляционной атомно-эмиссионной
спектрометрии на двухструйном дуговом плазмотроне при определении
благородных металлов", представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Актуальность темы. Определение благородных металлов (БМ), в частности золота, серебра платины и палладия, в природных геологических и технологических объектах необходимо на уровне и ниже их кларковых содержаний (10^{-6} - 10^{-8} мас. %) и востребовано при поиске новых и переоценке известных благороднометалльных месторождений, изучении процессов переработки руд и вторичного сырья. Эффективное применение для этого современных инструментальных методов (атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия, масс-спектрометрия, рентгенофлуоресцентный анализ и др.) существенно ограничено, так как предусматривает предварительную химическую подготовку вследствие большого разнообразия макросоставов объектов анализа, низких содержаний и неоднородности распределения БМ в исследуемых материалах. Поэтому особый интерес представляют аналитические методы, позволяющие проводить определение БМ непосредственно из твердых дисперсных образцов с использованием различных источников возбуждения атомов. В работе А.В. Купцова получил развитие один из вариантов такого метода – сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия (САЭС) с дуговым двухструйным плазмотроном (ДДП). ДДП характеризуется как мощный, стабильный, высокотемпературный источник возбуждения атомов с относительно низким влиянием матрицы на аналитические сигналы БМ. Поэтому изучение аналитических возможностей нового спектрального комплекса, включающего ДДП "Факел" и светосильный спектрометр "Гранд" (ВМК-Оптоэлектроника, Новосибирск), в целях улучшения пределов обнаружения золота, серебра, платины и палладия в порошковых пробах различного минерального состава, несомненно, является актуальным направлением развития метода ДДП-САЭС и его практического применения.

Диссертация работа Купцова А.В. из введения, 3 глав, заключения, выводов и списка литературы (253 ссылки). Работа изложена на 137 страницах, включая 18 рисунков и 29 таблиц. Автореферат отражает содержание диссертации.

Научную новизну диссертационной работы определяют следующие результаты исследования, полученные соискателем:

Предложен способ выполнения сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа объектов различной природы с использованием спектрального комплекса, состоящего из ДДП «Факел» и спектрометра «Гранд» с высокоскоростным анализатором эмиссионных спектров МАЭС и проведена оценка аналитических характеристик метода (правильность, случайная погрешность, пределы обнаружения).

– Изучено влияние компонентов матрицы на результаты определения Ag, Au, Pd и Pt. Показано, что применение ДДП позволяет снизить влияние матрицы и минеральной формы элементов и добиться пределов обнаружения на уровне 10^{-3} - 10^{-2} г/т.

– Разработана и экспериментально обоснована методика сцинтилляционного анализа порошковых проб с применением ДДП: предложены способы выделения полезного аналитического сигнала БМ и учета фона для измерения интенсивности импульсов частиц БМ.

– Предложен способ градуировки с использованием единого образца сравнения на основе графитового порошка и щелочного гранита при построении градуировочных графиков для сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа.

– Разработана методика ДДП-САЭС одновременного определения Au, Ag, Pd и Pt в горных породах, рудах, сорбентах и промышленных отходах с пределами обнаружения Au 0,001 г/т; Ag 0,007 г/т; Pd 0,003 г/т и Pt 0,004 г/т, что ниже кларковых содержаний элементов в земной коре.

Достоверность полученных результатов, выводов и практических рекомендаций обеспечена достаточным объемом проведенных исследований с использованием современного высокоинформативного компьютеризированного аналитического оборудования, включая высокоточные многоканальные анализаторы эмиссионных спектров МАЭС и ПО "Атом"; применением сертифицированных стандартных образцов состава и сопоставление полученных результатов с данными независимых методов анализа.

Научные положения и сформулированные выводы логично вытекают из фактического материала и соответствуют целям диссертационной работы. Практические рекомендации и заключения базируются на полученных результатах.

Результаты исследований Купцова А.В. апробированы на пяти международных, всероссийских и региональных конференциях, отражены в 9 публикациях, в том числе четыре статьи опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Значимость полученных результатов для науки и практики.

Значимость диссертационного исследования Купцова А.В. определяется тем, что автором выполнена оценка аналитических возможностей метода САЭС (вариант нового спектрального комплекса, включающего ДДП "Факел" и спектрометр "Гранд" с

высококочувствительными фотодиодными линейками). Показано их существенное расширение за счет оптимизации условий получения, регистрации с временным разрешением 3 мс и выбора способов компьютерной обработки спектров Au, Ag, Pt и Pd. Предложенная методика ДДП-САЭС анализа, использующая единый образец сравнения для градуировки, применена для определения Au, Ag, Pd и Pt в диапазоне концентраций от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10$ г/т в порошках крупностью менее 100 мкм горных пород, перемолотых печатных плат, сорбентов и отходов металлообрабатывающей промышленности.

Рекомендации по использованию результатов и выводов

Основные результаты диссертационного исследования и сформулированные на его основе практические рекомендации по определению содержаний Au, Ag, Pd и Pt по методике ДДП-САЭС могут быть использованы в практике исследовательских и производственных лабораторий для анализа порошков горных пород, перемолотых печатных плат, сорбентов и отходов металлообрабатывающей промышленности.

Теоретические положения по выбору компромиссно-оптимальных условий получения и обработки спектральной информации при проведении математического планирования эксперимента целесообразно использовать в материалах лекций, практических занятий и семинаров при обучении студентов и аспирантов методам атомно-эмиссионной спектроскопии и на курсах повышения квалификации учреждений высшего образования соответствующего профиля, таких как Новосибирский государственный университет, Новосибирский государственный технический университет, Санкт-Петербургский государственный университет, ФГАОУ ВО Национальный исследовательский томский политехнический университет, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина и др.

Некоторые замечания и вопросы по работе и ее оформлению.

1. В списке литературы к главе 1 при описании способов химической пробоподготовки преобладают ссылки на работы иностранных авторов, опубликованные в 1980-2003 годах. Советские и российские аналитики тоже развивали это направление. Свидетельством является фундаментальная обзорная монография "Аналитическая химия металлов платиновой группы" под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал и В.М. Иванова (2003 г.), которая не упоминается автором. Обойдены вниманием, ставшие классическими статьи В.Г. Торгова с соавторами (сотрудники ИНХ СО РАН) по групповому концентрированию и одновременному определению БМ и золота методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (2009 г). Недостаточно освещены теоретические основы сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии, разработанные под руководством Я.Д. Райхбаума иркутскими спектроскопистами, поэтому автор соглашается, что сцинтилляционная вспышка может длиться 100 мс и приравняться к эффекту фракционного испарения (С. 42, 60).
2. В таблице 2 (С. 64 и 65), вероятно, из предположения, что макросостав не влияет на результаты анализа, приведены только названия используемых в экспериментах образцов и содержания в них Au, Ag, Pt и Pd без указания макросостава; далее – образцы

СГ-3, Кв-1 и Кв-2 (хотя в табл.11 появляется образец Кв-3) без указания макроэлементов и уровня содержаний присутствующих в них Au, Pt и Pd.

3. Какие принципы использовали при составлении выборок СО с целью выбора наилучшего алгоритма обработки аналитических сигналов в сцинтилляционных спектрах и как оценивали "близость полученного результата и аттестованного значения БМ в СО"?
4. Связь массы частиц БМ и их размера с интенсивностью аналитического сигнала рассматривается только в автореферате (С. 18), реально зарегистрированные интенсивности всплеск от частиц известного размера не приводятся.
5. Автор указывает на необходимость измельчения проб до крупности не более 100 мкм, но не приводит данные о способах измерения размеров частиц.
6. Не приведены экспериментальные доказательства того, что градуировочные графики могут быть аппроксимированы в область содержаний на порядок содержания меньше, чем минимальная концентрация определяемого металла в градуировочном образце (диссертация, С. 85 рис. 13; С. 98 табл. 21).
7. В разделах "Научная новизна" и "Практическая значимость работы" указано, что "разработана методика ДДП-САЭС" определения валовых содержаний Au, Ag, Pt и Pd. Однако ни в диссертации, ни в автореферате обязательные операционные условия для выполнения анализа не приведены, от подержания которых зависит заявленная точность полученных количественных химических результатов. Она оценена в 30-50 отн. % (С. 98 табл. 21), однако такие результаты являются полуколичественными согласно ОСТ 41-012-2004 МПРиЭ.
8. В тексте диссертационной работы встречается достаточно много неудачных выражений, например: "БЛПП-369М1 имеет рабочий спектральный диапазон от 190 до 350 нм" (С. 56), хотя это характеристика не линейки а спектрометра, "высота навески пробы" (С.59), "образцы ... проб устанавливали на о. Итуруп вблизи вулкана..." (С. 99) и др.

Заключение

Несмотря на замечания и вопросы, диссертационная работа Купцова А.В. "Аналитические возможности метода сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии на двухструйном дуговом плазматроне при определении благородных металлов", представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, логически обоснована, выполнена на современном экспериментальном уровне, является самостоятельным законченным научно-квалификационным исследованием по актуальной теме, обладает требуемыми для кандидатской работы квалификационными признаками, результаты которой вносят вклад в развитие инструментальных методов аналитической химии.

В исследовании Купцова А.В. решена современная задача оценки аналитических возможностей сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа на новом спектральном комплексе, включающем ДДП «Факел» и спектрометр «Гранд» с высокоскоростными

фотодиодными линейками для определения валового содержания золота, серебра, платины и палладия в порошковых пробах различного минерального состава.

По актуальности, научной новизне, практической значимости, объему выполненных экспериментальных исследований, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов диссертационная работа Купцова А.В. соответствует требованиям п.9 "Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г, а её автор – Купцов Алексей Владимирович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании Учёного совета ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН) 30 ноября 2018 г. (Протокол № 10 от 30.11.2018 г.).

Васильева Ирина Евгеньевна
доктор технических наук
(Химические науки, специальность 02.00.02 – аналитическая химия),
главный научный сотрудник
группы атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов
ФГУП Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)

30 ноября 2018 г.

664033, г. Иркутск, ул.
тел. (3952) 42 58 37, 8



Васильева И. Е.
Ирина Евгеньевна
Аспиранткой
Н