

ОТЗЫВ

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

Работа А.В. Купцова посвящена развитию инструментальных методов аналитической химии, цель которого поиск оптимальных условий анализа сложных объектов без их разложения/растворения и оценка аналитических возможностей нового спектрального комплекса на основе сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрометра и двухструйного дугового плазматрона в качестве источника возбуждения.

Актуальность темы

Развитие промышленности и внедрение новых технологий в химической и нефтехимической промышленности, в электронике, в медицине, при производстве автомобильных катализаторов требует применения элементов платиновой группы (ЭПГ) и благородных металлов (БМ). Эти элементы содержатся в земной коре в очень низких концентрациях. Кларковое содержания этих элементов составляет $10^{-6} - 10^{-7}$ масс%, в продуктах дифференциации пород до долей и единиц мкг/г. Это обстоятельство требует развития современных аналитических методов определения низких концентраций элементов платиновой группы и благородных металлов в породах, содержащих эти элементы. Актуальность развития этих методов важна при поиске новых месторождений на территории Российской Федерации. Кроме этого, методы анализа ЭПГ и благородных металлов также актуальны при разработке технологий переработки первичных руд, извлекаемых из месторождений и при дальнейшем использовании ЭПГ в промышленности. Следует отметить, что широко распространенные методы анализа твердых образцов (руд), основанные на использовании атомно-эмиссионных методов анализа, как

правило, требуют перевода твердых проб в раствор, то есть возникает дополнительная стадия пробоподготовки, которая может приводить к искажениям (систематическим погрешностям) окончательных результатов определения концентрации при анализе исходных твердых образцов. Поэтому, без сомнения, актуальным является поиск подходов анализа твердых веществ с использованием атомно-эмиссионных методов без их предварительного разложения. Метод сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии позволяет это осуществить. Однако работ в этом направлении не так много, поскольку источников атомизации и возбуждения, позволяющих реализовать этот метод не так много (дуга, двухструйный плазматрон). Поэтому, без сомнения актуальным является исследование, позволяющее получить аналитические характеристики сцинтилляционного метода с использованием двухструйного плазматрона (ДДП-САЭС) для анализа порошковых материалов (руд) на содержание в них ЭПГ и благородных металлов.

Цель, задачи и структура диссертационной работы. Название диссертационной работы отвечает ее фактическому содержанию. Цель исследования хорошо обоснована и четко сформулирована и не вызывает возражений. Для достижения поставленной цели верно определены задачи, которые необходимо решать.

Диссертация построена по традиционной схеме. Литературный обзор в первой главе очень информативен. Он включает: краткие сведения о минералах содержащих ЭПГ и благородные металлы, и методы определения этих элементов. Особое внимание в обзоре уделено сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии и использованию для сцинтилляционного анализа двухструйного плазматрона. Основной вывод из литературного обзора следующий: поскольку серийное производство ДДП отсутствует, каждый плазматрон имеет уникальные характеристики и различное влияние операционных параметров (угол между струями плазмы, расходы газов, сила тока, расстояние между электродами) на величину

интенсивности аналитических линий и распределение интенсивности по оси факела. Применение ДДП для анализа конкретных объектов требует проведения процедуры оптимизации условий в зависимости от поставленных задач. В данной работе выполнена оптимизация для двухструйного дугового плазматрона «Факел» новой конструкции и спектрометра «Гранд» производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Для обработки спектров использовали программу «Атом».

Вторая глава посвящена экспериментальным исследованиям по оптимизации экспериментальной установки. В первом разделе главы описана экспериментальная установка на основе двухструйного дугового плазматрона «Факел». Представлен список стандартных образцов, используемых в работе. Оптимизация условий возбуждения и регистрации спектра осуществлялась по следующим параметрам: расход плазмообразующего газа, расход транспортируемого газа, влияние угла между струями плазмы, влияние силы тока. В результате этих исследований получен большой экспериментальный массив данных. Этот массив явился основой для проведения многофакторного математического планирования эксперимента (ММПЭ). Исходя из результатов многофакторного планирования, были выбраны оптимально-компромиссные условия для определения Au, Ag, Pd и Pt. В сцинтилляционном методе важна величина сигнала, который следует регистрировать. В работе определена величина нулевого порога, выше которого сигнал считается достоверным. Традиционной проблемой для сцинтилляционных методов анализа является построение градуировочных зависимостей. В работе предложен алгоритм получения градуировочных графиков и обработки сцинтилляционных спектров. Изучен также очень важный аспект в атомно-эмиссионной спектроскопии влияния матричных компонентов на результаты анализа. Выполненный комплекс исследований позволил получить метрологические характеристики метода ДДП-САЭС. Проведено сравнение нижних границ определяемых концентраций методов ДДП-САЭС, ДДП-АЭС и ДДП-САЭС, из которого следует, что ДДП-САЭС, обладает лучшими аналитическими характеристиками и позволяет определять Au, Ag, Pd и Pt на уровне кларковых содержаний.

Третья глава посвящена применению метода ДДП-САЭС для определения БМ и ЭПГ в объектах различной природы. Представлены результаты определения БМ и ЭПГ в сорбентах на основе цеолитов инфильтрованных растворами гидротермальных источников. Проведены исследования по определению элементов в различных горных породах. Выполнено также определение Au и Pd в печатных платах. Полученные результаты сравнивались с другими методами анализа горных пород. В целом, можно отметить высокую сходимость результатов определения как Au, так и Pd методом ДДП-САЭС с результатами независимого метода ДЗА-ЭТА-ААС.

Работа А.С. Купцова изложена на 137 страницах, написана хорошим научным стилем и легко читается. Текст практически не содержит опечаток, а также стилистических или терминологических погрешностей. Приведено 18 рисунков и 29 таблиц, причем таблицы и рисунки информативны и аккуратно оформлены. В целом диссертационная работа оставляет весьма приятное впечатление. Содержание автореферата соответствует содержанию рецензируемой диссертации, за исключением несоответствия пунктов выводов.

Оценка новизны и достоверности

Результаты, полученные автором, являются новыми научными знаниями в области аналитической химии. Достоверность полученных результатов работы подтверждаются сопоставлением с другими методами анализа одних и тех же образцов. Работа выполнена на современной аналитической аппаратуре. Имеется значительная теоретическая часть, включающая использование многофакторного математического планирования эксперимента, позволившая оптимизировать работу установки.

Работа, безусловно, пионерская, имеет большой практический выход, содержит интересные методические приемы, предложенные и решенные автором. Главным достижением работы является создание аналитического метода определения ЭПГ и БМ в твердых пробах без предварительного разложения с использованием химических реагентов т. е. в целом – без сложной длительной пробоподготовки твердых проб.

Также хотелось бы отметить:

1. Способ полной подачи мелкодисперсных образцов в плазматрон путем помещения на дно стаканчика слоя графитового порошка (стр.56).
2. Применен современный подход многофакторного математического планирования эксперимента, значительно упрощающего выбор условий работы плазматрона.
3. Методику построения градуировочных зависимостей. Это очень важная процедура в атомно - эмиссионной спектроскопии.
4. Широкое практическое применения установки для анализа различных твердых объектов.

Однако, при прочтении работы возникли некоторые вопросы, замечания и пожелания:

1. В работе нигде не приводятся данные по температурным полям, возникающим в плазме двухструйного плазматрона. Температура источника атомизации и возбуждения является существенной характеристикой, определяющей возможность регистрации элементов в пробе аналита.
2. Имеется ли изменение температуры плазмы при построении градуировочных зависимостей и при анализе объектов различной природы?
3. На мой взгляд, литературный обзор несколько расширен за счет излишнего изложения химических методов пробоподготовки.
4. Следовало бы добавить в раздел «Разделение с использованием сорбентов» материал о природных цеолитах, которые реально применены в работе для концентрирования и выделения благородных металлов (БМ) из гидротермальных источников.
5. На стр. 8 диссертации в предложении «Применение плазматрона.... и повысить пределы обнаружения» - следовало бы написать «понижить».

6. Не совпадает количество пунктов в выводах в автореферате и в диссертации. В автореферате 6 пунктов, а в диссертации 5 пунктов. Хотя по смыслу текст совпадает полностью. Ошибка (описка) такого рода могут испортить впечатление даже от самой талантливой и оригинальной работы.

В целом содержание работы соответствует научной специальности 02.00.02 — аналитическая химия (химические науки) и паспорту специальности.

Считаю, что диссертационная работа Купцова А. В. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для развития соответствующей отрасли знаний (аналитической химии). Диссертация полностью соответствует критериям, изложенным в пункте 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением № 842 правительства РФ от 24 сентября 2013 г., с учетом последующих официальных дополнений и изменений. Автор диссертации – Алексей Владимирович Купцов – является высококвалифицированным специалистом, сложившимся исследователем-аналитиком. По результатам защиты диссертации должна быть присуждена ученая степень кандидата химических наук по специальности 02.00.02.

Доктор технических наук (научная специальность 02.00.02 – аналитическая химия), профессор

27 ноября 2018 г.

/ Зув Б.К./



И.О. Заведующего лабораторией ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского» РАН (г. Москва) 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина.19, ГЕОХИ РАН
тел. 89161075393., e-mail: zubor127@yandex.ru

Я, Зув Б.К., даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку