

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Черниковой И.И.
на тему «Разработка способов микроволновой пробоподготовки в анализе
ферросплавов, шлакообразующих смесей и рудных материалов методом атомно-
эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой», представленную
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 – «аналитическая химия»

Диссертация Черниковой И.И. относится к редкому типу диссертаций, в которых ставятся и решаются не «вообще» проблемы аналитической химии, а вполне конкретные задачи, стоящие перед реальными заказчиками и потребителями таких исследований – производителями современных высокотехнологичных материалов. В частности, производство сталей и сплавов высокого качества критически зависит от методов аналитического контроля на всех этапах производства, как конечных продуктов, так и вспомогательных материалов. Известно, что стоимость конечного продукта современных металлургических производств определяется степенью их чистоты и соответствия состава техническим условиям на соответствующие марки. В современных условиях для сертификации конечного продукта требуется жесткое выполнение всех этапов аналитического контроля утвержденными и регламентированными методами от отбора представительного объема пробы до конечного анализа. Бурное развитие инструментальных методов аналитического контроля с одной стороны, позволяет более полно и надежно характеризовать продукты металлургического производства, а с другой стороны, требует постоянного совершенствования методик аналитического контроля широкого круга материалов. В этой ситуации актуальность диссертационной работы И.И. Черниковой не вызывает сомнения.

Диссертация состоит из Введения, шести Глав, Списка цитированной литературы, Заключения и Приложения. Текст разбит на три раздела: I Обзор литературы (Главы 1, 2), II Экспериментальная часть (Глава 3), III Результаты и обсуждения (Главы 4-6).

В первом разделе даны общие характеристики ферросплавов и имеющиеся в настоящее время методики их анализа. Перечислены основные стандартные методы анализа - титриметрия, гравиметрия и фотометрия. Приведены таблицы с указанием 12-и

нормируемых элементов и рекомендованных ГОСТ-ом методик их определения. Более подробно обсуждены методы рентгено-флуоресцентной спектрометрии (РФС) и атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Обсуждаются достоинства и недостатки методов РФС и ААС. В этой же главе приведен обзор различных вариантов разложения твердых образцов в микроволновом поле. Приведены примеры определения ряда аналитов после МВ вскрытия некоторых сплавов с последующим анализом результирующих растворов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Обзор не ставит целью обсуждение всего массива работ по использованию МВ-ИСП-АЭС для анализа металлов и сплавов, а ограничен кругом конкретных проблем анализа ферросплавов и шлакообразующих смесей (ШОС). К недостаткам текста диссертации в этой части можно отнести недостаточно критический анализ опубликованных данных, фактически просто перечисляются работы в этом направлении. В тексте на стр. 29 нелогично выглядит первая фраза последнего абзаца. После обзора опубликованных работ по определению ряда целевых аналитов методом ИСП-АЭС с предварительной пробоподготовкой твердой матрицы в первой фразе абзаца утверждается, что «... при анализе ряда вспомогательных материалов ... до сих пор используют одноэлементные методы». Этот вывод не вяжется с предыдущим текстом. Как и в Главе 1, в Главе 2 не хватает перечисления конкретных проблем анализа ШОС. Утверждение «... с целью расширения перечня определяемых компонентов...» выглядит легковесно. Цель исследований в диссертационной работе должна формулироваться более конкретно. После 35-40 лет развития методов элементного анализа с использованием индуктивно связанной плазмы и сочетания МВ разложения с последующим ИСП-АЭС определением утверждение об эффективности и перспективности ИСП-АЭС не может претендовать на результат анализа литературных данных.

Во втором разделе приведены основные характеристики исследуемых ферросплавов и ШОС и характеристики оборудования, которое используется в работе. В разделе достаточно полно описан весь инструментарий, включая вспомогательное оборудование, и приведены таблицы марок ферросплавов и нормируемые содержания аналитов и перечень использованных реактивов. Приведен полный список стандартных образцов состава (СОС), использованных в диссертационной работе для определения целевых аналитов.

Основные результаты работы приведены в третьем разделе. В Главе 4 описаны исследования, направленные на оптимизацию состава смесей, использованных для

разложения ферросплавов, ШОС и марганцесодержащих материалов (МнМ). Определены оптимальные температурные режимы разложения. Оригинальность исследований в этом разделе оценит специалист в этой области д.х.н. И.В. Кубракова.

Результаты исследований, приведших к созданию новых методик определения целевых аналитов в конкретных ферросплавах, ШОС и МнМ изложены в Главах 5 и 6. Следует отметить, что, несмотря на громадный объём исследований и публикаций по использованию ИСП-АЭС как многоэлементного метода определения широкого круга элементов в самых разнообразных образцах, каждый конкретный тип твёрдых образцов требует разработки специфической методики анализа. Весь накопленный в мировой литературе объём знаний просто помогает целенаправленно оптимизировать способ определения конкретного набора аналитов в конкретных матрицах. Образно выражаясь, известны алгоритмы «делай раз, делай два, делай три», но все эти этапы надо таки делать. Это и сделано диссертантом. Выбраны характеристические линии целевых аналитов, максимально свободные от спектральных наложений линий основных компонентов. Важным результатом диссертанта в этой части является определение оптимальных характеристических линий элементов для каждого сплава. Эти результаты иллюстрируют отмеченную выше особенность метода ИСП-АЭС, для которого выбор оптимальных условий анализа зависит от общего состава матрицы. Диссертантом определены также оптимальные режимы работы ИСП-АЭС спектрометра – подаваемая мощность и скорость потока транспортирующего пробу, которые обеспечивают минимальный уровень неспектральных помех. Все оптимизации проведены вполне профессионально и демонстрируют хорошее знание диссертантом специфики работы ИСП-АЭС спектрометра. По тексту Главы 5 можно сделать замечание к выводам из результатов, приведенных в Таблице 7. Следовало более подробно обосновать сделанный диссертантом выбор режима, поскольку параметр отношения интенсивностей ионной и атомной линий больше 10 реализуется и для других комбинаций мощность/скорость потока. По всей вероятности, диссертантом учитывались и другие аргументы, оставшиеся за скобками.

В этой же главе описаны эксперименты по определению метрологических характеристик метода ИСП-АЭС анализа ферросплавов. Определены границы линейных диапазонов определения целевых аналитов во всех исследованных ферросплавах, применен метод многомерного анализа для повышения воспроизводимости результатов. Продемонстрирована эффективность хорошо зарекомендовавшего себя метода внутреннего стандарта для снижения неспектральных помех. Проведена оптимизация

степени разбавления проб после вскрытия при определении макрокомпонентов сплавов и нормируемых аналитов. По этой части работы можно высказать два замечания. Во-первых, результаты оптимизации было бы более наглядно представить в виде таблиц с понятными метрологическими характеристиками типа ПО, сходимость, дисперсия, а не в виде коэффициентов корреляции, поскольку отличие коэффициентов 0.999 и 0.993 мало что говорит аналитику. Во-вторых, вывод из экспериментов о необходимости большего разбавления раствора при определении примеси по сравнению с определением элементов основы выглядит весьма наивным ввиду своей очевидности.

В конце главы описаны эксперименты по проверке правильности разработанной комбинированной методики МВР-ИСП-АЭС. Анализ СОС по разработанным методикам дал вполне хорошее совпадение результатов определения с паспортными данными.

Результаты проведенных И.И. Черниковой исследований, на которых в подавляющем большинстве случаев останавливаются диссертанты, послужили основой для разработки конкретных методик анализа большого набора ферросплавов, ШОС и МнМ. Тексты методик собраны в последней шестой главе диссертации. В этой же главе приведены результаты сравнения разработанных автором методик МВ-ИСП-АЭС с используемыми в настоящее время ГОСТ-ированными методиками анализа тех же материалов. Результаты таких сравнительных анализов сведены в подробные таблицы, в которых приведены результаты определения регламентированного набора элементов по вновь разработанным и стандартным методикам, а также результаты статистического анализа значимости расхождений результатов двух методик. Показано, что отсутствуют статистически значимые расхождения в результатах определения между двумя методиками.

Подводя итог, следует сказать, что диссертационная работа И.И. Черниковой производит очень хорошее впечатление. Повторюсь, она относится к тому редкому типу диссертаций, в которых во главу угла ставится решение насущной практической задачи аналитической спектроскопии в интересах конкретных производителей современных высокотехнологичных материалов. И.И. Черникова продемонстрировала хорошее знание и метода микроволнового вскрытия твердой матрицы и метода ИСП-АЭС определения целевых аналитов в результирующих растворах. Проведенные исследования позволили разработать конкретные методики анализа широкого набора ферросплавов, ШОС и других материалов металлургического производства. Результаты работы диссертанта апробированы на Новолипецком металлургическом комбинате, что подтверждено несколькими актами.

Как к любой работе к тексту диссертации можно предъявить ряд замечаний.

Помимо уже сделанных выше, в тексте Отзыва я мог бы добавить следующие:

1. Ссылка [45] не соответствует тексту.

2. В результате литературного Обзора не сформулированы цели диссертации. Обоснован только выбор достаточно традиционного метода – сочетание МВ разложения с ИСП-АЭС определением, но что остается проблематичным и на решение каких задач направлена диссертация, не сформулировано.

б. стр.54 «... значений интенсивности при минимальной концентрации...» - весьма жаргонная конструкция. По всей вероятности, автор имел в виду силу линии, поскольку именно она определяет величину интенсивности излучения данного перехода

стр. 57 В АХ нет термина «достоверность» определения.

стр.60. Хотелось бы увидеть какое-то обсуждение результата, приведенного в тексте после Таб.10. Почему при определении примесных элементов в указанных матрицах лучше использовать абсолютные величины сигналов, а не нормированные на сигнал внутреннего стандарта.

стр.65 Хотелось бы увидеть краткое обсуждение правильности методики введения градуировочных растворов определяемых элементов в растворы СО. Какая есть уверенность в количественном переводе аналитов в раствор на стадии растворения.

стр.68. Текст поясняющий Ф-лу (1) – какая разница в обозначениях i и k ? По всей вероятности, i это текущий номер измерения в серии.

Сделанные замечания не меняют общую высокую оценку проведенной работы. Важным достоинством диссертационного исследования является ее практическая направленность, результатом которой явилась разработка методик определения набора целевых аналитов в различных ферросплавах, ШОС и других материалах металлургического производства. Научные положения и заключения, сформулированные в диссертации, обоснованы и базируются на большом объеме экспериментального материала, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в современной аналитической химии. Объем диссертационной работы и полученные результаты позволяют сделать вывод об успешном выполнении поставленных задач. Автореферат полностью отражает содержание диссертации, ее результаты в полной мере опубликованы в открытой печати.

Диссертационная работа Черниковой Инны Игоревны представляет законченое самостоятельное исследование, результатом которого явилась разработка конкретных методик анализа широкого набора ферросплавов и других материалов металлургического производства. Работа выполнена на высоком научном уровне, научные положения и заключения, сформулированные в диссертации, обоснованы и соответствуют критериям предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.п. 9-14 «Положения в порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842, а ее автор заслуживает искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент,
д.ф.м.н., профессор, федеральное государственное
учреждение высшего образования «Московский
государственный университет им. М.В. Ломоносова»
химический факультет, кафедра аналитической химии



Большов Михаил Александрович

Адрес:
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет
Ленинские горы, 1-3,
119991 Москва, Российская Федерация
e-mail: mbolshov@mail.ru

6.12.2018

Подпись д.ф.м.н., профессора М. А. Большова заверяю.

