

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН,
чл.-кор. РАН, д.х.н., профессор



В.П. Федин

10 декабря 2018 г.

О Т З Ы В

**ведущей организации на диссертационную работу Черниковой Инны Игоревны
«Разработка способов микроволновой пробоподготовки в анализе ферросплавов,
шлакообразующих смесей и рудных материалов методом атомно-эмиссионной
спектрометрии с индуктивно связанной плазмой»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.02 - аналитическая химия

Аналитический контроль элементного состава металлов, сплавов на их основе, вспомогательных материалов, шлакообразующих смесей (ШОС) и руд является важной аналитической задачей, так как определяет качество продукции, выпускаемой металлургическими предприятиями. В настоящее время в методиках ГОСТ и ТУ для контроля качества ферросплавов, ШОС и руд рекомендованы классические одноэлементные методы количественного химического анализа (КАХ) – титриметрия, гравиметрия, спектрофотометрия, ААС. Методики характеризуются индивидуальной пробоподготовкой, длительными и трудоёмкими процедурами разделения и маскирования мешающих компонентов.

При аналитическом контроле металлургического производства перспективно использование многоэлементного метода АЭС ИСП, положительно зарекомендовавшего себя при анализе конструкционных сталей, огнеупоров, наплавочных материалов, некоторых ферросплавов и др. АЭС ИСП обеспечивает одновременное определение большого количества элементов в широком диапазоне концентраций, высокую прецизионность измерений, возможность использовать концентрированные растворы при анализе.

Главной проблемой для широкого внедрения АЭС ИСП-методик для анализа материалов металлургического производства является отсутствие унифицированного подхода к пробоподготовке. Для интенсификации процессов пробоподготовки перспективным является вскрытие образцов в автоклаве в условиях микроволнового нагрева.

В связи с изложенным, диссертационная работа И.И. Черниковой, посвященная разработке способов микроволновой пробоподготовки в анализе ферросплавов, ШОС, рудных материалов методом АЭС ИСП, является актуальной и обоснованной.

Объем и структура диссертации.

Работа, изложена на 124 страницах, включает 7 рисунков, 25 таблиц. Состоит из введения, двух глав литературного обзора, экспериментальной части, трёх глав результатов и обсуждений, заключения, списка принятых сокращений, списка литературы (104 наименования) и приложения, содержащего 6 таблиц, 7 актов апробации и 2 свидетельства об аттестации разработанных методик.

В главах раздела *Литературный обзор* систематизированы общие сведения о ферросплавах, ШОС и марганцевых рудах, стандартных методах анализа этих объектов (ГОСТ и ТУ) и приведены работы по применению современных инструментальных методов в анализе материалов металлургического производства: рентгенофлуоресцентная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) с различными источниками возбуждения излучения (дуга постоянного и переменного тока, искра, двухструйный дуговой плазматрон, индуктивно связанная плазма ИСП), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Рассмотрены преимущества и ограничения каждого из этих методов КХА. Особое внимание уделено способам подготовки проб для анализа методами атомной спектрометрии с использованием микроволнового излучения.

В заключение литературного обзора автором сделан вывод о том, что один из наиболее перспективных методов анализа вспомогательных материалов металлургического производства является метод АЭС ИСП. Для интенсификации процессов пробоподготовки перспективным является вскрытие образцов в автоклаве в условиях микроволнового нагрева.

В разделе *Экспериментальная часть* представлено подробное описание объектов исследования, стандартных образцов, химических реагентов, аналитическое и вспомогательное оборудование.

Раздел *Результаты и обсуждение* состоит из трёх глав, первая из которых посвящена оптимизации условий пробоподготовки – выбору состава кислотных смесей для вскрытия проб ферросплавов, ШОС и марганцевых руд и оптимизации условий микроволнового нагрева образцов в автоклаве. В результате были предложены составы растворителей и температурно-временные параметры автоклавной пробоподготовки, которые позволяют с использованием минимального количества кислот (≤ 12 мл) за минимальные промежутки времени (8-33 мин) количественно перевести в раствор все типы ферросплавов, ШОС и марганцевых руд, а также снизить трудоёмкость и повысить безопасность процедуры вскрытия образцов.

Вторая глава раздела посвящена исследованию закономерностей анализа ферросплавов, ШОС и марганцевых руд методом АЭС ИСП. Автором выбраны условия регистрации сигнала – мощность, подводимая к плазме (1150 Вт), и скорость потока распыляющего газа (0,6 л/мин), при которых минимизированы помехи несектрального характера. Выбраны аналитические линии определяемых элементов, свободные от спектральных наложений макрокомпонентов, для каждого исследованного объекта. Выбраны коэффициенты разбавления, обеспечивающие наибольший коэффициент корреляции градуировочных зависимостей. Для улучшения метрологических характеристик исследованы возможности измерения интенсивности нескольких спектральных линий для одного аналита и их суммирование – проведение многомерного анализа; применения метода внутреннего стандарта с использованием иттрия и кадмия. Установлен список аналитов и объектов исследования, для которых целесообразно построение градуировочных зависимостей по суммарным значениям интенсивностей двух аналитических линий и применение метода внутреннего стандарта. Правильность разработанных методик подтверждена анализом СО феррованадия, ферротитана, ферровольфрама, ферробора, силикокальция, ферроникеля, ферросиликоциркония, ферросиликохрома. При анализе ШОС и марганцевых руд показана возможность построения градуировочных зависимостей с использованием СО близкого состава – различные шлаки, флюсы, металлический марганец и др. При анализе ШОС и марганцевых руд показана возможность применения метода внутренних стандартов с (иттрия и кадмия). Экспериментально доказано отсутствие статистически значимых расхождений между концентрациями аналитов, определяемых методом АЭС ИСП после микроволновой пробоподготовки, и аттестованными значениями СО близкого состава.

Третья глава раздела посвящена описанию методик АЭС ИСП анализа промышленных продуктов после микроволновой пробоподготовки и сравнению аналитических характеристик разработанных АЭС ИСП методик и методик включенных в ГОСТы и ТУ. Метрологическая обработка данных АЭС ИСП анализа СО показывает отсутствие значимой систематической погрешности, что подтверждает правильность получаемых результатов. Убедительно доказано, что использование АЭС ИСП методик в сочетании с микроволновой пробоподготовкой образцов приводит к существенному сокращению длительности анализа, позволяет уменьшить расход реактивов и исключает потери летучих компонентов проб.

Таким образом, совершенствование схем анализа ферросталей, ШОС и марганцевых руд за счёт внедрения новых интенсивных технологий пробоподготовки в сочетании с возможностями метода АЭС ИСП позволило повысить производительность, рентабельность, экологичность и обеспечить высокую прецизионность определения нормируемых элементов, сопоставимую с классическими методами.

Достоверность основных результатов

Представленные в диссертационной работе литературный обзор, экспериментальная часть, результаты исследований, их обсуждение и обоснование выводов выполнены на высоком научно-методическом уровне. Применяемое оборудование соответствует современному уровню и решаемым задачам. Объем проведенных исследований достаточен для обоснования положений, выносимых на защиту.

Обоснованность положений, выносимых на защиту и выводов по работе

Научная новизна работы заключается в разработке комплекс методик определения нормируемых компонентов в ферросплавах, ШОС и рудных материалах методом АЭС ИСП, включающих предварительную автоклавную пробоподготовку в условиях микроволнового нагрева.

Достоверность и практическая значимость работы подтверждена актами испытаний, выполненных в Центральной лаборатории комбината ПАО «НЛМК», и свидетельствами об аттестации методик ЗАО ИСО, ПАО «НЛМК».

Выносимые на защиту положения содержат элементы научной новизны, обоснованы теоретически и подтверждены экспериментально. Выводы по диссертации находятся в соответствии с ее содержанием, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат опубликованным данным.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания.

Довольно много вопросов возникает при прочтении третьего раздела *Результаты и обсуждения*.

Глава 4. Пункт 4.1, стр. 41:

Экспериментально установлено, что растворение образцов силикокальция при температуре 200°C приводит к разгерметизация автоклавов из-за высокого давления насыщенного пара.

Вопрос. Почему при растворении ШОС, химический состав которых близок к силикокальцию, не происходит разгерметизация автоклавов при этой температуре?

Пункт 4.2, стр. 46:

На рис. 3 представлены программы микроволнового разложения ШОС (е) в графическом виде. Из диаграмм видно, что скорости нагрева в первой и во второй стадии одинаковы. Между этими стадиями длительностью 7 мин. есть стадия выдержки длительностью 3 мин.

Вопрос. Какова роль столь кратковременной выдержки? Проводили ли эксперименты без этой 3 мин. выдержки?

Пункт 4.2, стр. 50:

Для сохранения кремния в растворе и предотвращения выпадения фторидных комплексов кальция используют борную кислоту (на 100 мг пробы добавляют $2,00 \pm 0,50$ г H_3BO_3).

Вопрос. Не оказывает ли влияния значительное количество бора на результат определение компонентов? И как это подтверждено?

Глава 5. Пункт 5.1, стр. 53:

Выбор рабочих параметров ИСП проводили путём оценки «устойчивости плазмы» с использованием растворов ГСО и введением аликвоты магния ($0,001$ г/см³).

Вопрос. Что является объективным доказательством, что при отношении интенсивностей линий $Mg\ II / Mg\ I > 10$ несектральные помехи минимальны?

Пункт 5.2, стр. 57:

При определении матричных компонентов в ферросплавах необходимо использовать сильно разбавленные растворы, чем при определении примесных элементов.

Вопрос. Почему степень разбавления оказывает влияние на коэффициент корреляции градуировочных зависимостей?

Глава 6

В главе описаны методики АЭС ИСП анализа материалов металлургического производства после микроволнового растворения. Подробно изложены процедуры разложения и подготовки исходных и рабочих растворов, диапазоны измерений массовых долей определяемых элементов и метрологические характеристики.

Вопрос. Каков кислотный и элементный состав градуировочных растворов? Какова процедура их подготовки?

Кроме того в работе и автореферате встречаются некорректные выражения, например, «погрешность анализа слитка»; «низкое спектральное разрешение», когда речь идёт о высоком разрешении; «оптическая спектрометрия», и тр. Иногда встречается путаница при нумерации таблиц (на стр.36, - указана табл. №7, вместо табл. №6) и литературных ссылок (стр.21 – пропущена ссылка [52]). Встречаются явные опечатки в тексте и неточности при оформлении списка литературы...

Однако в целом диссертационная работа выполнена на хорошем профессиональном уровне. Проведено совершенствование способов подготовки проб и разработаны новые методики АЭС ИСП анализа металлургических материалов. Все основные результаты, выводы и рекомендации диссертационной работы И.И. Черниковой доказаны экспериментально. Структура и объем диссертационной работы, выводы, опубликованные соискателем статьи, а также автореферат полностью отражают и подтверждают положения, выносимые на защиту. Сделанные замечания не отражаются на общей высокой оценке работы.

На основании изложенного считаем, что диссертационная работа Инны Игоревны Черниковой на тему «Разработка способов микроволновой пробоподготовки в анализе ферросплавов, шлакообразующих смесей и рудных материалов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой», является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор И.И. Черникова заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Отзыв заслушан и утвержден на семинаре Аналитической лаборатории и Отдела структурной химии ИНХ СО РАН (протокол №11 от 03 декабря 2018г.).

Заведующий аналитической лабораторией

ФГБУН Институт неорганической химии

им. А. В. Николаева СО РАН, д.т.н.

Старший научный сотрудник, к.х.н.




А.И. Сапрыкин

А.Р. Цыганкова

630090 Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

E-mail: saprykin@niic.nsc.ru

alphiya@niic.nsc.ru

