

ОТЗЫВ

официального оппонента,
доктора химических наук Проскурнина Михаила Алексеевича,
профессора ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова» на диссертационную работу
Вячеслава Александра Валерьевича на тему
«НОВЫЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ ВТОРИЧНОГО ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО
СЫРЬЯ, СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА И КОБАЛЬТА
МЕТОДОМ АТОМНОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Наряду с появлением новых методов, не менее важной задачей аналитической химии является расширение круга объектов анализа. Часто эта задача связана с логическим развитием инструментальных методов анализа. В настоящее время разработка методологии химического анализа целевых объектов важна во многих областях. В этом отношении работа **Александра Валерьевича Вячеслава** соответствует современному состоянию исследований в области прикладного химического анализа при помощи оптической атомной спектроскопии.

Цель диссертационной работы А.В. Вячеслава, состоящая в полном цикле разработки методик определения основных и нормируемых компонентов в вольфрамсодержащем сырье и сплавах на основе кобальта и титана, **актуальна**. В итоге работы А.В. Вячеслава разработан достаточно большой набор методик пробоподготовки исследуемого сырья и сплавов и достигнуты адекватные метрологические характеристики. В **достоверности** результатов работы А.В. Вячеслава сомнений не возникает. Работа представляет собой **завершенное исследование**. Выбор ИСП–АЭС метода анализа и практической реализации всех стадий аналитического цикла **оправдан**, все положения работы обсуждены.

А.В. Вячеславов предложил и аттестовал ряд методик определения основных и нормируемых компонентов в вольфрамсодержащем сырье и сплавах на основе кобальта и титана. Это квалифицируется как **практическая значимость** выполненной работы. Прежде всего, это относится к методикам микроволновой пробоподготовки, а также к достигнутым характеристикам чувствительности и экспрессности определения. В работе А.В. Вячеслава присутствует определенная **научная новизна**, поскольку рассмотрен ряд спектральных интерференций и матричных

эффектов при ИСП–АЭС определении ряда элементов в вольфрамовых, кобальтовых и титановых матрицах.

Диссертация содержит обзор литературы (105 ссылок, адекватно отражает состояние исследований в заявленной области на момент защиты диссертации), описание аппаратуры и методов исследования, а также 3 раздела (главы) обсуждения результатов, в которых представлены основные экспериментальные результаты работы, полученные автором.

Полученные результаты могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, выполняющих работы в рамках Приоритетных направлений развития науки, технологий и техники, а также организациях и лабораториях, занимающихся разработкой методов химического анализа. В частности, среди последних Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Институт химии высокочистых веществ РАН, ФГБУ ВПО «Национальный исследовательский университет «МИЭТ», ФГБУН Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН и др. Кроме того, полученные в диссертационной работе результаты представляют интерес для коммерческих организаций и предприятий, в первую очередь металлообрабатывающего, металлургического и технологического профиля.

В целом, А.В. Вячеславов выбрал сложную по цели и значительную по объему экспериментов тему работы и добился успеха в ее реализации.

По работе **А.В. Вячеславова** можно сделать замечания:

1. На мой взгляд, обзор литературы получился несколько формальным и весьма перегруженным общей информацией. Об этом же свидетельствует и чисто формальный характер постановки задачи работы, которая должна суммировать анализ литературных данных, по итогам которого и ставится конкретный план работы. Фактически же, основные тезисы постановки конкретных экспериментальных задач (причем с большей детализацией) даны во введении, т.е. до анализа литературы. Более того, их обоснованность становится ясной только после прочтения всего текста диссертации, а не обзора литературы. Кроме того, полноценное заключение из обзора литературы придало бы законченность этой

важной части работы и дало бы хорошую привязку всей экспериментальной части диссертации.

2. В обзоре литературы много повторов (как смысловых, так и самого текста, см., например, с. 22, 24 и 28). При этом во многом это — достаточно очевидные рассуждения, которые не принципиальны для постановки задач работы. Очень много информации (общая характеристика АЭС, ее режимов, ААС, РФА, информация о внутренних стандартах, автоклавной пробоподготовке и т. п.) фактически представляет собой «ликбез» и пересказ учебных пособий, что не вполне отвечает уровню изложения, характерному для кандидатских диссертаций. При этом подобные же общие места встречаются и в главах экспериментальной части, в частности, в их первых разделах.
3. В тексте работы имеется некоторая нестыковка постановки задач и практической реализации работы. В обзоре литературы в качестве достоинств ИСП–АЭС позиционируется (достаточно противоречиво) минимальное значение спектральных интерференций, но в постановке и решении задач отрабатываются именно спектральные интерференции, что корректно, но и достаточно очевидно для ИСП–АЭС. Более того, этому аспекту, на мой взгляд, уделено излишнее внимание в начальной части работы, поскольку основные проблемы связаны с этапом пробоподготовки, а не самих ИСП–АЭС измерений. И, собственно, основная часть экспериментов и успешных результатов связана именно с этапом пробоподготовки. Оптимизация же стадии измерений базируется на существующей методологии ИСП–АЭС, построена грамотно, но научной новизны не имеет. Выводы, что корректно, соответствуют фактической части работы.
4. Большинство пунктов раздела «Научная новизна» (с. 7–8) представляют собой вклад в практическую полезность, поскольку обоснование и оптимизация условий пробоподготовки и измерения является важной частью именно практической реализации условий определения, т.е. методик. В использовании автоклавной пробоподготовки перед ИСП–АЭС для выбранных объектов как таковой научной новизны нет, поскольку автор базируется на ранее известных данных и предлагает чисто практические решения.
5. В разделе «Практическая значимость» (с. 8) должны быть представлены основные метрологические характеристики предложенных методик, поскольку в текущем

виде практическая полезность выглядит весьма голословной, а корректно изложена уже в выводах.

6. В качестве аргументации выбора метода в обзоре литературы и обсуждении автор часто использует достаточно спорные посылки, которые либо изложены не совсем верно, либо не являются наиболее важными для выбора. Так, например,
 - 6.1. На с. 20 атомно-абсорбционная спектроскопия позиционируется как строго одноэлементный метод, хотя сейчас возможно одновременное определение нескольких элементов за счет использования 4–8 ламп с полым катодом или при помощи т.н. быстрого последовательного анализа, и дальнейшие рассуждения о ААС с непрерывным спектром несколько схоластичны.
 - 6.2. Низкие пределы в ИСП–АЭС не объясняются только отсутствием матричных эффектов, что к тому же, неверно в общем случае (и их учет излагается затем самим автором в экспериментальной части работы).
 - 6.3. Определение элементов при помощи ИСП–АЭС в широком диапазоне концентраций обусловлено не «высоким уровнем автоматизации», а физическими процессами в плазме.
 - 6.4. Сплавление с боратами не является приемом пробоподготовки, характеристическим только для РФА, а определяется матрицей объекта и, таким образом, не может служить критерием сравнения стоимости анализа при помощи РФА и оптической атомной спектроскопии.
 - 6.5. Нарушение причинно-следственной связи: в связи с тем, что существует система гостированных методик на существующие «одноэлементные» методы, многие лаборатории используют спектрофотометрию, ААС и другие методы, а не наоборот, как утверждает автор на с. 25.
 - 6.6. Автор не приводит аргументации, почему создание стандартных образцов состава для исследуемых объектов является трудноразрешимой задачей.
7. В разделе «Аппаратура, методики и техника экспериментов» не всегда полностью представлены описания материалов и реагентов. Например, не указан микроэлементный состав воды, который использован для приготовления всех стандартных растворов. Корректно ли использование дистиллированной воды для приготовления градуировочных зависимостей? Не указана точность весов и точность приготовления стандартных растворов.

8. Возникает вопрос, почему наиболее ключевая информация о создании методик и, фактически, кривых погрешности, вынесена в Приложение и достаточно скромно обсуждается, а в основном тексте работы приведен одноточечный $10s$ -критерий нижней границы определяемых содержаний, хотя уже величина предела обнаружения вполне позволяет оценить метрологические характеристики методики. С другой стороны, по моему мнению, именно прецизионность во всем диапазоне определяемых содержаний показывает потенциал разработанных методик и должна была бы детально изложена в работе.
9. В ряде случаев соотношение пределов обнаружения в табл. 3.5 (уравнение 3.1) и определения (уравнение 3.2) не согласуется между собой. [При этом уравнение 3.2 еще и содержит ошибку, описывая заново предел обнаружения.] Исходя из этих уравнений, они должны автоматически отличаться на фактор $10/3$. Кроме того, они не коррелируют с коэффициентом чувствительности и его погрешностью (от них зависит стандартное отклонение фона). И наконец, они входят в определенное противоречие и с утверждениями самого автора о выборе радиального и аксиального обзора плазмы. Вот только некоторые из вопросов:
- 9.1. По какой причине предел обнаружения меди на два порядка ниже, чем у титана в одних и тех же условиях?
- 9.2. Почему для тантала пределы обнаружения и определения почти равны?
- 9.3. Почему для никеля соотношение пределов обнаружения для аксиального и радиального обзоров плазмы полностью противоположно всем остальным случаям?
- 9.4. Как удалось добиться настолько хороших пределов обнаружения для хрома и почему они не зависят ни от каких условий измерений и самого объекта, тогда как для всех остальных элементов это не так?
- 9.5. Что такое «диапазон градуировки»? Если это диапазон концентраций, для которых построены градуировочные зависимости, из которых оценены пределы обнаружения и определения, то это не совсем корректно, поскольку вне этого диапазона прецизионность измерений может сильно меняться, и оценки метрологических характеристики могут быть весьма ошибочными.

Поскольку речь идет о создании рабочих методик, такая информация не может быть оставлена без объяснения, что является упущением автора. Этот вопрос частично снимается информацией о метрологических характеристиках методик далее в

тексте, но тогда ценность представленных данных о пределах обнаружения и определения автоматически девальвируется.

10. На мой взгляд, следовало бы уделить большее внимание в обсуждении результатов сравнению с другими методами и более подробно обсудить правильность и прецизионность получаемых методик.
11. Уравнение 3.3, описывающее использование внутреннего стандарта, не вполне понятно. Так, автор все-таки использовал отношение интенсивностей или же скорректированную интенсивность с учетом интенсивности внутреннего стандарта в градуировочной зависимости и исследуемом образце? Если первое, то почему параметр $I_{отн}$ называется *скорректированным* (это же теперь *относительная* интенсивность), а в последующих таблицах используется уравнение типа $I_{отн} = f(c)$, а не от соотношения концентраций исследуемого компонента и внутреннего стандарта?
12. В таблицах 4.2 и 4.4 указано некорректное число значащих цифр в погрешностях измерений.
13. Автор допускает терминологические неточности и погрешности. В частности, встречаются неудачные выражения, жаргонизмы или устаревшие термины, такие как «окись», «перекись», «5% царская водка» (что это?), «дешевая себестоимость», «контроль медицины», «воспроизводимость» вместо «прецизионность», «комплексообразователь» вместо «лиганд», «градуировка» вместо «градуировочная зависимость», «разные цветные реагенты», «реализация методов в современном оборудовании», «пробоотбор проб» и др. Работа, к сожалению, содержит большое число грамматических и синтаксических ошибок, при этом автор допускает пропуск слов, влияющих на смысл (существительных и глаголов), а также смысловых знаков препинания.

Отмеченные недостатки в основном не затрагивают выносимых на защиту положений и сделанных автором выводов. Сделанные замечания в целом не влияют на общую оценку работы А.В. Вячеславова.

Основные результаты диссертации опубликованы автором как 4 статьи в изданиях, входящих в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты

диссертации на соискание ученой степени доктора и кандидата наук» и в «Список зарубежных научных журналов и изданий, в которых могут быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора и кандидата наук». Результаты диссертации доложены на российских и международных конференциях.

Автореферат диссертации правильно и полностью отражает ее содержание. Как текст диссертации, так и автореферат дают полное представление о вкладе автора и полученных результатах.

Заключение. По актуальности поставленной цели, значимости основных положений и выводов и практической полезности достигнутых результатов рассматриваемая диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года) и может рассматриваться как научно-квалификационная работа в области современной аналитической химии, а ее автор, **Александр Валерьевич Вячеславов**, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «аналитическая химия»

Профессор кафедры аналитической химии
химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»,
д.х.н.

Михаил Алексеевич Проскурнин

Почтовый адрес:

Кафедра аналитической химии
Химический факультет
Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова
119991 Ленинские горы д. 1 стр. 3
Москва, Россия

Телефон:

+7-495-939-4648

E-mail:

proskurnin@gmail.com

10 апреля 2019 г.

