ОТЗЫВ

официального оппонента Филатовой Дарьи Геннадьевны, кандидата химических наук на диссертацию Жиличевой Алены Николаевны на тему «Разработка методических подходов при анализе рудных образцов методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с полным внешним отражением», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. – Аналитическая химия (Химические науки)

Диссертационная работа, представленная Жиличевой Аленой Николаевной, является объемным и тщательным исследованием, направленным на совершенствование подходов к анализу образцов сложного состава методом РФА ПВО. Следует отметить, что преимущества метода известны сравнительно давно, но широкое применение РФА ПВО было ограничено сложностью получения правильных результатов определения элементов даже в простых по составу образцах. Данная проблема связана с тем, что на формирование сигнала в этом методе влияет большое число не всегда очевидных факторов. Таким образом, разработка методических подходов при анализе образцов сложного переменного состава, таких как руды, представляет научный интерес и имеет большую практическую значимость.

Глава 1. Литературный обзор содержит 153 ссылки, а также исчерпывающие сведения о классификации и составе сульфидных, железных, марганцевых руд и железомарганцевых конкреций. Критически обсуждены предложенные ранее методы анализа и пробоподготовки геологических материалов в твердых пробах, а также подходы к их разложению. Отмечены способы количественных расчетов и приведены практически все используемые хемометрические методы для конструирования оптимальной измерительной процедуры.

Глава 2 посвящена влиянию факторов, влияющих на точность результатов анализа суспензий рудных образцов. Проведен расчет поверхностной плотности суспензии руды на подложке-отражателе, обеспечивающей «тонкий» излучающий слой при РФА ПВО анализе для состава матрицы изучаемых руд: железных (Fe_3O_4), марганцевых (MnO_2), и сульфидных медно-никелевых (FeS_2). Рассчитана экспериментальная погрешность отбора аликвоты суспензии для частиц разного размера.

В главе 3 предложен новый способ приготовления суспензий для определений методом РФА ПВО. Способ заключается в добавлении внутреннего стандарта при измельчении образца в шаровой мельнице. Сделан вывод, что результаты одновременного мокрого измельчения порошка руды с внутренним стандартом является эффективным способом получения гомогенной суспензии. Отмечено, что наибольшие отклонения результатов РФА ПВО от аттестованных значений наблюдаются для Ba, Ti, As, Co и Pb, что, по мнению автора, связано с наложениями аналитических линий и некорректной деконволюцией спектра. Следует отметить, что ссылки на литературные данные по этому вопросу в тексте отсутствуют.

4 глава посвящена сложной проблеме любого многоэлементного спектрального анализа – наложению аналитических линий в спектре. Следует отметить, что процедура экстракции железа минимизирует такое достоинство метода РФА ПВО, как экспрессность, однако главная цель – снижение влияния мешающего компонента (железа) достигнута.

Глава 5. Участие в программе проверки квалификации аналитических лабораторий на примере анализа сульфидно-никелевых руд позволит внедрить метод РФА ПВО в практику не только научных, но и экспертных лабораторий. Подтверждение качества полученных результатов в ходе межлабораторных сравнительных испытаний является весомой поддержкой исследований в этой области.

Все экспериментальные данные представлены в работе в полной мере, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Выводы, сформулированные А. Н. Жиличевой, основаны на полученных экспериментальных и расчетных данных, логичны и понятны. Практическая значимость работы обусловлена как разработкой подходов к определениям методом РФА ПВО, так и возможностью внедрения этих подходов. Особенно стоит отметить участие апробированных РФА ПВО методик в программе проверки квалификации аналитических лабораторий.

К работе имеется одно замечание и вопросы к нему: Автор провела объемную экспериментальную работу с большим количеством образцов различного состава, вероятно, по этой причине не осталось возможности для более подробного объяснения полученных результатов и выявленных закономерностей. Например,1) Автор отмечает что «отчетливо видно более равномерное распределение высушенной суспензии после мокрого измельчения и отсутствие агломератов частиц по сравнению с обычной суспензией». А с чем это связано? Если обычную суспензию обработать в УЗ-ванне для снижения агрегации, например, можно ожидать такого же эффекта? **2)** Далее сделан вывод о том, что седиментационная устойчивость «связана с размером частиц 6 микрон», а разве седиментация зависит только от размера частиц? **3)** В литературном обзоре приведены почти все используемые хемометрические подходы. В работе эти методы не применили, разве что выделение пиков элементов с использованием LS-декомпозиции. Не подходят для исследуемых образцов или не ставили такой задачи? **4)** Рисунок 12. В чем причина немонотонной зависимости суммарных массовых коэффициентов ослабления элемента $(\mu\Sigma)i$ от атомного номера элемента для матрицы FeS_2?

В рукописи есть небольшие неточности в представлении результатов, например, в таблицах 15 и 28: вместо 22,63 ± 0,22 стоит рассмотреть 22,6 ± 0,2, так как если ошибка уже в первом знаке после запятой, то второй смысла не имеет. В большинстве случаев в работе правильно используются все термины, текст тщательно выверен. Однако встречаются неудачные выражения: «плохая воспроизводимость анализа», «получены оценки значений».

Данные замечания не влияют на высокую оценку диссертационной работы. Отмечу, что цель работы состояла в разработке методических подходов при определении элементного состава руд, таких как оксидные железные и марганцевые руды, сульфидные медно-никелевые руды и железомарганцевые конкреции методом РФА ПВО. Однако результаты проделанной работы более весомы — это выявленные закономерности влияния различных факторов на формирование аналитического сигнала при анализе образцов сложного переменного состава методом РФА ПВО.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.2. - Аналитическая химия (отрасль науки – химические) в пунктах 2,4,5,7,8,9,12. Диссертационная работа по новизне, научной и практической значимости полностью отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (с изменениями и дополнениями) и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в

Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 29 марта 2024 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а ее автор, Жиличева Алена Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. - Аналитическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Филатова Дарья Геннадьевна

18.02.2025

Доцент, кандидат химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова" (химический факультет МГУ)

119234, Москва г, Ленинские Горы ул, 1, 3 +7(916)6965076 e-mail: gak1.analyt@gmail.com

Личную подпись Филатова Д.Г.
ЗАВЕРЯЮ:
Нач. отдела делопроизводства химического факультета МГУ

Самошина Д.

Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе Жиличевой Алены Николаевны

на тему «Разработка методических подходов при анализе рудных образцов методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с полным внешним отражением»

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия»

Фамилия Имя Отчество оппонента	Филатова Дарья Геннадьевна
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	1.4.2 Аналитическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Кандидат химических наук, химия
Ученое звание	доцент
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова" (химический факультет МГУ)
Занимаемая должность	доцент
Почтовый индекс, адрес	119234, Москва г, Ленинские Горы ул, 1, 3
Телефон	+7(916)6965076
Адрес электронной почты	gak1.analyt@gmail.com
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	**2024** Flame Photometry Determination of Lithium and Calcium in Novel Hydroxyapatite-Based Materials for Osteoplasty Fomina A.A., Demina A.Yu, Andreeva N.A., Penkina T.N., Petrakova N.V., Filatova D.G. в журнале Inorganic Materials, издательство Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), том 60, № 3, с. 355-358 **2024** Quantification of Calcium, Phosphorus, and Cerium in Novel Biocompatible Materials by Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy Samoilova A.A., Petrakova N.V., Andreeva N.A., Penkina T.N., Dorofeev S.G., Filatova D.G. в журнале Inorganic Materials, издательство Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation) **2024** Sub-ppm short-chain fatty acids detection with La(III) modified SnO2 gas sensors Sagitova Alina, Filatova Darya, Maksimov Sergey, Grigoriev Yury, Krivetskiy Valeriy, Rumyantseva Marina в журнале Sensors and Actuators, B: Chemical, издательство Elsevier

	BV (Netherlands), том 417 **2023** Chemical Analysis of CsPbBr2X (X = Cl, I) Nanocomposites by Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy (TXRF) Filatova D.G., Chizhov A.S., Rumyantseva M.N. в журнале Inorganic Materials, издательство Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), том 59, № 14, с. 1414-1417 **2023** Additives in Nanocrystalline Tin Dioxide: Recent Progress in the Characterization of Materials for Gas Sensor Applications Filatova Darya, Rumyantseva Marina в журнале Materials, издательство MDPI (Basel, Switzerland), том 16, № 20 **2023** Quantification of Si Dopant in β-Ga2O3-Based Semiconductor Gas Sensors by Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy (TXRF) Filatova D.G., Bogdanova A.P., Krivetskiy V.V., Penkina T.N., Rumyantseva M.N. в журнале Inorganic Materials, издательство Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), том 59, № 14, с. 1433-1436 **2021** Simple in situ analysis of metal halide perovskite-based sensor materials using micro X-ray fluorescence and inductively coupled plasma mass spectrometry Eliseev Egor A., Filatova Daria G., Chizhov Artem S., Rumyantseva Marina N., Gaskov Alexander M. в журнале Mendeleev Communications, издательство Elsevier BV (Netherlands), том 31, с. 462-464 **2021** Sorption of Se(IV) from Aqueous Solutions with Subsequent Determination by X-Ray Fluorescence Analysis Filatova D.G., Arkhipenko A.A., Statkus M.A., Es'kina V.V., Baranovskaya V.B., Karpov Yu A. в журнале Inorganic Materials, издательство Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), том 57, № 14, с. 1427-1430

Доцент, кандидат химических наук, доцент, аналитическая химия

_____________________ Д.Г. Филатова

«18» февраля 2025 г.

Личную подпись Филатовой Д.Г.
ЗАВЕРЯЮ:
зам. Нач. отдела делопроизводства химического факультета МГУ
Капустина Т.А.

Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова
1755