ОТЗЫВ

официального оппонента Калинина Бориса Дмитриевича на диссертацию Жиличевой Алёны 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)

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) геологических объектов и руд является распространённым методом количественного определения элементного состава. Вариант метода - энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (ЭДРФА ПВО) имеет ряд преимуществ по сравнению с РФА из-за невысокого уровня фона в спектре, обусловленного рассеянием первичного рентгеновского излучения, минимизации матричных эффектов, поскольку приготовляются образцы для измерения в виде «тонкого» излучающего слоя и перевод пробы в раствор позволяет устранить влияние размера частиц. Поскольку в настоящее время существуют только единичные публикации, в которых метод ЭДРФА ПВО применяют для количественного определения элементов в геологических объектах и рудах, диссертационная работа А.Н. Жиличевой по разработке методических подходов к анализу геологических объектов и руд методом ЭДРФА ПВО является актуальной научной проблемой, требующей дальнейшего совершенствования способов подготовки проб к анализу и способов перевода аналитического сигнала в содержание определяемых элементов.

Представленная к рассмотрению диссертация А.Н. Жиличевой состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 155 страницах печатного текста и включает 33 таблицы, 36 рисунка, 14 приложений, список литературы из 153 наименований.

Структура диссертации является традиционной.

На стр. 4 приведены обозначения, принятые в диссертации.

Во введении (стр. 5-10 диссертации) обоснована актуальность проблемы и состояние вопроса, сформулирована цель работы и задачи, необходимые для решения, научная новизна и защищаемые научные положения, практическая значимость, личный вклад автора, приведены данные об апробации работы и публикациях автора.

В первой главе (стр. 11-42 диссертации) проведен литературный обзор, в котором рассмотрены особенности геологических и рудных объектов, их описание и применяемые методы элементного анализа. Подробно рассмотрен метод ЭДРФА ПВО, способы подготовки проб к анализу для этого метода и методические особенности учета наложения спектральных линий и расчета содержания элементов. В конце главы сформулированы выводы.

Вторая глава (стр. 43-63 диссертации) посвящена изучению факторов, влияющих на точность анализа суспензий рудных объектов. Проведена оценка поверхностной плотности суспензии руды на подложке-отражателе, обеспечивающей «тонкий» излучающий слой при ЭДРФА ПВО рудных материалов. Показана необходимость дополнительного измельчения стандартных образцов руд до 10 мкм для обеспечения значения относительного стандартного отклонения между результатами параллельных измерений менее 10 %. Показано, что уменьшение размера

частиц приводит к более равномерному распределению внутреннего стандарта и улучшению воспроизводимости нанесения суспензий на подложку-отражатель. Оценена правильность определения элементов в образцах рудных объектах анализа; приготовленных в виде водных суспензий с добавлением поверхностно активных веществ, методом ЭДРФА ПВО. В конце главы сформулированы выводы.

Третья глава (стр.64-83 диссертации) посвящена разработке способа приготовления суспензий с помощью мокрого измельчения. Предложен способ приготовления суспензий к ЭДРФА ПВО, основанный на измельчении порошка руды в водной среде. Показано, что распределение частиц по размеру при сухом измельчении полимодальное, наряду с мелкими частицами присутствуют крупные частицы; мокрое измельчение позволило получить одномодальное распределение частиц, средний размер которых менее 6 мкм. Приведены количественные результаты, показывающие преимущество мокрого измельчения над кислотным разложением и суспензии на основе поверхностно активных веществ. Сделан вывод, что правильность результатов определения содержаний элементов в стандартных образцах руд с применением мокрого измельчения для большинства элементов является удовлетворительным; дополнительные исследования требуются для учета наложения спектральных линий в образцах с высоким содержанием марганца и железа. В конце главы сформулированы выводы.

В четвертой главе (стр. 84-103 диссертации) рассматривается разработка методических подходов для учета наложения спектральных линий в спектрах ЭДРФА ПВО или устранения наложений за счет экстракции матричного элемента образца. Опробованы три различных способа расчета содержаний определяемых элементов: способ внутреннего стандарта; градуирование с использованием трех СО; способа, основанного на LS-декомпозиции спектров и градуирования с

использованием одного СО. Проведён анализ преимуществ и ограничений опробованных способов. В конце главы сформулированы выводы.

В пятой главе (стр. 104-116 диссертации) описан опыт участия в программе проверки квалификации аналитических лабораторий на примере определения содержаний в 11 образцах сульфидных медно-никелевых руд серы, никеля и меди с подготовкой суспензий способом мокрого измельчения. Применяемая методика ЭДРФА ПВО обеспечила относительные расхождения определения содержаний с контрольным методом анализа менее 10 %. В конце главы сформулированы выводы.

Заключительные выводы по диссертации сформулированы на стр. 117-119.

Достоинством диссертации является единый методический подход в последовательной разработке:

1. способов подготовке проб для проведения ЭДРФА ПВО:
   - ✓ проведены оценки поверхностной плотности «тонкого» ненасыщенного излучателя и по результатам исследования выбрана концентрация твердого вещества в суспензии, равная 4 мг/мл;
   - ✓ показано, что уменьшение среднего размера частиц порошка до 10 мкм приводит к их более равномерному распределению и обеспечивает значения относительного стандартного отклонения менее 10 %.
   - ✓ продемонстрировано, что уменьшение среднего размера частиц приводит к более равномерному распределению внутреннего стандарта и улучшению воспроизводимости нанесения суспензий на подложку-отражатель;
   - ✓ показано, что мокрое измельчение позволило получить одномодальное распределение частиц, средний размер которых менее 6 мкм.

2. опробованы способы учета наложения или устранения спектральных линий:

- ✓ показано, что экстракция железа приводит к значительному снижению интенсивности фона и улучшению контрастности пиков близлежащих элементов, и, соответственно, пределов обнаружения;
- ✓ опробованы способы деконволюции и LS-декомпозиции спектров для учета наложения спектральных линий и продемонстрировано преимущество способа LS-декомпозиции спектров.

3. проведено сравнение количественного определения элементов способами:

- ✓ способ внутреннего стандарта;
- ✓ градуирование с использованием трех СО;
- ✓ градуирования с использованием одного СО основанного на LS-декомпозиции спектров.

4. участие в межлабораторных сравнительных испытаниях:

- ✓ разработана и опробована методика определения содержаний S, Ni и Cu в сульфидных медно-никелевых рудах;
- ✓ относительные расхождения между результатами РФА ПВО и аттестованными значениями для 11 образцов сульфидных медно-никелевых руд составили менее 10%.

При выполнении всех перечисленных этапов соискатель получил положительные результаты.

Тема диссертации важна и актуальна, выносимые автором на защиту научные положения являются новыми, результаты работы имеют практическое применение и могут быть использованы в горнодобывающей промышленности, лабораторной практике. Диссертация оформлена в соответствии с научными стандартами, устойчивая структура и логика изложения материала делают текст доступным для восприятия. В

диссертации содержится качественный анализ полученных результатов, с использованием статистических методов, табличного и графического представления данных, что увеличивает надежность выводов. Работа свидетельствует о способности автора интегрировать знания из различных областей науки, что способствует более глубокому пониманию обсуждаемых результатов. Автореферат диссертации и список публикаций автора правильно и достаточно полно отражают содержание диссертации. Результаты работы с 2020 г. докладывалась на всероссийских и международных конференциях.

По тексту рецензируемой диссертации можно сделать следующие замечания:

1. К тексту диссертации, таблицам, рисункам и к списку литературы могут быть сделаны замечания редакционного характера, что неизбежно при рассмотрении работы такого большого объема.
2. В работе использована исключительно зарубежная аппаратура и материалы для проведения экспериментов; конечно, это связано с тем, что отечественная аппаратура для ЭДРФА ПВО отсутствует. Однако это вызывает некоторые вопросы относительно возможности применения разработанных методических подходов в условиях отечественной практики.
3. Большинство статей (три из четырёх), в которых отражены работы автора, опубликованы в иностранных журналах. Это не способствует поддержке отечественных научных журналов, и объясняет замечания редакционного характера.
4. Формула (6) для оценки предела обнаружения на стр. 90 приведена без учета аппаратурной ошибки.
5. Выводы по диссертации сформулированы в излишне развернутом виде. Однако целесообразно было бы указать, что впервые в

отечественной практике исследованы хемометрические способы оценки результатов ЭДРФА ПВО.

6. Табличный и графический материал диссертации переполнен информацией.

Отмеченные замечания носят частный, непринципиальный характер, не затрагивают существа основных положений, выносимых на защиту, и не снижают общую положительную оценку представленной работы.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.2. - Аналитическая химия (отрасль науки – химические) в пунктах 2, 4, 6, 7, 9, 14. 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 Алёна Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. - Аналитическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:
Калинин Борис Дмитриевич

20 февраля 2025 г.

доктор технических наук (1.4.2. - Аналитическая химия), ведущий научный сотрудник, Общества Ограниченной Ответственности «Прецизионные технологии» (ООО «Прецизионные Технологии»).

адрес: 198412, Санкт-Петербург, г. Ломоносов, ул. Швейцарская, д. 6, кв. 8.

тел.: 8 965 067 74 76.

e-mail: kalinin_boris@mail.ru.

Подпись руки Калинина Бориса Дмитриевича заверяю

Генеральный директор
ООО «Прецизионные Технологии»,
кандидат технических наук

С.К. Савельев

20 февраля 2025 г.

К отзыву прилагаю СВЕДЕНИЯ об оппоненте.

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	Калинин Борис Дмитриевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	1.4.2 – аналитическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор технических наук, аналитическая химия
Ученое звание	
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Общества Ограниченной Ответственности «Прецизионные технологии» ООО «Прецизионные Технологии»
Занимаемая должность	Ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	198412, Санкт-Петербург, г. Ломоносов, ул. Швейцарская, д. 6, кв. 8
Телефон	8 965 067 74 76
Адрес электронной почты	kalinin_boris@mail.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Калинин Б.Д. Рентгенофлуоресцентное определение содержания элемента в многокомпонентных образцах // Аналитика и контроль. 2019. Т.23 № 4. С.476-482. 2. Калинин Б.Д., Савельев С.К., Сергеев Ю.И. // Априорная оценка метрологических характеристик рентгенофлуоресцентных определений содержания элементов и снижения величины межэлементных влияний при разбавлении проб // Аналитика и контроль. 2020 Т.24 № 1. С. 6-14. 3. Калинин Б.Д. Способ рентгенофлуоресцентного анализа с градуировкой по одноэлементным образцам. Патент РФ на изобретение №_RU 2682143 C1 МПК: G 01N23/223. Опубликовано 14.03.2019 Бюл. № 8. Заявка 2018112202/28(019019) от 04.04.2018. 4. Калинин Б.Д. Способ рентгенофлуоресцентного определения содержания примесей металлов в тонких металлических

	фольгах. Патент РФ на изобретение № RU 2781625 МПК: G 01N 23/22. Опубликовано: 2022.06.02 Бюл. № 16. Заявка: 2020139751, 2020.12.02. 6. Речинский А.А., Калинин Б.Д. Программа для моделирования интенсивностей флуоресценции и рассеяния рентгеновского излучения в образцах методом Монте-Карло (X-ray simulate Monte-Carlo). Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020666420. Заявка № 2020665800 от 30.11.2020 г. Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 09.12.2020 г. 6. Калинин Б.Д. Исследование рентгеновского излучения и развитие рентгеновского приборостроения в Санкт-Петербурге // Аналитика и контроль. 2020. Т.24, № 3. С.201-229. 7 Калинин Б.Д. Памяти Дмитрия Алексеевича Гоганова // Аналитика и контроль. 2020. Т.24, № 2. С.152-157. 8. Дудик С.Л., Калинин Б.Д., Савельев С.К., Сергеев Ю.И. // Оценка возможности рентгенофлуоресцентного анализа до проведения экспериментальных работ // Аналитика и контроль. 2024. Т.28, № 2. С. 71-86. 9. Калинин Б.Д. Георгий Николаевич Фурсей – ученый и общественный деятель // Вестник РАЕН. 2023. № 1. С 106-113. 10. Сальников В.П., Заславский Г.И., Петухов В.Г., Фурсей Г.Н., Калинин Б.Д. Деятельность секции «Безопасность человека, общества и государства» Санкт-Петербургского отделения РАЕН // Юридическая наука: история и современность. 2023. № 5. С. 83-90.

Ведущий научный сотрудник, доктор технических наук, аналитическая химия

Калинин Б.Д.

«26» февраля 2025 г.

Подпись руки Калинина Бориса Дмитриевича заверяю

Генеральный директор
ООО «Прецизионные Технологии»,
кандидат технических наук

С.К. Савельев

26 февраля 2025 г.