

У Т В Е Р Ж Д А Ю
Директор Института земной коры СО РАН,
Доктор геолого-минералогических наук
Д.П. Гладкочуб



«19» марта 2015 г.

О Т З Ы В

Федерального государственного бюджетного учреждения науки (ФГБУН) Института земной коры СО РАН — ведущей организации по защите диссертации А.А. Болотокова «Рентгенофлуоресцентный анализ растворов с использованием капиллярной оптики», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности «02.00.02 – аналитическая химия»

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФА), достоинством которого являются экспрессность, производительность и возможность полной автоматизации, относится к числу наиболее динамично развивающихся методов аналитической химии. В настоящее время РФА широко используется в геологической службе, контроле окружающей среды и агрохимии, в криминалистике, при контроле технологических процессов в цветной и чёрной металлургии, а также в других областях науки и народного хозяйства. Большие надежды связаны с применением РФА при решении задач определения элементного состава материалов микроэлектроники и разработке нанотехнологий. Для того чтобы РФА стал занимать такое положение в аналитической службе, необходимо было выполнить обширные исследования и разработки физических основ и способов РФА. У истоков этих исследований и разработок в нашей стране стояли М.А. Блохин, Н.Ф. Лосев и М.А. Кумахов. Для последнего десятилетия характерно бурное развитие рентгеновской оптики, полупроводниковых детекторов с термоэлектрическим охлаждением, а также микрофокусных источников возбуждения. Это позволило обеспечить своего рода прорыв в рассматриваемой области исследований. Разработка рентгеновских спектрометров, основанных на использовании специальных оптических элементов, позволяющих фокусировать рентгеновское излучение на относительно небольшие участки исследуемых образцов, расширяет воз-

возможности РФА и повышает его привлекательность для исследования микробиологических объектов. Вследствие этого **исследования, выполненные в диссертационной работе А.А. Болотокова, представляются весьма актуальными.**

Диссертационная работа А.А. Болотокова состоит из Введения и трёх глав, выводов и списка литературы (140 наименований), изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков и 16 таблиц. Объём автореферата диссертационной работы составляет 24 страницы текста.

В **первой обзорной главе** рассмотрены современное состояние и перспективы рентгенофлуоресцентного микроанализа, способов фокусировки рентгеновского излучения, включая поликапиллярную оптику, известных подходов для повышения чувствительности ЭДРФА растворов, применение комбинированных схем анализа, в том числе, комбинации РФА с сорбционным концентрированием для определения элементного состава жидкостей. Отмечено, что концентрирование следов элементов занимает существенное место в сложившейся в настоящее время системе методов аналитической химии. Его применение позволяет улучшить метрологические характеристики традиционных методов анализа и обеспечивает возможность уменьшения количества необходимых стандартных образцов химического состава. В заключении этой главы сформулированы задачи диссертационного исследования:

- разработка и создание макета энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного микроанализатора для проведения исследований по выбору оптимальных параметров его конструкции и обоснования преимуществ фокусировки первичного рентгеновского излучения с помощью поликапиллярных линз;

- изучение аналитических характеристик прямого определения элементов из реальных растворов и влияния концентрирования элементов при испарении микрокапли водного раствора на гидрофобной поверхности, а также оценка влияния на концентрирование аналитов внесения в испаряемую каплю гидрофильных микрочастиц;

- разработка высокочувствительного способа определения микроэлементов из малых объёмов воды и изучение влияющих факторов и ограничений предложенного способа;

– разработка, создание и апробация опытного образца рентгенофлуоресцентного микроанализатора с поликапиллярной оптикой, управляемого компьютером.

Необходимо отметить, что **цель работы и задачи, которые необходимо решать для её достижения, чётко сформулированы и хорошо обоснованы.**

Глава 2 «Методическая часть» посвящена описанию использованных материалов, элементной базы и аппаратуры, изложению методик экспериментальных исследований. Возможности макетного образца микроанализатора оценивались последовательно на модельных растворах, водопроводной воде и образцах экстракционной фосфорной кислоты.

Глава 3 «Результаты и их обсуждение» занимает половину объёма всей работы. Она посвящена изложению результатов, полученных с применением макетного и опытного образцов микроанализаторов, и представлено их обсуждение. В первом разделе главы 3.1 описаны действующий макетный образец прибора, изготовленный для выполнения предварительных экспериментальных исследований, и опытный образец, главное отличие которого – возможность анализа единичной микрокапли. В разделе главы 3.2 представлена программа накопления и обработки спектров флуоресценции. В основу разрабатываемых методик положен способ фундаментальных параметров. Представляет интерес процедура восстановления первичного спектра рентгеновской трубки по экспериментальным интенсивностям рассеяния рентгеновского излучения на мишенях из элементов с малыми атомными номерами. Обоснование критериев выбора поликапиллярной оптики для повышения чувствительности РФА сделано в разделе 3.3. Апробация возможностей рентгенофлуоресцентных микроанализаторов с поликапиллярной оптикой выполнена на реальных растворах промышленной экстракционной фосфорной кислоты (раздел 3.4). Отдельно рассмотрено определение макрокомпонентов в объёме раствора и содержания редкоземельных элементов в микрокапле. Автором предложены приёмы повышения достоверности аналитической информации при рентгенофлуоресцентном определении ряда элементов в промышленных образцах экстракционной фосфорной кислоты. Дальней-

шим шагом явилась разработка комбинированной схемы с предварительным концентрированием на единичных зёрнах сорбентов (раздел 3.5). Представлены метрологические характеристики предложенной схемы концентрирования. В заключительном разделе этой главы приведены примеры использования микроанализа для различных образцов, включая W-проволоку и Cu-Zn сплавы.

Успешное применение разработанного подхода для определения содержания ряда элементов в водопроводной воде подтвердило его справедливость. Применение оптимальных условий измерения позволило улучшить метрологические характеристики анализа. Отметим, что работа основана на аналитических исследованиях, выполненных диссертантом лично. Предложенные автором варианты решения ряда проблем оригинальны и заслуживают внимания аналитиков.

В диссертации необходимо отметить следующие неточности и неудачные выражения:

Вызывает возражение следующее утверждение: “кроме того простота работы аналитика (в случае применения способа фундаментальных параметров) являются основными достоинствами метода.” (стр. 60). Во-первых, не это является основным достоинством данного способа, а, во-вторых, его применение не представляется простым.

- стр. 97, 5-6 строки снизу – необходимо отметить неточность в интерпретации спектра на рис. 26: “Пик меди представляет собой излучение самой рентгеновской трубки” точнее было бы “Пик меди представляет собой рассеянное на образце излучение рентгеновской трубки и излучение меди в исследуемом образце, возбуждённое тормозным излучением рентгеновской трубки”.

- стр. 103 – для спектров флуоресценции, представленных на рис. 29, не указаны условия съёмки. Аналогичное относится и к экспериментальным данным, представленным в разделе 3.5.4.

- стр. 34 – “В обзорных статьях [107, 108] ...” – работа [108] не является обзорной.

- стр. 10, 3-4 строки вместо “основаны на возбуждении характеристических линий элементов” должно быть “основаны на возбуждении излучением

характеристических линий элементов”.

- стр. 50 и далее “ток 100 мкА” – надо бы “сила тока 100 мкА”.

- стр. 57, 6 строка вместо “накал” надо бы “нить накала”,

13-15 строки вместо “определяет ток трубки соответствует току трубки ...” должно быть “определяет силу тока рентгеновской трубки соответствует силе тока рентгеновской трубки ...”

5 строка снизу “с разрешением 128 эВ” пропущено “с разрешением 128 эВ для излучения с энергией ... кэВ”.

- стр. 58 и далее (60, отмечены терминологические неточности: “анализ химических элементов”, “метод фундаментальных параметров”; “...видно, что использование поликапиллярной линзы позволяет отчётливо увидеть содержание редкоземельных элементов ...”

- стр. 62 вместо “коэффициент подвозбуждения основной характеристической линии i -го элемента всеми характеристическими линиями остальных элементов” надо бы “коэффициент подвозбуждения излучения основной характеристической линии i -го элемента излучением всех характеристических линий остальных элементов”. Аналогично на стр. 68 вместо “рассеянные спектры рентгеновской трубки” надо бы “спектры рассеянного излучения рентгеновской трубки”.

Заключение

Высказанные замечания нисколько не умаляют значения работы и не влияют на достоверность защищаемых положений. Диссертация является завершённой работой, в которой разработаны теоретические и методические основы проведения анализа микрообъёмов растворов сложного состава. Работа в целом производит благоприятное впечатление. По теме диссертации опубликовано 13 работ, в том числе **3 статьи в рецензируемых научных журналах из списка ВАК** (“Журнал аналитической химии”, “Заводская лаборатория”, “Сорбционные и хроматографические процессы”). Результаты исследований апробированы на 7 Всероссийских конференциях по концентрированию и РФА, они хорошо известны специалистам. **Автореферат отражает основные положения диссертации.**

Рецензируемая работа «Рентгенофлуоресцентный анализ растворов с использованием капиллярной оптики» отвечает требованиям ВАК и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 "Положения о порядке присуждения учёных степеней", утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, а её автор – **А.А. Болотоков** заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности «02.00.02 – аналитическая химия».

Зав. Аналитическим центром Института земной коры СО РАН, председатель комиссии по рентгеновским методам анализа при НСАХ РАН, доктор технических наук

Анатолий Григорьевич Ревенко

Научный сотрудник Аналитического центра Института земной коры СО РАН, канд. хим. наук

Г.В. Пашкова

Отзыв рассмотрен и утверждён на семинаре Аналитического Центра 11 марта 2015 г. (протокол № 3).

664033, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128, ИЗК СО РАН. т./факс: 8-(3952)-426900.
E-mail: drf@crust.irk.ru
Моб. Тел. А.Г. Ревенко 89148777107 E-mail: xray@crust.irk.ru

