

# ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Болоткова Андзора Адалгериевича "Рентгенофлуоресцентный анализ растворов с использованием поликапиллярной оптики", представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) растворов является актуальным и перспективным направлением развития рентгеноспектрального анализа. Диапазон определяемых элементов, возможность определения элементов при их содержании в пробе от  $10^{-5}$  до  $10^2$  массовых долей в %, высокая селективность, сравнительная простота подготовки проб для анализа и высокая скорость проведения анализа определяют преимущества метода РФА по сравнению со многими спектральными, электрохимическими и другими инструментальными методами. Особый интерес представляют рентгенофлуоресцентные микроанализаторы с капиллярной оптикой, которые позволяют осуществлять анализ малых объемов вещества, включая анализ жидких проб. Несмотря на то, что принципиальная возможность анализа растворов была продемонстрирована несколько десятилетий назад, его возможности исследованы до настоящего времени недостаточно по сравнению с РФА твердых проб. С одной стороны, достаточно очевидны преимущества жидкой аналитической формы – отсутствие эффектов гетерогенности, простота подготовки образцов сравнения. С другой стороны, – рост сечения рассеяния по мере уменьшения атомного номера пробы, следовательно, – рост фона и ухудшение метрологических характеристик. Данные в литературе, даже в последнее время, достаточно противоречивы.

Учитывая сказанное, считаю тему работы **актуальной**.

**Практическую значимость** работы следует рассматривать в двух аспектах. С точки зрения аппаратуры: разработаны два макета спектрометров с капиллярной оптикой, специально ориентированных на анализ растворов, включающий необходимое программное обеспечение. В плане программного обеспечения считаю необходимым отметить включение в него алгоритма восстановления первичного спектра рентгеновской трубы. С точки зрения аналитики: разработаны способы прямого анализа концентрированных растворов и анализ малых объемов воды с использованием обнаруженного автором эффекта полного стягивания микрокапли вокруг гидрофильной частицы сорбента в ходе ее испарения с водной поверхности.

Диссертация изложена на 134 стр. текста, состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

Во введении (стр.6 – 9) дана общая характеристика работы, сформулированы ее цель, научная новизна, практическая значимость, выносимые на защиту положения. Приведена информация об апробации работы. Глава 1 (стр. 10 – 39) посвящена обзору литературы, главы 2 (стр. 40 – 53) и 3 (стр. 54 – 117) являются оригинальными, в выводах (стр. 118-119) сформулированы основные результаты диссертации, список литературы (стр. 120 – 134) содержит 140 наименований.

Обзор литературы (глава 1, стр. 10 – 27) посвящен описанию возможностей и перспектив рентгенофлуоресцентного микроанализа. Рассмотрены способы фокусировки рентгеновского излучения, включая поликапиллярную оптику, и повышение чувствительности РФА растворов, с дифракцией по энергии, различные схемы элементного анализа растворов, в том числе, комбинации РФА с сорбционным концентрированием. Особое внимание было уделено анализу воды и водным растворам.

Обзор является достаточно полным и дает правильное представление о современном состоянии проблемы. Тем не менее, имеются замечания (см. стр. 3 – 4)

Глава 2 посвящена описанию использованных материалов, элементной базы и аппаратуры, изложению экспериментальных методик, а также краткому описанию программ математической обработки спектров рентгеновской флуоресценции.

В главе 3 обсуждаются результаты, полученные в диссертации. В первом разделе главы описаны изготовленные макетный и опытный образцы приборов, которые использованы для выполнения диссертационных исследований с высокой абсолютной локальной чувствительностью  $10^{-12} - 10^{-14}$  г. Во втором разделе главы описано программное обеспечение для управления спектрометрами, в котором использован алгоритм восстановления первичного спектра рентгеновской трубы. В программе реализованы два метода количественного анализа (метод фундаментальных параметров и метод с использованием одного или более стандартных образцов). Третий раздел главы 3 диссертации посвящен обоснованию выбора поликапиллярной оптики для повышения чувствительности РФА. Показано, что использование поликапиллярной оптики на основе многоканальных линз приводит к повышению чувствительности метода РФА. В четвертом разделе главы приведены результаты экспериментальной апробации возможностей РФА с поликапиллярной оптикой, связанные с увеличением соотношения сигнал – фон. В качестве таких объектов были выбраны различные типы промышленной экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), которая представляет собой сложный многокомпонентный раствор, содержащий большое количество примесей. Пятый раздел главы 3 диссертации посвящен подготовке микропробы для рентгенофлуоресцентного микроанализа, которая использует эффект, обнаруженный диссертантом. Капля водного

раствора при ее испарении на гидрофобной поверхности практически полностью переносятся на гидрофильную поверхность этой микрограмулы. Это позволяет применять рентгенофлуоресцентный микроанализ с фокусировкой первичного излучения с помощью поликапиллярной линзы для микрограмул сорбента.

Среди результатов диссертации считаю необходимым **особо выделить следующие:**

1. Создание рентгенофлуоресцентного микроанализатора с локальностью 10 мкм и мощностью источника первичного излучения 3 Вт, с аналитическими параметрами, не уступающими рентгенофлуоресцентным спектрометрам с мощностью первичного излучения до 2кВт. Это значительно расширяет круг исследуемых объектов, в частности медико-биологическими объектами.
2. Разработку программного обеспечения для управления спектрометрами и перехода от аналитического сигнала к содержанию определяемого элемента, в котором использован алгоритм восстановления первичного спектра рентгеновской трубы.

**Все представленные автором диссертации научные результаты, защищаемые положения и рекомендации являются новыми.**

**Достоверность научных результатов, выводов и положений диссертации не вызывает сомнений.**

**Достоверность результатов и выводов диссертации убедительно подтверждена** сравнением с результатами альтернативных методов анализа и с литературными данными.

**Основные результаты диссертации опубликованы** в ведущих научных изданиях – 1 статья в «Журнале аналитической химии», 1 статья в журнале «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», 1 статья в журнале «Сорбционные и хроматографические процессы». Эти журналы входят в «Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук» ВАК РФ). Результаты диссертации неоднократно докладывались на Российских и международных конференциях и хорошо известны специалистам.

По тексту диссертации и автореферату считаю необходимым сделать следующие **замечания.**

1. К сожалению, не приведены аналитические характеристики серийных коммерческих приборов, которые используют капиллярную оптику Кумахова, например, микроанализаторы EAGLE или ORBIS фирмы EDAX или TORNADO фирмы BRUKER. Сравнение параметров показывает, что при мощности рентгеновской трубы на порядок меньше, разработанные Болотковым А.А. микроанализаторы дают возможность

определять элементы от кремния до урана с пределами обнаружения не хуже этих серийных коммерческих приборов.

2. Некорректно проведено сопоставление пределов обнаружения методов нейтронно-активационного, атомно-абсорбционного с электротермической атомизацией в графитовой кювете, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой анализа (табл. 2). Не обсуждены параметры, от которых зависит величина предела обнаружения рассматриваемого метода. Не указаны ни критерий оценки, ни объекты, для которых приведены пределы обнаружения, ни условия анализа. Позволю себе напомнить, что сравнивать какой бы то ни был параметр можно только на объектах с одинаковыми физико-химическими свойствами. В связи с этим хотелось бы в работе увидеть сравнение пределов обнаружения методов, выбранных автором, при анализе растворов или других жидкых проб.

3. При изложении вопроса об уменьшении уровня фона при использовании капиллярной линзы приведены только графики, в то время как было бы интересно видеть цифровые данные, полученные при использовании капиллярной линзы и коллиматора.

4. Утверждение о том, что при фокусировке пучка уменьшается толщина анализируемого слоя, и уменьшение площади облучения приводит к уменьшению уровня фона из-за уменьшения числа рассеивающих центров, и что результатом этого является увеличение отношения сигнал/фон, представляется неправильным, или, по крайней мере, спорным.

5. Примеры использования разработанного спектрометра с моторизованной системой позиционирования и фокальным пятном на образце 10 мкм, представлены только спектрами и экспериментальными условиями их получения в подписях к рисункам от различных проб, демонстрирующими уникальные возможности разработанной аппаратуры, без каких-либо пояснений.

6. В табл. 12 (глава 3), которая убедительно демонстрирует достоверность полученных результатов на разработанном приборе сравнением с результатами анализа альтернативными методами, имеются некоторые неточности.

Отмеченные недостатки носят частный характер, не затрагивают существа выносимых на защиту положений и не могут изменить общей высокой оценки работы.

**Автореферат** диссертации правильно и достаточно полно отражает содержание диссертации.

Диссертация А.А. Болотова представляет собой целостное научное исследование, которое содержит **решение актуальной задачи** - разработку нового прибора с

программным обеспечением для микроанализа растворов методом рентгенофлуоресцентного микроанализа с дисперсией по энергии.

Содержание работы соответствует специальности 02.00.02 – аналитическая химия, технические науки. Ее содержание отвечает следующим областям исследований из паспорта специальности:

3. Аналитические приборы.
  4. Методическое обеспечение химического анализа.
  5. Математическое обеспечение химического анализа.
  18. Аналитический контроль технологических процессов.

В рамках этой специальности представленная диссертация может рассматриваться как научно-квалификационная работа. В диссертации решена научная задача – разработаны методические основы и аппаратурное оформление РФА растворов с использованием спектрометров с капиллярной оптикой, имеющей важное значение для аналитической химии.

Диссертация в полной мере соответствует требованиям к кандидатским диссертациям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842.

Автор работы – Болотоков Андзор Адалгериевич - заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия, технические науки.

Официальный оппонент,  
доктор технических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки «Институт общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук» (ИОНХ РАН)

Т.А. Куприянова

10 марта 2015 г., г. Москва



Подпись руки тов  
удостоверяю

Зас. камеліарії ІОНХ РАН