

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Титовой Анны Денисовны на тему: «Разработка комплексных методических подходов для определения редкоземельных элементов в геологических пробах и урана в водных растворах с использованием высокоэффективных проводящих сорбентов и времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.2. Аналитическая химия

**Актуальность избранной темы.** Большинство методов определения редкоземельных элементов в геологических пробах, такие как ИСП-АЭС и ИСП-МС, включают сложную длительную пробоподготовку для перевода аналитов в раствор. Наиболее распространенный среди неразрушающих методов контроля – рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) – недостаточно чувствителен и ограничен определением ограниченного числа основных компонентов анализируемых проб. В этой связи актуальность обсуждаемой работы, направленной на определение большой серии редкоземельных элементов в геологических пробах на уровне нескольких *ppb* с использованием простейшей пробоподготовки, не вызывает сомнений. Времяпролетная масс-спектрометрия с импульсным тлеющим разрядом позволяет избежать проблем растворения, разложения, разбавления и загрязнения, которые возникают для методов, требующих перевода аналитов в раствор.

Другой актуальной химико-аналитической задачей, решению которой посвящена обсуждаемая работа, является определение микроконцентраций урана в природных водах, что особенно актуально для Северо-Западного региона РФ, где фоновые концентрации этого элемента довольно высоки. Актуальность работы подтверждает её поддержка со стороны Российского научного фонда.

**Степень обоснованности положений, выводов и рекомендаций.** Для достижения поставленной цели работы диссертантке было необходимо обосновать выбор методов пробоподготовки и анализа геологических проб, найти оптимальную схему их инструментальной реализации, обосновать алгоритм обработки экспериментальных данных и выбрать конкретные подходы к стандартизации разработанной схемы. Большинство поставленных в обсуждаемой работе задач были успешно решены.

Существующие методы анализа геологических проб на содержание редкоземельных элементов можно разделить на разрушающие и неразрушающие. В работе был выбран неразрушающий метод анализа – масс-спектрометрия с тлеющим разрядом, не требующий многочасовых процедур по разложению горных пород. Этот

метод априорно обеспечивает меньшую продолжительность анализа и относительно низкие случайные и систематические погрешности. По сравнению с другим неразрушающим методом – масс-спектрометрией с лазерной абляцией – выбранный метод обладает значительно более высокой прецизионностью (повторяемостью) и позволяет значительно легче решить проблему стандартизации анализа.

Традиционные методы сорбционного концентрирования включают стадию десорбции сорбированных аналитов, что приводит их разбавлению и увеличивает продолжительность концентрирования. В последние годы предложены различные варианты РФА, нейтронно-активационного анализа и спектрофотометрического определения сконцентрированных аналитов непосредственно на сорбенте. Именно эта более прогрессивная схема анализа была реализована в настоящей работе для определения урана в водных растворах. В качестве сорбента были выбраны токопроводящие углеродные нанотрубки, обладающие необходимым сорбционным сродством по отношению к уранил-иону.

Полностью обоснованным представляется и сделанный диссертанткой выбор в пользу метода относительных чувствительностей для расчета концентраций определяемых элементов. Подобный выбор оправдан в условиях отсутствия стандартных материалов при осуществлении масс-спектрометрии с тлеющим разрядом.

**Достоверность результатов.** Обсуждаемая диссертационная работа отличается высокой степенью достоверности полученных результатов и выводов. Работа выполнена на современном аналитическом оборудовании, внесенном в государственный реестр средств измерений – времяпролетном масс-спектрометре с импульсным тлеющим разрядом Люмас-30. Характеристики серийно выпускаемых углеродных нанотрубок, использованных в качестве сорбента для концентрирования урана, исследованы с помощью общепринятых методов и современных измерительных приборов. В качестве объектов исследования были выбраны реальные геологические пробы, правильность разработанных схем определения редкоземельных элементов подтверждена анализом сертифицированных стандартных образцов состава, а в случае определения урана в водных растворах подтверждена общепринятым в аналитической химии методом «введено – найдено».

Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях в ведущих зарубежных и отечественных журналах и доложены на двух международных конференциях. Основное содержание диссертационной работы соответствует её названию и полностью отражено в научных публикациях автора.

**Научная новизна и практическая значимость.** Одним из основных элементов научной новизны рассматриваемой работы является разработка нового универсального подхода, состоящего в определении широкого круга элементов, включая редкоземельные металлы, в геологических объектах методом времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом с минимальной пробоподготовкой. Ранее возможности этого метода применительно к определению редкоземельных элементов исследованы не были. Установлено, что разработанный подход позволяет определять не менее 24 элементов в геологических пробах, начиная с концентраций аналитов 10 *ppb*. Доказана правильность предложенной схемы анализа с использованием сертифицированных стандартных образцов состава.

Для определения урана в водных растворах в настоящей работе был впервые осуществлен прямой анализ сорбента методом времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом путем распыления сорбента с сорбированным на нем ураном. Предложенный способ обеспечивает определение урана, начиная с содержания 0,2 *ppb*, которое сопоставимо с фоновыми содержаниями урана в природных водах и значительно ниже его ПДК в питьевой воде.

#### **Замечания и вопросы.**

1. В обзоре литературы слишком подробно описаны не являющиеся предметом защиты способы вскрытия геологических проб в ущерб сопоставлению возможностей современных методов анализа этих проб, основные сведения о которых вынесены в приложение и остались без подробных комментариев.

2. В таблицах 11, 15, 16 и 17 не приведены статистические критерии, подтверждающие правильность предложенных методик определения редкоземельных элементов, подобно тому, как это сделано в табл. 18.

3. Автор рассмотрел несколько вариантов сорбционного концентрирования урана, но оставил без внимания, самый, по мнению рецензента, эффективный: динамическое концентрирование урана из потока пробы в колонке с гранулированным сорбентом с его последующим прессованием.

4. На стр. 104 для концентрирования урана в качестве оптимального рекомендован диапазон значений pH от 4 до 7. Однако при этом степень извлечения урана, как следует из рис. 23, составляет (60–70) %, и это обстоятельство никак не комментируется.

5. В случае выбранного автором статического варианта сорбции степень извлечения аналитов очень сильно зависит от соотношения объемов пробы и сорбента. Однако результаты исследований по этому влиянию в работе не представлены.

**Замечания по используемой терминологии.**

1. Для характеристики точности анализа вместо общепринятого в настоящее время термина «погрешность» в работе используется устаревший термин «ошибка» (стр. 12, 25, 41, 98, 114), который в современной метрологии имеет совершенно другой смысл.

2. Автор использует термин «референтный метод» (стр. 3, 61, 84, 85, 90). Согласно Федеральному закону № 254-ФЗ от 21.07.2014 (статья 5, п. 5.1) «... референтная методика (метод) измерений утверждаются федеральным органом исполнительной власти, осуществляющим функции ... в области обеспечения единства измерений». Утверждена ли методика сравнения, которую использует автор для проверки правильности, в качестве референтной?

**Технические недочеты.**

1. В подписи к рис. 4 (стр. 59) под номерами 3 и 4 вместо названия узлов ячейки указаны материалы, из которых они изготовлены (керамика и кварц).

2. На стр. 68 (5 строка сверху) вместо «заряд мог не зажечься», следовало бы написать «разряд мог не возникнуть».

Указанные замечания в некоторой степени снижают общее впечатление от диссертационной работы Титовой А.Д., но не влияют на положительное заключение о её соответствии предъявляемым требованиям.

**Заключение.** Диссертация Титовой Анны Денисовны на тему: «Разработка комплексных методических подходов для определения редкоземельных элементов в геологических пробах и урана в водных растворах с использованием высокоэффективных проводящих сорбентов и времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а соискатель Титова Анна Денисовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.2. – Аналитическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета

Доктор химических наук, профессор, профессор

19.10. 2022

Родинков Олег Васильевич