

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Кошель Елизаветы Сергеевны «Дуговой атомно-эмиссионный анализ в контроле качества редкоземельных металлов и их оксидов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Диссертационная работа Кошель Елизаветы Сергеевны является научным исследованием возможностей дугового атомно-эмиссионного анализа РЗМ и их оксидов с применением современного спектро-аналитического комплекса, включающим новый методологический подход к разработке методик как прямого определения примесных элементов, так и комбинированного химико-спектрального с предварительным отделением мешающих элементов. Исследование базируется на полученной в работе фактической информации о влиянии матрицы и режимов проведения анализа на интенсивности спектральных линий определяемых элементов.

Результаты исследований изложены в диссертации, которая состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (главы 2-6), выводов, списка литературы из 182 наименований.

В главе 1 «Аналитический контроль редкоземельных металлов и их оксидов – актуальность, текущее состояние и направления совершенствования» приведен литературный обзор. Кошель Е.С. описывает минеральные запасы и производство редкоземельных металлов, а также области применения редкоземельных металлов и их оксидов, требования к чистоте редкоземельных металлов и их оксидов. На основании проведенного литературного обзора Е.С. Кошель показала, что современное состояние дугового атомно-эмиссионного анализа (ДАЭА) позволяет рассматривать его как достойное дополнение к широко распространенным методам ИСП-АЭС и ИСП-МС для анализа РЗМ и материалов на их основе. Отмечается, что комплексные исследования новых возможностей метода ДАЭА применительно к анализу РЗМ и материалов на их основе не проводились, поэтому особенно остро стоит вопрос о разработке методологического подхода к использованию современных возможностей ДАЭА для анализа РЗМ и материалов на их основе. Существующая нормативная база по методам анализа РЗМ не отвечает требованиям, предъявляемым к современным методикам анализа.

Во второй главе «Общий методический подход к дуговому атомно-эмиссионному анализу чистых редкоземельных металлов и их оксидов» на первом этапе исследований обосновывается выбор объектов исследования, приводит физико-химические особенности ДАЭА редкоземельных металлов и их оксидов. Второй этап связан с исследованием возможностей прямого (инструментального) дугового атомно-эмиссионного определения примесей в чистых РЗМ и материалах на их основе. Изучаются все ограничения, связанные с мешающим воздействием со стороны матричных и сопутствующих элементов. Третий этап посвящен исследованиям и разработке дугового химико-атомно-эмиссионного метода анализа, включающего выбор способа выделения искоемых элементов из матрицы пробы, подбор условий анализа концентрата, разработку способа контроля правильности получаемых результатов. Е.С. Кошель отмечает, что в качестве сорбента для выделения и концентрирования As из оксидов РЗМ целесообразно и перспективно использовать S,N-содержащих сорбенты, при этом попутно можно количественно выделить Bi, Sb, Cu, Te. Завершающей стадией является оценка метрологических характеристик разработанных методик в соответствии с Рекомендациями по межгосударственной стандартизации РМГ 61-2010 и их экспериментальная апробация с контролем правильности на основе стандартных

образцов, межметодных и межлабораторных сличений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

В главе 3 «Исследование аналитических возможностей дугового атомно-эмиссионного анализа чистых редкоземельных металлов и их оксидов» подробно описывается используемый спектральный комплекс, в который входит генератор «Шаровая молния» со штативом «Глобула» и спектрометр высокого разрешения «Гранд». Для обработки спектров применялась программа «АТОМ 3.3», позволяющая выполнять всю необходимую обработку атомно-эмиссионных спектров и вычисление концентраций. В качестве дополнительного оборудования использовались атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 фирмы ThermoElectronCorp. (США) с радиальным наблюдением плазмы; атомно-абсорбционный спектрофотометр с электротермической атомизацией Z 3030 (PerkinElmer); масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой X-7 (Thermo Electron Corp., США).

Исследование условий проведения анализа каждого объекта – важный этап при разработке методик дугового атомно-эмиссионного анализа. Рассмотрены различные режимы работы генератора, влияющие на аналитический сигнал, показана эффективность применения при анализе оксидов РЗМ комбинированного режима работы генератора в процессе экспозиции. Огромная работа проведена по установлению индивидуального времени экспозиции для каждого элемента-примеси и предложен способ расчета величины аналитического сигнала с учетом фракционного испарения элементов. Изучено влияние на скорость испарения пробы, параметры плазмы и интенсивность линий определяемых элементов формы и размера графитовых электродов. Выбраны оптимальные конфигурации и межэлектродные расстояния для анализа каждого из оксидов иттрия, скандия, европия, гадолиния, неодима. Проведена большая работа по выбору аналитических линий определяемых элементов с учетом наложения линий основы. Разработаны способы минимизации мешающего матричного влияния за счет совместного применения спектрального буфера (графитовый порошок) и носителей. На основании проведенной работы в каждом конкретном случае выбраны условия проведения анализа, позволяющие снизить матричные эффекты и спектральные интерференции и повысить чувствительность определения РЗП и НРЗП. В выбранных условиях анализа оценены пределы обнаружения и определения примесей в оксидах иттрия, гадолиния, неодима, европия и скандия. Из приведенных данных по оценке пределов определения видна эффективность предложенных подходов к анализу РЗМ и их оксидов.

В главе 4 «Исследование аналитических возможностей дугового химико-атомно-эмиссионного анализа чистых оксидов редкоземельных металлов» выбраны условия сорбционного концентрирования As, Te, Bi, Cu, Sb с применением S,N-содержащего сорбента, определена оптимальная кислотность среды для проведения сорбции, установлено время выделения примеси в концентрат, выявлены факторы, влияющие на полноту сорбции. При оптимальных условиях степень извлечения As, Te, Bi, Cu, Sb составляет 92 – 99 %. Для оптимизации процедуры проведения ДАЭА концентрата примесей рассмотрены различные схемы проведения сорбционного концентрирования и последующей обработки полученного концентрата. Выбраны условия их количественного определения ДАЭА в диапазоне концентраций $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-2}$ % масс. Проверка правильности получаемых результатов проведена с использованием стандартных образцов состава и посредством межметодных сличений.

Глава 5 «Разработка методик спектрального и химико-спектрального дугового атомно-эмиссионного анализа чистых редкоземельных металлов и их оксидов». В результате проведенных исследований было установлено, что снижение пределов обнаружения примесей в РЗМ и их оксидах происходит лишь в условиях, индивидуально подобранных для каждого анализа, при этом определение редкоземельных примесей (РЗП) и нередкоземельных примесей (НРЗП) проводится отдельно. Для

каждого из выбранных редкоземельных элементов (иттрия, гадолиния, неодима, европия, скандия и их оксидов) приведены разработанные методики инструментального дугового атомно-эмиссионного определения Al, Bi, Cd, Ca, Ce, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Fe, La, Pb, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm, V, Y, Yb, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti, Zn (в диапазоне концентраций $2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ % масс.). Контроль правильности методики проводили с использованием отраслевых стандартных образцов. Показано, что между полученными результатами и аттестованными значениями в анализируемых стандартных образцах нет значимого различия.

Разработана методика химико-спектрального дугового атомно-эмиссионного определения As, Bi, Sb, Cu, Te (в диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ % масс.) после сорбционного концентрирования с применением S,N-содержащего сорбента ЭДМ в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и их оксидах. Контроль правильности методики проводили на основании межметодных сличений. В качестве методик сравнения использовали методики атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа и масс-спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой, между полученными результатами методами ДАЭА, ИСП-АЭС и ИСП-МС нет значимого различия.

Комплексное применение новых подходов и современных возможностей спектрального оборудования и программного обеспечения позволило разработать методики анализа чистых иттрия, гадолиния, неодима, европия, скандия и их оксидов без предварительного растворения пробы с расширенным кругом определяемых примесей и улучшенными метрологическими характеристиками по сравнению со стандартизованными методиками. Сопоставляя диапазоны определяемых содержаний стандартизованных методик и разработанной методики, видно, что для большинства РЗП примесей удалось в разы снизить нижнюю границу определяемых содержаний, а для НРЗП в десятки раз.

Разработанные методики аттестованы и внедрены в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности «Гиредмет». (Приведены в приложении А и Б).

Глава 6 «Применение дугового атомно-эмиссионного анализа в контроле качества высокочистых нанодисперсных оксидов европия и гадолиния».

Разработанные Кошель Е.С. методики ДАЭА внедрены для контроля качества веществ, получаемых в процессе производства нанодисперсных оксидов европия и гадолиния. Представлена схема включения ДАЭА в технологический процесс получения нанодисперсных оксидов европия и гадолиния. Обосновывается применение дугового атомно-эмиссионного анализа для входного контроля исходного сырья при определении диапазонов содержаний элементов, пригодности выбранной методики анализа для дальнейшего количественного анализа. Кошель Е.С. отмечает, что возможности современного ДАЭА позволяют в режиме реального времени применять различные подходы при подготовке пробы и обработке полученной спектральной информации в программе анализа, что является необходимым условием при аналитическом контроле стадий технологического процесса. Кошель Е.С. описывает применение комбинации способов очистки и варьирования циклов очистки в зависимости от содержания примесей, на примере демонстрирует необходимость оперативного контроля качества получаемых веществ с применением ДАЭА после каждой стадии технологического процесса по получению нанодисперсных оксидов европия и гадолиния.

Выводы по работе написаны четко и охватывают все важные результаты проведенных исследований.

Научная новизна заключается в новом методологическом подходе при разработке методик атомно-эмиссионного анализа РЗМ и их оксидов, в результате которого

-выявлено и исследовано влияние матричного состава, условий проведения анализа на кинетику испарения редкоземельных (РЗП) и нередкоземельных (НРЗП) примесей в оксидах Y, Gd, Nd, Eu и Sc;

-предложены и реализованы способы минимизации мешающего матричного влияния и снижения пределов определения примесей в оксидах Y, Gd, Nd, Eu и Sc;

-предложен и разработан способ высокочувствительного определения примесей с предварительным сорбционным концентрированием.

Очень высока **практическая значимость работы**. Разработанные методики аттестованы и внедрены в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности «Гиредмет».

Достоверность защищаемых положений обеспечена тщательностью проведенных исследований, применением комплекса высокочувствительных аналитических методов, использованием современного программного обеспечения, все экспериментальные данные получены в результате статистически значимых количества опытов. Контроль правильности методик проведён с использованием отраслевых стандартных образцов и межметодных сличений.

Личный вклад. Диссертационная работа является самостоятельно выполненным научным исследованием. Автор лично проводил все эксперименты, поражает та тщательность, с которой проведены исследования и разработка методик анализа РЗМ и их оксидов. Кошель Е.С. отлично владеет техникой атомно-эмиссионного спектрального анализа и является специалистом высокого класса.

Апробация работы и публикации. Основные положения исследования докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях. По материалам диссертации опубликованы 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, и 3 тезисов докладов.

Основные достоинства работы. В литературном обзоре Е.С. Кошель собрала обширную информацию о минеральных запасах и производстве редкоземельных металлов, а также области применения редкоземельных металлов и их оксидов, требования к чистоте редкоземельных металлов и их оксидов. На основании проведенного литературного обзора Е.С. Кошель показала, что современное состояние дугового атомно-эмиссионного анализа (ДАЭА) позволяет ему занимать достойное место наряду с широко распространенными методами ИСП-АЭС и ИСП-МС для анализа РЗМ и материалов на их основе.

Важнейшим этапом работы является обоснование общего методологического подхода к разработке методик дугового атомно-эмиссионного анализа чистых редкоземельных металлов и их оксидов. Исследованы условия проведения анализа каждого объекта при разработке методик дугового атомно-эмиссионного анализа. Тщательно изучены факторы, влияющие на аналитический сигнал; показана эффективность применения при анализе оксидов РЗМ комбинированного режима работы генератора в процессе экспозиции. Огромная работа проведена по установлению индивидуального времени экспозиции для каждого элемента-примеси и предложен способ расчета величины аналитического сигнала с учетом фракционного испарения элементов. Разработаны способы минимизации мешающего матричного влияния за счет совместного применения спектрального буфера и носителей. На основании проведенной работы в каждом конкретном случае выбраны условия проведения анализа, позволяющие снизить матричные эффекты и спектральные интерференции и повысить чувствительность определения РЗП и НРЗП.

В результате проведенных исследований для каждого из выбранных редкоземельных элементов (иттрия, гадолиния, неодима, европия, скандия и их оксидов) разработаны методики инструментального дугового атомно-эмиссионного определения Al, Bi, Cd, Ca, Ce, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Fe, La, Pb, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Sm, Sc,

Tb, Tm, V, Y, Yb, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti, Zn (в диапазоне концентраций $2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ % масс.). Разработана методика химико-спектрального дугового атомно-эмиссионного определения As, Bi, Sb, Cu, Te (в диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ % масс.) после сорбционного концентрирования с применением S,N-содержащего сорбента ЭДМ в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и их оксидах. Разработанные методики аттестованы и внедрены в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности «Гиредмет».

На примере технологического процесса по получению нанодисперсных оксидов европия и гадолиния, показаны возможности дугового атомно-эмиссионного анализа для контроля качества оксидов РЗМ на разных стадиях процесса. Разработанные методики эффективны, универсальны и применимы для широкого круга объектов производства веществ и материалов на основе РЗМ.

Наряду с отмеченными достоинствами имеется ряд замечаний:

1. В описании установки (Стр. 56 3.1.1 Аппаратура) следовало бы указать, что все приборы спектроаналитического комплекса изготовлены фирмой «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия. Программное обеспечение «Атом» также разработано этой фирмой.

2. На стр. 59 3.2 Исследование влияния условий проведения анализа и параметров спектрометра на аналитический сигнал. В спектрометре Гранд менять параметры невозможно конструктивно, очевидно речь шла о параметрах спектроаналитического комплекса, это относится и к табл. 5.1, 5.3, 5.5, 5.7, 5.9. Достаточно: Исследование влияния условий проведения анализа на аналитический сигнал.

3. Стр. 60 «Исследование влияния основы оксидов РЗМ на кинетику испарения примесей». Экспериментально (рис.3.1, 3.2) показано только влияния оксидов РЗМ на интенсивность спектральных линий, нет результатов исследования кинетики испарения примесей. Рассуждения «влияние основы на интенсивность линий примесных элементов можно объяснить нарушением локального термодинамического равновесия плазмы» носят излишне общий характер, тем более что приведенные в табл.3.4 данные T и не можно рассчитать только в предположении ЛТР.

4. На стр. 65. Вывод: «Из таблицы 3.3 видно, что с увеличением содержания графитового порошка в смеси с оксидом РЗМ температура плазмы увеличивается» правильное переформулировать: При увеличении содержания оксида РЗМ в буферной смеси с графитом температура снижается.

5. Рис.3.4 был бы более информативен, если бы иллюстрировал выгорание одного и того же элемента в различных оксидах РЗМ, с указанием энергии возбуждения. Это замечание относится и к рис.3.5,3.6,

6. В качестве мелких замечаний можно отметить, что в работе встречаются неудачные термины, например «атомарный пар» (стр.34), «облако разряда» (стр.37), «облако дуги» (стр.41), «угольная дуга» (стр.68) «угольный порошок» (стр.73), «активное парообразование РЗП» (стр.79). Нет однообразия в подписях: Рисунок 3.5 – Кривые испарения и Рисунок 3.11 – Кривые выгорания

Перечисленные замечания не снижают достоинств интересного исследования, выполненного на высоком научном уровне.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертация Е.С.Кошель является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится новое решение актуальной научной задачи – исследованы

возможности дугового атомно-эмиссионного анализа в контроле качества редкоземельных металлов и оксидов, имеющей важное значение для аналитической химии и промышленности редких металлов.

Результаты диссертационного исследования Кошель Елизаветы Сергеевны, их новизна и практическая значимость соответствуют паспорту специальности 02.00.02- аналитическая химия, в частности, П.2. Методы химического анализа; П.4. Методическое обеспечение химического анализа; П.6. Метрологическое обеспечение химического анализа; П.9. Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения; П.19. Сертификация веществ и материалов по химическому составу.

Диссертационная работа Кошель Елизаветы Сергеевны «Дуговой атомно-эмиссионный анализ в контроле качества редкоземельных металлов и их оксидов» соответствует требованиям пп.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842(в редакции от 28.08.2017), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв составила

С. Заякина

Заякина Светлана Борисовна

Доктор технических наук (02.00.02).
Ведущий научный сотрудник
Лаборатория геохимии благородных и редких элементов
Государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева
Сибирское отделение Российской Академии наук

Адрес: 630090 Новосибирск
Пр. академика В.А. Коптюга д.3
<http://www.igm.nsc.ru>
zayak@igm.nsc.ru
тел. сл. 8(383)373-05-26 доп.268
моб. 8-953-867-35-80

Я, Заякина Светлана Борисовна, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 002.021.01 и их дальнейшую обработку

02.11.2018

Подпись Заякиной Светланы Борисовны заверяю

Ученый секретарь
Государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева
Сибирское отделение Российской Академии наук



Д.А. Самданов

Д.А. Самданов

Сведения об оппоненте
 по диссертационной работе Кошель Елизаветы Сергеевны на тему
«Дуговой атомно-эмиссионный анализ в контроле качества редкоземельных металлов и их оксидов»
 представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
 по специальности 02.00.02 — аналитическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Заякина Светлана Борисовна
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.02- Аналитическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор технических наук
Ученое звание	
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)
Занимаемая должность	Ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	630090 Новосибирск пр. Академика В.А. Коптюга д.3
Телефон	8(383)373-05-26 доб.268
Адрес электронной почты	zayak@igm.nsc.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Myagkaya, I. N.; Lazareva, E. V.; Gustaitis, M. A.; Zayakina, S. B.; et al. Gold in the sulfide waste-peat bog system as a behavior model in geological processes, Doklady Earth Sciences. 2013V. 453 № 1 Pages: 1132-1136 2. Kuptsov, A. V.; Zayakina, S. B.; Saprykin, A. I. Study of the Temperature Distribution and Spectral Line Intensity of Noble Metals in the Height of the Plasma Plume of Two-Jets Plasma Torch//Inorganic materials. 2015 V. 81 № 1-II P. 52-55 3. Zayakina, S. B.; Lesnov, F. P.; Anoshin, G. N.; et al. Capabilities of a «Grand-Potok» System for Atomic-Emission Determination of Noble Metals in the Samples from Hydrotherms near the Volcanoes of the Kuril Islands //Inorganic Materials. 2015 V. 81 № 1-II P. 38-41 4. А.В. Купцов, С.Б. Заякина, А.И. Сапрыкин Применение математического метода многофакторного планирования эксперимента для оптимизации условий атомно-эмиссионного определения благородных металлов с использованием дугового двухструйного плазматрона// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015 т.81, №1 с.15-19. 5. Купцов А.В., Сапрыкин А.И., Заякина С.Б., Дзюба А.А. Оценка возможностей сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа с применением двухструйного плазматрона // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2017. - Т.83. - № 2. - С.5-11. - ISSN 1028-6861. 6. Шавекин А.С., Купцов А.В., Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Сравнение результатов сцинтилляционного анализа, полученных с использованием на установки «Гранд-Поток» и дугового двухструйного плазматрона //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017.Т. 83. №1.

Часть II.C.97-100.

7. Г. Н. Аношин, С.Б. Заякина, А.Н. Путьмаков. Глава 9. Атомно-эмиссионный спектральный анализ и науки о Земле. //в кн.: *Химический анализ в геологии и геохимии./ ред. Г.Н.Аношин. Новосибирск: Академ. Издательство «Гео».С.234-243.*
8. В.Г. Гаранин, С.Б. Заякина, Г.Н.Аношин, В.А. Лабусов, А.Н. Путьмаков. Глава 10. Современный сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ в геолого-геохимических исследованиях. //в кн.: *Химический анализ в геологии и геохимии./ ред. Г.Н.Аношин Новосибирск: Академ. Издательство «Гео».С. 244-254*
9. С.Б. Заякина, Г.Н.. Аношин. Ф.П. Леснов. Глава 13. Атомно-эмиссионное определение благородных металлов в природных гидротермах, связанных с активным вулканизмом (на примере Курильских островов) //в кн.: *Химический анализ в геологии и геохимии./ ред. Г.Н.Аношин Новосибирск: Академ. Издательство «Гео».С.270 -275*

Ученый секретарь ИГМ СО РАН, к.г.-м..н.



Samdanov D. A. (Самданов Д. А.)

2-68-Заявка