



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор ФГУП ВИМС
докт. г.-м.н, профессор
Г.А.Машковцев
« 8 » ноября 2018 г.

Отзыв ведущей организации
на диссертацию Кошель Елизаветы Сергеевны
на тему: «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

Редкоземельные металлы (РЗМ) и их оксиды широко востребованы в современных высокотехнологичных отраслях промышленности. К их чистоте нередко предъявляются жесткие требования, качество и цена конечных продуктов в значительной степени определяется наличием примесей. Поэтому важное место в производстве РЗМ и их оксидов занимает контроль химического состава. Применение для целей аналитического контроля дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии (ДАЭА) имеет большие перспективы. Прежде всего, за счет одновременного с высокой чувствительностью определения большого числа примесных элементов. Вопрос повышения чувствительности метода для аналитического контроля состава чистых и особо чистых редкоземельных продуктов стоит особенно остро. Прямой атомно-эмиссионный спектральный анализ является одним из наиболее информативных и экономически эффективных аналитических методов, требующим для своей реализации сравнительно простого и недорогого оборудования. Однако до недавнего времени применение ДАЭА сдерживалось несовершенством спектральной аппаратуры и недостаточным методическим обеспечением. Развитие вычислительной техники, реализация возможности одновременной регистрации излучения большого числа спектральных линий создали за последние годы предпосылки для более широкого применения ДАЭА, вариантов, основанных на теории метода, ранее ограниченных несовершенством способов обработки спектров и недостаточными вычислительными ресурсами. Поэтому весьма актуальной и практически важной задачей является развитие и реализация методического подхода к ДАЭА РЗМ и их оксидов на основе применения современной аппаратуры с многоканальной регистрацией эмиссионных спектров и усовершенствованных способов учета матричных эффектов. Не менее актуальным является разработка способов ДАЭС инструментального и химико-спектрального анализа РЗМ и их ок-

сидов с целью создания методик с улучшенными метрологическими характеристиками. Решению этих задач и посвящена рецензируемая диссертационная работа.

В диссертации охарактеризованы РЗМ как объект анализа, на основании обзора литературных данных проведен сравнительный анализ аналитических методов, используемых для аналитического контроля, показаны конкурентные преимущества и намечены перспективы использования ДАЭА. В последние годы возможности метода существенно расширились в связи с успехами в микроэлектронике и компьютерной технике, за счет применения многоэлементных твердотельных приемников излучения. На сегодняшний день аппаратная база ДАЭА полностью модернизирована, программное обеспечение позволяет управлять процессом на разных стадиях анализа и эффективно учитывать интерференции линий спектра.

В качестве объекта исследования соискателем выбраны иттрий, гадолиний, неодим, европий, скандий и их оксиды. Обычно для создания идентичных условий испарения и возбуждения спектров анализируемые РЗМ переводят в оксиды.

Оксиды РЗМ имеют высокие температуры плавления и кипения и переходят в газообразное состояние преимущественно без изменения состава конденсированной фазы, что ограничивает возможность проведения химических реакций в кратере электрода с образованием более летучих соединений. Автор диссертации рассмотрел процессы, обуславливающие излучение линий при испарении вещества в источнике возбуждения спектра. Основными процессами при испарении оксидов РЗМ из кратера электрода являются реакции термической диссоциации полуторных оксидов до монооксидов и металлов. Среди всех оксидов РЗМ условно выделены легколетучие оксиды Sm, Eu, Yb, оксиды средней летучести Nd, Dy, Tm и труднолетучие оксиды Pr, Ce, Ho, Er, Lu, La, Tb, Gd.

Элементы основы существенно влияют на процессы, протекающие в кратере электрода и плазме дугового разряда. Соискатель исследовал влияние матричных элементов на аналитические сигналы определяемых примесных элементов и установил, что при увеличении содержания матричного элемента в плазме дугового разряда интенсивность излучения линий элементов-примесей уменьшается.

Для ослабления влияния состава пробы на результаты анализа в пробу вводят буфер, в качестве которого часто используют графитовый порошок. Автор диссертации исследовал влияние содержания графитового порошка, смешанного с пробой, на поведение исследуемых примесей для каждого из изучаемых оксидов РЗМ. Было установлено, что с увеличением содержания графитового порошка в смеси возрастает температура плазмы, что, в свою очередь, влияет на интенсивность излучения аналитических линий примесных элементов. Изучив изменения этих интенсивностей, соискатель нашел, что

максимальные значения интенсивности излучения исследуемых примесей в оксидах иттрия, гадолиния, неодима, европия и скандия наблюдаются при температурах 5400-5800 °С. Увеличение содержания графитового порошка приводит к изменению в динамике поступления примесей, что может быть связано не только с изменением температуры плазмы, но и с взаимодействием оксидов РЗМ с углеродом с образованием карбидных соединений или восстановлением оксидов РЗМ до металлов. Добавление к пробе некоторых соединений может ослабить или усилить испарение определяемого элемента.

Для уменьшения влияния состава пробы на температуру разряда к пробе добавляют носители - соединения элементов с достаточно высокой летучестью в угольной дуге. В работе исследовано влияние носителей NaCl, NaF, S, Ga₂O₃.

Соискатель установил, что для легколетучих и среднелетучих элементов примесей присутствие Ga₂O₃ увеличивает время их пребывания в зоне разряда и увеличивает интенсивность излучения аналитических линий. Сера не оказывает влияния на динамику поступления труднолетучих примесей. В присутствии NaCl, NaF, Ga₂O₃ происходит сдвиг начала активного парообразования примесей. При этом наибольшие значения интенсивности наблюдаются при введении в плазму дугового разряда NaCl.

Диссертантом исследованы влияния формы и размеров электрода на аналитический сигнал и выбраны такие формы и размеры электродов, которые обеспечивают наилучшую чувствительность при анализе оксидов иттрия, гадолиния, неодима, европия и скандия.

На основании сравнения интенсивностей излучения линий примесных элементов при варьировании различных режимов работы генератора автором диссертации предложено комбинировать в одной экспозиции несколько режимов тока, меняя условия парообразования пробы, и за счет фракционного испарения элементов минимизировать матричные влияния. Для расчета величины аналитического сигнала соискатель предложил устанавливать индивидуальную экспозицию для каждого элемента-примеси с учетом выгорания элемента, что позволило значительно снизить предел определения исследуемых примесей.

Чувствительности прямого ДАЭА недостаточно для целей аналитического контроля мышьяка в РЗМ и продуктах из них. В связи с этим в работе предложено проводить его сорбционное выделение и концентрирование с использованием S,N-содержащего сорбента на основе первичного этилендиамина. Сорбцию мышьяка проводили из 0,1 М раствора HCl, попутно в сорбционный концентрат количественно извлекаются висмут, медь, сурьма и теллур. На степень сорбции влияет время контакта сорбента с раствором. Как установил соискатель, при нагревании до 100⁰С и постоянном перемешивании полная

сорбция проходит в течение 60 минут. Для оптимизации проведения ДАЭА концентрата в диссертации рассмотрены различные схемы сорбционного концентрирования и последующей обработки концентрата и выбрана схема с введением графитового порошка в процессе сорбции.

Полученные диссертантом результаты исследования положены в основу разработанных методик определения редкоземельных и нередкоземельных примесей в РЗМ и их оксидах атомно-эмиссионным методом. Методики метрологически аттестованы и внедрены в производство. В диссертации приведены примеры применения разработанных методик для контроля состава на разных стадиях технологического процесса производства РЗМ продуктов.

К недостаткам работы следует отнести неудачные формулировки научной новизны. Из них не возникает ясность, в чем суть новизны диссертационной работы. Скажем, априори можно предположить влияние матричного состава, условий проведения анализа и параметров спектрометра на кинетику испарения определяемых элементов. Какие именно факторы, не учитываемые ранее, выявлены и исследованы соискателем? Кем и какие предложены и реализованы способы минимизации мешающего матричного влияния и снижения пределов определения примесей, в чем их суть и новизна? Тот же вопрос возникает при прочтении формулировки третьего пункта научной новизны. Вместе с тем все это полно и убедительно раскрыто в тексте диссертации.

Схожие претензии можно предъявить к некоторым формулировкам защищаемых положений. «Новые методические подходы...»(п.3)- в чем их суть, какие именно подходы выносятся на защиту? «Способ сорбционного отделения и концентрирования...» (п.4) - в чем суть, что защищает соискатель?

Данные табл.5.2, 5.4, 5.6, 5.8, 5.10, наверное, можно было бы дополнить, добавив количество определений, по которым рассчитаны доверительные интервалы. По-видимому, следовало бы объяснить заметно более широкий, как правило, доверительный интервал для результатов ДАЭА в сравнении с данными анализа ИСП АЭ и МС методами. В некоторых случаях доверительный интервал данных ДАЭА уже, чем у аттестованных значений в стандартных образцах(табл. 5.2 Fe СО 48-4-10-85, Er, Al СО-1//5/10; табл. 5.8 Yb СО-1/3/10), почему?

Возможно, для аттестованных методик анализа имело бы смысл указать методику расчета метрологических характеристик и описать эксперимент по их установлению.

В тексте диссертации отсутствуют ссылки на работы автора, отсюда не всегда легко отделить компилятивный материал от оригинальных исследований.

В перечне литературы отсутствует работа[184], ссылка на которую есть в тексте.

Однако, отмеченные недостатки не затрагивают сущности работы. Соискателем выполнены оригинальные исследования, получены новые научные результаты, имеющие важное практическое значение. Полученные диссертантом результаты исследования положены в основу разработанных методик определения редкоземельных и нередкоземельных примесей в РЗМ и их оксидах. Методики метрологически аттестованы в широких интервалах содержаний примесных элементов и внедрены в производство.

Новизна рассматриваемой диссертационной работы состоит прежде всего в разработке общего методического подхода к многоэлементному анализу РЗМ и их оксидов на основе применения современной аппаратуры с многоканальной регистрацией эмиссионных спектров, усовершенствованных способов учета матричных эффектов и решении на этой базе комплексной задачи аналитического контроля РЗМ и их оксидов методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии.

Основные результаты диссертации опубликованы. Статьи опубликованы в изданиях, входящих в перечень «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора и кандидата наук». Результаты диссертации неоднократно докладывались на российских научных конференциях.

Результаты диссертационных исследований могут быть использованы в практике работы лабораторий геологического и металлургического профиля, на горно-обогатительных комбинатах для аналитического контроля РЗМ-продукции, в таможенной службе для контроля состава экспортируемого сырья, в учебных курсах по аналитической химии в высших учебных заведениях.

Автореферат диссертации правильно и достаточно полно отражает содержание диссертации.

Диссертация Кошель Е.С. «Дуговой атомно-эмиссионный анализ в контроле качества редкоземельных металлов и их оксидов» соответствует паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия и отвечает требованиям п. 7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 30 января 2002 года № 74 в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 20 июня 2011 года № 475), и п.9 (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842)), является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для аналитического контроля редкоземельных металлов и их оксидов, а ее автор, Кошель Елизавета Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Доктор технических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

В.А.Симаков

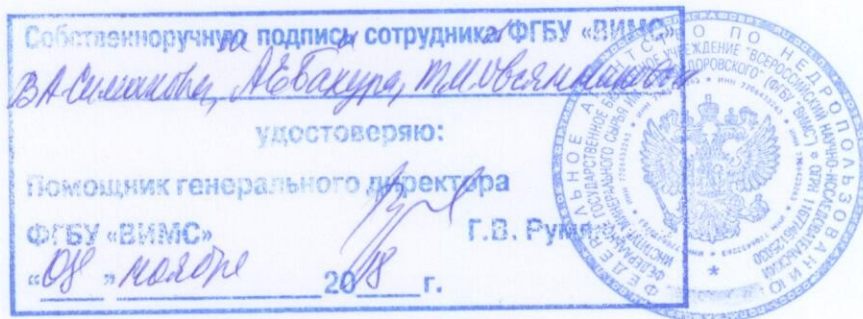
Отзыв рассмотрен на Аналитической секции УС ВИМСа 31.10.2018, прот.№ 04

Председатель секции

А.Е.Бахур

Секретарь

Т.М.Осянникова



Сведения о ведущей организации

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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБУ «ВИМС»
Почтовый индекс, адрес организации	119017, Москва, Старомонетный пер., д.31.
Веб-сайт	http://vims-geo.ru/
Телефон	+7(495)951-50-43
Адрес электронной почты	vims@df.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. №7. ч1. 2013, т.79, с. 3-6. В.А.Симаков, Г.А.Васильев, Д.В.Григорьев, И.В.Сулханов. Определение основных компонентов марганцевых руд атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой.</p> <p>2. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. №11., 2014, т.80, с. 15-18. В.А.Симаков, Г.А.Васильев, А.М.Зыбинский, И.В.Сулханов. Определение серы в горных породах, железных и полиметаллических рудах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой</p> <p>3. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. №10, 2015, т.81, с. 11-14. В.А.Симаков, В.Е.Исаев. Рентгеноспектральное определение золота в геологических пробах после его концентрирования с использованием низкотемпературной пробирной плавки</p> <p>4. Inorganic Materials, 2015, v.51, №14, p.1438-1441. V.A.Simakov, V.E.Isaev. X-Ray Fluorescence Determination of Magnetite Iron in Iron Ores after Preliminary Magnetic Separation</p> <p>5. Журнал аналитической химии, 2018, т.73, №4, с.278-288. В.К.Карандашев, А.М.Зыбинский, В.П.Колотов, С.В.Кордюков, В.А.Симаков,</p>

	Т.В.Орлова. Анализ ниобий-редкоземельных руд методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой
--	--

Генеральный директор
ФГБУ «ВИМС»
Доктор геолого-минералогических наук



Г.А.Машковцев

«02» 10 2018 г.

