

## **Отзыв официального оппонента**

на диссертацию **Барановской Василисы Борисовны**

### **«Синергетический эффект комбинирования методов в аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья»**

представленной на соискание ученой степени  
доктора химических наук  
по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Тенденцией последних лет является расширение сферы применения результатов химического анализа и рост числа решений, принимаемых на их основе. Востребованность таких данных вызывает необходимость развития подходов, обеспечивающих получение максимально полной и достоверной информации о веществах и материалах. Диссертация В.В. Барановской, посвященная совершенствованию методологии получения и обобщения данных о химическом составе технологических продуктов различного состава, является, по-видимому, первым крупным и законченным обобщающим научным исследованием в этой области. При этом в качестве основных объектов исследования автором выбраны экономически и стратегически важные материалы – редкие и благородные металлы, сплавы и их соединения. Таким образом, тема диссертационного исследования является чрезвычайно актуальной и практически значимой.

Работа В.В. Барановской имеет четко выраженную прикладную направленность и нацелена на решение наиболее актуальных задач. В качестве основной цели автором выбрана разработка «комплекса аналитических методов, включающего ограниченное количество современных приборов, универсальные взаимодополняющие методики анализа, единое метрологическое обеспечение, которые при совместном использовании обеспечат аналитический контроль, охватывающий все основные виды сырья, полупродуктов, чистых редких и благородных металлов, их сплавов и соединений». Предложенная В.В. Барановской методология апробирована на примере сложнейших для анализа объектов – высокочистых веществ и возвратного сырья благородных металлов -

и применена для решения целого ряда технологических, научных, экологических и экономических проблем.

Корректный выбор и эффективное комбинирование современных инструментальных (рентгенофлуоресцентных, атомно-эмиссионных и масс-спектральных) методов анализа позволили автору реализовать методологию использования стандартных образцов высокочистых простых веществ в качестве прообразов "индивидуальных молей" (в виде комплекта стандартных образцов высокочистых веществ); исследовать и всесторонне охарактеризовать основные виды возвратного металлосодержащего сырья благородных металлов (ВМС БМ); сформулировать требования к анализу ВМС БМ без сертифицированных стандартных образцов; разработать комплекс методик спектрального и масс-спектрального анализа ВМС БМ, включающих новые способы пробоподготовки в открытых системах и в автоклавах, а также новые способы концентрирования. Предложенные методики характеризуются не только улучшенными метрологическими характеристиками, но и расширенным кругом определяемых компонентов. Важнейшим результатом работы является практическое применение разработанных методик в практике более чем 200 предприятий и организаций в рамках функционирования Испытательного аналитико-сертификационного центра Гиредмета - центра коллективного пользования федерального значения, аккредитованного в национальной и международной системах аккредитации. Эти методики использованы в арбитражных процедурах, внедрены в экоаналитическом центре "Ансертэко" при НИТУ "МИСиС", в центральной аналитической лаборатории Щелковского завода вторичных драгоценных металлов, на Опытном химико-металлургическом заводе Гиредмета и в ряде других организаций. Высокая достоверность результатов, получаемых с использованием предложенных методик, обоснована метрологически и подтверждена с использованием межметодных и межлабораторных сличений и разработанных стандартных образцов, служащих основой системы прослеживаемости и контроля правильности получаемых результатов.



Диссертация В.В. Барановской изложена на 330 страницах, содержит 48 рисунков и 77 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, методологической главы, двух экспериментальных глав, заключения, списка литературы (168 наименований) и 4 приложений, включенных в отдельный том.

В весьма объемной первой главе, основанной на литературных данных, рассмотрено состояние современной аналитической химии редких и благородных металлов: охарактеризованы современные инструментальные методы анализа исследуемых объектов, систематизированы стандартизированные методы анализа редких металлов, их соединений и сырья, а также благородных металлов и материалов на их основе (нормативная документация), рассмотрены тенденции развития исследований в области анализа чистых редких и благородных металлов, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе изложены основные принципы комбинирования методов в анализе высокочистых веществ (ВЧВ) и возвратного металлосодержащего сырья. Обоснован выбор объектов исследования; систематизированы требования к анализу этих материалов; рассмотрены подходы к выбору взаимодополняющих методов, обеспечивающих решение поставленных аналитических задач. Проанализированы варианты синергетических эффектов, возникающих при наиболее перспективных комбинациях методов. Обозначены важнейшие критерии для выбора аналитических методов (многоэлементность, чувствительность и точность, экспрессность), на основании которых для реализации целей работы выбраны самые современные инструментальные методы: атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектрометрия, масс-спектрометрия и рентгенофлуоресцентный анализ в сочетании с различными способами пробоподготовки.

В этой же главе сформулированы аналитические задачи по характеристике высокочистых веществ и возвратного сырья редких и благородных металлов и предложены алгоритмы комбинирования методов химической диагностики, на основании которых разработаны соответствующие методики анализа. Детально

проанализированы возможности этих методик, что характеризует широту аналитического кругозора диссертанта. Создан общий системный методический подход к аналитическому контролю, включающий идентификацию пробы, перечень показателей качества, разработку способов подготовки, выбор, совершенствование и комбинирование методов анализа, обеспечивающих улучшение метрологических характеристик анализа и расширение круга определяемых компонентов.

Глава 3 посвящена проблеме создания стандартных образцов простых высокочистых веществ; рассмотрена возможность их использования в качестве эталонов, обеспечивающих максимальную достоверность информации о составе веществ и материалов. На примере высокочистых редкоземельных металлов показаны этапы анализа этих материалов и продемонстрирован синергетический эффект от сочетания различных методов (от рентгенофлуоресцентного до масс-спектрометрических), обеспечивший расширение номенклатуры определяемых веществ и повышение точности анализа. Выполнен детальный анализ эмиссионных и масс-спектральных наложений в спектрах РЗЭ и способов их устранения. На основании проведенных исследований разработана серия из 40 стандартных образцов состава высокочистых веществ с суммарной чистотой 99,7-99,99 %. Проведен межлабораторный эксперимент по аттестации состава 21 ВЧВ на содержание примесей, позволивший создать и аттестовать СОС ВЧВ.

В главе 4 на нескольких примерах проиллюстрировано практическое применение предложенных методологических подходов. Описаны разработанные комбинированные методики анализа редкометалльного и возвратного сырья, состоящие из нескольких индивидуальных методик; обозначены области их распространения, выполнена метрологическая оценка. Показана возможность эффективного применения комбинирования методов при решении экологических задач - для паспортизации техногенных отходов ТЭЦ.

Работа В.В.Барановской характеризуется комплексным подходом к проведению исследований и выполнена на огромном количестве экспериментальных данных, обобщенных и систематизированных автором.



Полученные автором результаты прошли всестороннюю апробацию на крупных всероссийских и международных аналитических конференциях, опубликованы в ведущих отечественных и международных журналах, рекомендованных ВАК РФ (27 статей). Автором получено 4 патента РФ на изобретения, опубликовано более 60 тезисов докладов научных съездов, конференций, семинаров, симпозиумов.

Диссертация логично изложена и хорошо оформлена. К работе возникают лишь единичные замечания и пожелания.

1. Подготовка образцов к определению ультраследовых количеств элементов требует особых условий проведения. Специфика этих условий при использовании различных методов подготовки и анализа представляет определенный интерес и могла бы быть рассмотрена особо.
2. Способы подготовки проб и концентрирования микрокомпонентов, в частности, их влияние на метрологические характеристики определения в целом, в значительной степени определяют конечный результат аналитического исследования; к сожалению, объем работы не позволил автору рассмотреть этот вопрос более детально.
3. Важную роль при анализе вторичного сырья имеет усреднение и отбор анализируемого материала. Эти стадии не входят в круг вопросов, рассматриваемых в диссертации, однако могли бы дополнить картину всего процесса исследования.

Приведенные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую высокую оценку работы.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Оценивая диссертацию в целом, можно заключить, что она является **научно-квалификационной работой, в которой предложено решение научной проблемы в области аналитической химии, имеющей важное хозяйственное значение** – разработаны научные основы комбинирования методов, обеспечивающего повышение качества определения состава металлургической продукции. В рамках предложенной методологии реализована возможность использования высокочистых веществ в качестве эталонов,

разработан и внедрен в научной и производственной сферах комплекс методов аналитического контроля высокочистых веществ и возвратного сырья на основе благородных металлов. Разработанный системный подход имеет самостоятельное значение и может быть использован при решении разнообразных задач, основанных на использовании аналитических данных.

Выполненное В.Б. Барановской исследование соответствует паспорту специальности 02.00.02 - аналитическая химия по формуле и областям исследований (п.2,4,6,18,19).

Таким образом, по актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, практической значимости полученных результатов представленная диссертационная работа соответствует критериям, установленным пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2014 №842, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени, а ее автор В.Б. Барановская, несомненно, достойна присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02- аналитическая химия.

Зав. лабораторией геохимии и аналитической химии  
благородных металлов  
Института геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского РАН,  
доктор химических наук  
(02.00.02 - аналитическая химия)

Кубракова  
Ирина Витальевна

119991 Москва,  
ул. Косыгина, 19, ГЕОХИ РАН  
Тел. +7 499 137 83 97  
E-mail [kubrakova@geokhi.ru](mailto:kubrakova@geokhi.ru)

10 февраля 2017 г.



Подпись руки  
удостоверяю

*Кубраковой Ирины Витальевны*  
*Е.В. Кузнецова*  
Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН



### Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Барановской Василисы Борисовны на тему  
**«Синергетический эффект комбинирования методов в аналитической химии  
 высокочистых веществ и возвратного металлсодержащего сырья»**  
 представленной на соискание ученой степени доктора химических наук  
 по специальности 02.00.02 — аналитическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	<b>Кубракова Ирина Витальевна</b>
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.02- Аналитическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)
Занимаемая должность	Заведующий лабораторией
Почтовый индекс, адрес	119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина,19
Телефон	+7(499) 137-83-97
Адрес электронной почты	<a href="mailto:kubrakova@geokhi.ru">kubrakova@geokhi.ru</a>
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Кубракова И.В., Торопченова Е.С. Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68. № 5. С. 420.</p> <p>2. Кубракова И.В., Кошечева И.Я., Пряжников Д.В., Мартынов Л.Ю., Киселева М.С., Тютюнник О.А. Микроволновый синтез, свойства и аналитические возможности наноразмерных сорбционных материалов на основе магнетита // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69. № 4. С. 378.</p> <p>3. Pryazhnikov D.V., Kubrakova I.V., Kiseleva M.S., Martynov L.Y., Koshcheeva I.Y. Preparation and structural characterization of nanosized magnetic solid-phase extractants // Mendeleev Communications. 2014. Т. 24. № 2. С. 130-132.</p> <p>4. Киселева М.С., Тютюнник О.А., Никулин А.В., Кубракова И.В. Микроволновая подготовка природных объектов с использованием новых технических решений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 6. С. 7-11.</p> <p>5. Пряжников Д.В., Киселева М.С., Кубракова И.В. Поверхностно-модифицированный магнитный наноразмерный сорбент для МТФЭ-</p>

ВЭЖХ-УФ определения 4-нонилфенола в природных водных объектах // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 3. С. 220-229.

6. Тютюнник О.А., Кубракова И.В., Пряжников Д.В. Образование и сорбционное поведение тиосульфатных комплексов палладия в природных условиях (модельные эксперименты) // Геохимия. 2016. № 1. С. 97.

7. Тютюнник О.А., Гецина М.Л., Торопченова Е.С., Кубракова И.В. Микроволновая пробоподготовка природных объектов к атомно-абсорбционному определению ртути и других токсичных элементов // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68. № 6. С. 524.

8. И.Я. Кощеева, И.В. Кубракова, Н.В. Корсакова, О.А. Тютюнник. Растворимость и миграционная способность родия в природных условиях (по данным модельных экспериментов) // Геохимия. 2016. №7. С.641-650.

9. I.V. Kubrakova, M. S. Kiseleva. Microwave Synthesis of Nanosized Model Substances and Sorption Materials. Application to Geochemical Research // Geochemistry Int. 2016. Vol. 54. No. 13. pp. 1273–1281.

10. И. В. Кубракова, О. А. Тютюнник, И. Я. Кощеева, А. Ю. Садагов, С. Н. Набиуллина. Миграционное поведение платиновых металлов в природно-техногенных системах // Геохимия. 2017. №1.

Ученый секретарь ГЕОХИ РАН, к.геог.н.



(Коробова Е.М)