

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук по диссертации Барановской Василисы Борисовны на
соискание ученой степени доктора наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от «01» марта 2017 г. протокол № 17

Диссертация «Синергетический эффект комбинирования методов в аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья» в виде рукописи по специальности 02.00.02 - аналитическая химия выполнена в Акционерном обществе «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» (АО «Гиредмет»).

Диссертация принята к защите 29 ноября 2016 года, протокол №9, диссертационным советом Д 002.021.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31), приказ о создании диссертационного совета №105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Барановская Василиса Борисовна, гражданка Российской Федерации, в настоящий момент занимает должность старшего научного сотрудника Лаборатории химического анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации. В период подготовки диссертации Барановская Василиса Борисовна занимала должность руководителя отделения качества и аналитики АО «Гиредмет».

Соискатель Барановская Василиса Борисовна, 1977 года рождения, в 2002 г. освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в

аспирантуре при Московском государственном институте стали и сплавов (Технологическом университете), в 2003 г. защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия на тему «Атомно-эмиссионный анализ вторичного сырья, содержащего благородные металлы» в диссертационном совете Д 217.043.01, созданном на базе Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности «Гиредмет».

Официальные оппоненты:

1. Гражулене Светлана Степановна, доктор химических наук, главный научный сотрудник (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН));
2. Ермолаева Татьяна Николаевна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Липецкий государственный технический университет»);
3. Кубракова Ирина Витальевна, доктор химических наук, заведующая лабораторией геохимии и аналитической химии благородных металлов (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))

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва, *в своем положительном заключении*, подписанном заведующим аналитической лабораторией, доктором технических наук Казенасом Евгением Константиновичем и утвержденном директором института, академиком

Солнцевым Константином Александровичем, указала, что диссертационная работа Барановской Василисы Борисовны представляет собой научно-квалификационную работу, в которой комплекс выполненных автором исследований можно квалифицировать как решение актуальной научной проблемы в области аналитической химии – создание, совершенствование, комбинирование комплекса методов аналитического контроля высокочистых веществ и возвратного сырья редких и благородных металлов с достижением синергетического эффекта в части увеличения числа определяемых компонентов, повышения точности и чувствительности анализа, обеспечения возможности новых областей применения, имеющих важное хозяйственное значение. По актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, практической значимости полученных результатов представленная диссертационная работа соответствует критериям, установленным п.9 - п.14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также широкой возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы.

На автореферат поступили отзывы члена-корреспондента РАН, доктора химических наук, профессора Шпигуна Олега Алексеевича и доктора химических наук, профессора Шеховцовой Татьяны Николаевны (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»), доктора химических наук, профессора Цизина Григория Ильича (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»), доктора химических наук,

профессора Темердашева Зауаля Ахлоовича и доктора химических наук, профессора Бурulina Михаила Юрьевича (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»), доктора технических наук Лолейта Сергея Ибрагимовича (Акционерное общество «Щелковский завод вторичных драгоценных металлов»), доктора химических наук Лазукиной Ольги Петровны (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук), доктора технических наук Симакова Владимира Александровича (Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н. М. Федоровского»), доктора технических наук Сапрыкина Анатолия Ильича (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук), доктора технических наук Лабусова Владимира Александровича (Институт автоматки и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук), кандидата химических наук Гаранина Виктора Геннадьевича (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт вычислительных технологий Сибирского отделения Российской академии наук), кандидата химических наук, доцента Филичкиной Веры Александровны (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»), кандидата технических наук Харькова Николая Евгеньевича (Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное объединение «Институт современных проблем безопасности» ПАО «Горно-металлургическая компания «Норильский никель»), доктора технических наук Заякиной Светланы Борисовны (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии имени академика В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук). В поступивших отзывах отмечена новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость

полученных результатов диссертационной работы. Отмечена высокая квалификация диссертанта, масштабность проведенного исследования. В качестве критических замечаний в отзывах на автореферат отмечены отсутствие обсуждения расхождений значений содержания примесей в межлабораторном эксперименте по анализу высокочистого ниобия, отсутствие информации о внесении в государственные реестры разработанных методик анализа и стандартных образцов, неясность в достижении синергетического эффекта по пределам определения, отсутствие информации о силе тока и конфигурации электродов в дуговом атомно-эмиссионном методе и желательность вынесения все сокращений на отдельную страницу в автореферате. Во всех отзывах отмечен непринципиальный характер замечаний, не влияющих на общую высокую оценку диссертационной работы и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, предъявляемым к работам такого уровня.

Соискатель имеет 104 опубликованные работы, в том числе 97 работ по теме диссертации, из них - 27 статей, опубликованных в рецензируемых журналах из перечня, рекомендованного ВАК Российской Федерации, и 4 патента РФ на изобретение. Основные научные результаты, содержащиеся в диссертации Барановской Василисы Борисовны, отражены в следующих публикациях: 1) V. B. Baranovskaya and Yu. A. Karpov. Metrological aspects of development and certification of chemical analysis methods and accreditation of the analytical laboratory within the Giredmet Institute // *Measurement Techniques*, 2011, Volume 54, Number 9, Pages 1046-1051; 2) A.M. Petrov, V. B. Baranovskaya and Yu. A. Karpov. Evaluation of metrological properties in developing and certifying procedures of arc atomic-emission analysis of nonferrous and rare metals with photodiode recording // *Measurement Techniques*, 2011, Volume 54, Number 9, Pages 1052-1058; 3) Yu. A. Karpov, I. D. Kovalev, O. P. Lazukina, V. B. Baranovskaya and G. G. Glavin, et al. Standard reference materials of high-purity substances for metrological support of analytical monitoring of nanomaterials and their high-purity precursors // *Measurement*

Techniques, 2011, Volume 54, Number 9, Pages 1011-1018; 4) K. V. Zhernokleeva, V. B. Baranovskaya and Yu. A. Karpov. Evaluation of the uncertainty budget in analyzing yttrium and its oxide using atomic-emission spectrometry with an inductively coupled plasma // Measurement Techniques, 2011, Volume 54, Number 9, Pages 1059-1064; 5) K.V. Zhernokleeva and V.B. Baranovskaya. Analysis of Pure Scandium, Yttrium, and Their Oxides Using Methods of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry //Inorganic Materials, 2011, vol. 47, No 15, pp. 9-16; 6) Карандашев В.К., Жерноклеева К.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Анализ высокочистых материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Т. 78, № 1, 2012. стр. 17-30; 7) V. K. Karandashev, K. V. Zhernokleeva, A. N. Turanov, V. B. Baranovskaya, and Yu. A. Karpov. Determination of Admixtures of High_Melting Metals in Rare_Earth Metals and Their Compounds // Journal of Analytical Chemistry, 2012, Vol. 67, No. 4, pp. 340–348; 8) M. S. Doronina , O. A. Shiryayeva, D. G. Filatova, A. M. Petrov, O. A. Dal'nova, V. B. Baranovskaya, Yu. A. Karpov. Sorption atomic emission determination of As, Bi, Sb, Se, and Te in recyclable metal-containing raw material // Inorganic Materials. December 2014, Volume 50, Issue 14, pp 1426-1430; 9) В. В. Еськина, О. А. Дальнова, В. Б. Барановская, В. А. Филичкина. Сорбционно-атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра анализ выбросов токсичных элементов мусоросжигательного завода // Журнал аналитической химии. Том 70, 2015, № 10, с. 1083–1086; 10) Ю.А. Карпов, В.Б. Барановская. Возможности и проблемы современной аналитической химии неорганических материалов // Известия Академии наук. Серия химическая, 2015, № 8, с. 1989 – 1995; 11) Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Ковалев И.Д. Анализ высокочистых веществ – от рекордов к повседневной практике // Цветные металлы, 2015, № 11, с. 52 – 55; 18. Кошель Е.С., Барановская В.Б., Губанова Т.Ю. Прямой атомно-эмиссионный анализ с дуговым

возбуждением иттрия, гадолиния и неодима // Заводская лаборатория. Диагностика металлов, № 12, с. 13-18; 12) Доронина М.С., Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Современные методы пробоподготовки возвратного металлосодержащего сырья (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2016, № 3, с. 5-12; 13) Доронина М.С., Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Комбинированные методы анализа возвратного металлосодержащего сырья (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2016, № 4, с. 5-12; 14) Vasilina V. Eskin, Olga A. Dalnova, Daria G. Filatova, Vasilisa B. Baranovskaya, and Yuri A. Karpov. Separation and concentration of platinum, palladium and rhodium from exhausted automobile catalysts solutions using heterochain polymer S, N-containing sorbent with subsequent their determination by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // Talanta, Volume 159, 2016, Pages 103–110 DOI:10.1016/j.talanta.2016.06.003; 15) Доронина М.С., Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Лолейт С.И. Возвратное металлосодержащее сырье – общая характеристика и классификация для целей сертификации (обобщающая статья) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, №6, 2016, Том 82, стр. 70-80.

В этих работах обоснована перспективность исследований, новизна подходов, актуальность и ценность полученных результатов для развития данной области знаний.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложен, обоснован и реализован новый подход к аналитическому контролю высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья на основе редких и благородных металлов, базирующийся на рациональном комбинировании взаимодополняющих методов анализа. Синергетический эффект комбинирования включает увеличение числа определяемых компонентов, внутренний межметодный контроль правильности анализа, повышение точности определения отдельных компонентов за счет

эффективного использования индивидуальных преимуществ усовершенствованных комбинируемых методов - атомно-эмиссионных, атомно-абсорбционных, масс-спектральных, рентгенофлуоресцентных и гармонично связанных с ними способов пробоподготовки;

разработаны научные основы создания и практического использования результатов химического анализа стандартных образцов высокочистых веществ как прообразов «индивидуальных молей», обеспечивающие достижение метрологической прослеживаемости (привязки к эталону). Проведена аттестация высокочистых веществ и материалов по суммарной химической чистоте и примесному составу с помощью комбинации разработанных спектральных и масс-спектральных методов анализа. Предложенная методология реализована в виде созданного комплекта из 40 стандартных образцов высокочистых веществ и материалов на их основе (Al_2O_3 , VC, W, WO_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , Si, CuO, Mo, Ni, NiO, Nb, CeO_2 , Zn, Er_2O_3 , BaF_2 , Bi, Ga_2O_3 , Cd, MnO_2 , PbO_2 , Se, Ag, TeO_2 , Eu_2O_3 , Fe_2O_3 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Co_2O_3 , NbC, Nd_2O_3 , Re, Ta, TiN, GaAs, HfO_2 , GeO_2 , Au, In_2O_3 , Tm_2O_3 , Sn, ZrO_2) и его практического применения в контроле правильности анализа и в достижении метрологической прослеживаемости;

разработан и аттестован комплекс из 18 индивидуальных и 3 комбинированных методик анализа высокочистых веществ и металлосодержащего возвратного сырья на основе редких и благородных металлов с улучшенными метрологическими характеристиками:

-комбинированная методика определения химической чистоты высокочистых редких, в том числе и редкоземельных металлов, включающая взаимодополняющее применение масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрии с искровым источником ионизации, масс-спектрометрии с источником ионизации в виде тлеющего разряда, атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым источником возбуждения и атомно-абсорбционной спектрометрии в диапазоне содержаний примесей: 10^{-6} - 10^{-1} % мас.;

-комбинированная методика определения благородных, редких металлов, примесных и сопутствующих элементов в отработанных автомобильных катализаторах, включающая взаимодополняющее применение рентгеноспектрального, атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного методов анализа и их химико-спектральных вариантов;

-комбинированная методика определения благородных металлов, примесных и сопутствующих элементов в отходах радиоэлектронной и радиотехнической промышленности и продуктах их переработки, включающая взаимодополняющее применение масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционную спектрометрию;

предложен и разработан комплекс новых способов пробоподготовки возвратного металлосодержащего сырья, гармонизированных с методами анализа - в открытых системах и в автоклавах, с применением новых S,N-содержащих сорбентов;

систематизирована информация о синергетическом эффекте комбинирования различных методов в аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья и предложены пути реализации данного подхода для других видов веществ и материалов. Для каждого из исследуемых объектов анализа предложена комбинация методов анализа и способов пробоподготовки, обеспечивающая максимальный синергетический эффект (**SYN**), заключающийся: во внутреннем контроле метрологических характеристик путем сопоставления данных, полученных различными методами – **SYN A**; максимально полном охвате требуемых показателей качества (определяемых компонентов) – **SYN B**; снижении пределов определения – **SYN C**; повышении точности анализа за счет использования преимуществ каждого из комбинируемых методов – **SYN D** и, как следствие, обеспечение достоверности аналитического контроля в каждом конкретном случае.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

разработан новый подход к исследованию химического состава высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья – рациональное комбинирование взаимодополняющих методов анализа и пробоподготовки, направленное на увеличение числа определяемых компонентов, внутренний контроль правильности и повышение точности анализа за счет эффективного использования преимуществ каждого из комбинированных методов анализа;

предложена, теоретически обоснована и реализована возможность использования высокочистых веществ в качестве первичных эталонов в метрологии химического анализа;

предложена и разработана методика оценки суммарной химической чистоты и содержания примесей в стандартных образцах высокочистых веществ путем комбинирования рентгенофлуоресцентных, атомно-эмиссионных и масс-спектральных методов анализа;

исследованы и охарактеризованы основные виды возвратного металлосодержащего сырья редких и благородных металлов, отличающегося многокомпонентностью, неоднородностью, широким диапазоном определяемых компонентов, различными требованиями к определению ценных компонентов (высокая точность), сопутствующих компонентов (универсальность), токсичных элементов (высокая чувствительность); сформулированы требования к анализу возвратного металлосодержащего сырья редких и благородных металлов, в том числе комбинированию методов с взаимодополняющими аналитическими возможностями, проведению анализа без сертифицированных стандартных образцов;

получена обобщенная информация о синергетическом эффекте комбинирования различных методов в аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья и предложены пути реализации данного подхода для других видов веществ и материалов.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс методов анализа на основе нескольких видов атомной спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеновской спектрометрии и способов пробоподготовки, гармонизированных с аналитическим окончанием.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработан, аттестован и внедрен комплекс аналитических методов, включающий современные приборы, универсальные взаимодополняющие методики анализа, единое метрологическое обеспечение, которые при совместном использовании обеспечивают реальный аналитический контроль, охватывающий основные виды высокочистых материалов и возвратного металлосодержащего сырья на основе редких и благородных металлов; разработанные методики применены для аналитического контроля образцов более чем 200 предприятий и организаций.

выявлены перспективы использования разработанных методик в технологических регламентах и стандартах на продукцию промышленности редких и благородных металлов;

сформулированы предложения по дальнейшему совершенствованию методического обеспечения аналитической химии веществ и материалов на основе редких и благородных металлов, масштабированию разработанного методологического подхода на другие материалы металлургического производства.

В основу диссертации положен комплекс исследований, включающий выбор методов анализа с потенциально высокими, но нереализованными возможностями, совершенствование этих методов применительно к выбранным объектам анализа, создание научных основ метрологического обеспечения исследуемых методов и, наконец, рациональное комбинирование разработанных взаимодополняющих методов для

максимально полного охвата задачи аналитического контроля объекта анализа - расширения числа определяемых компонентов, обеспечения межметодного внутреннего контроля правильности анализа, улучшения метрологических характеристик.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность результатов диссертационного исследования подтверждена метрологической аттестацией методик анализа, межметодными и межлабораторными сличительными испытаниями, корректным применением методов математической статистики, научной обоснованностью сделанных в диссертации выводов.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач работы, проведении обзора литературных источников по теме диссертации, разработке методологического подхода к комбинированию методов, разработке индивидуальных методик анализа, выполнении метрологической оценки полученных результатов, планировании и осуществлении внедрения разработанных индивидуальных и комбинированных методик в практику работы испытательных лабораторий. Часть экспериментальных работ по разработке индивидуальных методик анализа возвратного металлсодержащего сырья под руководством и при участии автора проведена аспирантами, некоторые эксперименты проведены совместно с коллегами, чья роль отмечена в диссертации и автореферате.

Таким образом, диссертация Барановской Василисы Борисовны «Синергетический эффект комбинирования методов в аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлсодержащего сырья» является законченной **научно-квалификационной работой, в которой предложено решение научной проблемы** разработки методологии и создания комплекса комбинированных методов анализа высокочистых веществ и возвратного сырья редких и благородных металлов с улучшенными метрологическими характеристиками **имеющей важное хозяйственное значение.**

Диссертационная работа Барановской Василисы Борисовны соответствует критериям, установленным пп.9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, а ее автор является высококвалифицированным специалистом и заслуживает ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

На заседании от 01 марта 2017 г., протокол №17, диссертационный совет принял решение присудить Барановской Василисе Борисовне ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 7 докторов наук по специальности 02.00.02, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту - нет человек, проголосовали: за присуждение ученой степени - 23, против присуждения ученой степени - нет, недействительных бюллетеней - нет (протокол заседания счетной комиссии №6 от 01.03.2017 г.).

Председатель диссертационного совета
академик РАН



Н.Т. Кузнецов

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

А.Ю. Быков

02 марта 2017 г.

A handwritten signature in blue ink, located at the bottom of the page.