«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук доктор технических наук, член-корреспондент РАН А.А. Вошкин

_____

«03» марта 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

расширенного заседания центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Химический анализ перспективных материалов, содержащих редкоземельные элементы, методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии» выполнена в Центре коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов (ЦКП ФМИ ВМ) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2020-2024 гг. соискатель Архипенко Александра Александровна обучалась в аспирантуре ИОНХ РАН и работала в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием в 2020-2021 годах, в должности младшего научного сотрудника с 2021 года и по сей день.

Научный руководитель – доктор химических наук Барановская Василиса Борисовна, главный научный сотрудник Центра коллективного пользования физическими методами анализа веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Архипенко Александры Александровны носит фундаментальный характер и посвящена разработке методического подхода к дуговому атомно-эмиссионному анализу (ДАЭА) магнитных и биозамещающих материалов, содержащих РЗЭ, а также оксидов, солей, ниобатов РЗЭ, и комплекса спектральных и химико-спектральных методик на его основе.

Выбор метода обоснован возможностью анализа проб, обладающих сложным составом, содержащих редкоземельные и нередкоземельные элементы, в твердом состоянии в диапазоне содержаний аналитов от $1 \cdot 10^{-6}$ до целых процентов.

Актуальность темы предопределена не только необходимостью контроля химического состава выбранных перспективных веществ и материалов: оксидов Lu_2O_3 и CeO_2, используемых в синтезе сцинтилляционных материалов, солей РЗЭ и ниобатов РЗЭ для получения керамических материалов, отходов магнитных материалов на основе Sm и Nd, гидроксиапатитов и трикальцийфосфатов, содержащих РЗЭ, с высокой чувствительностью панорамной идентификации (до $n \cdot 10^{-6}$ масс. %) и определения целевых примесей на уровне от $n \cdot 10^{-5}$ масс. %, но и новыми возможностями дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии.

В экспериментальной части работы установлено влияние матричного состава, условий проведения анализа и параметров спектрометра на кинетику испарения примесных элементов в оксидах и солях РЗЭ; ниобатах РЗЭ; гидроксиапатитах и трикальцийфосфатах, легированных РЗЭ; отходах магнитных материалов, содержащих Sm и Nd. Показаны возможности прямого ДАЭА Lu_2O_3, CeO_2, $ErYYbNbO_7$ и ограничения метода для гидратированных солей РЗЭ (хлориды и нитраты); ГА и ТКФ, легированных РЗЭ; отходов SmCo- и NdFeB-магнитов, обосновано сорбционное концентрирование целевых примесей. Предложены и реализованы способы минимизации матричного влияния и снижения пределов определения примесей (на 1–3 порядка) в Lu_2O_3 и CeO_2, а также ниобатах РЗЭ посредством модификации состава матрицы пробы. Изучены возможности (степень сорбционного извлечения, перечень извлекаемых элементов) комплексообразующих политиоэфирных, гетероцепных и гетероциклических аминотиоэфирных сорбентов в водных средах и растворах сложного состава. Показана эффективность извлечения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te полиаминотиоэфиром на основе этилендиамина (ЭД); извлечения РЗЭ 2-(1,3,5-дитиазинан-5-ил)уксусной кислотой (ДТУК). Предложен и разработан подход к определению примесей с предварительным сорбционным концентрированием и ДАЭА непосредственно в сорбционном концентрате для гидратированных солей РЗЭ, отходов ММ (SmCo и NdFeB), ГА и ТКФ, содержащих РЗЭ.

На завершающем этапе исследований разработаны и аттестованы методики прямого спектрального анализа:

дугового атомно-эмиссионного определения Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V, Zn, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Ce, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb в Lu_2O_3 и CeO_2 в диапазоне $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– дугового атомно-эмиссионного определения Ce, Dy, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm в ниобатах РЗЭ ($ErYYbNbO_7$) в диапазоне $4{,}0 \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %.

– химико-атомно-эмиссионного определения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te в гидратированных солях РЗЭ (хлориды и нитраты) в диапазоне $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– химико-атомно-эмиссионного определения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te в отходах ММ на основе РЗЭ (SmCo и NdFeB) в диапазоне $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– химико-атомно-эмиссионного определения Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y, Yb в ГА и ТКФ в диапазоне $4{,}0 \cdot 10^{-6}$ – 3,0 масс. %;

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы, обзоре литературных источников по теме, участии в постановке цели и задач исследования, а также в анализе и интерпретации полученных данных.

Степень достоверности и апробация результатов исследования.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением комплекса современных инструментальных методов анализа и корректной интерпретацией полученных данных. Правильность результатов исследования подтверждена с помощью других аналитических методов (АЭС-ИСП и МС-ИСП), анализа образцов материалов с известными содержаниями аналитов, анализа модельных смесей и метода введено-найдено.

По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликовано 6 статей в рецензируемых научных изданиях, соответствующих требованиям Положения о присуждении ученых

степеней в ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, тезисы 8 докладов на профильных научных отечественных и международных конференциях и 1 патент.

Новизна и практическая значимость исследования.

В работе впервые получены следующие результаты.

Установлено влияние матричного состава, условий проведения анализа и параметров спектрометра на кинетику испарения примесных элементов в оксидах и солях РЗЭ; ниобатах РЗЭ; гидроксиапатитах и трикальцийфосфатах (ГА и ТКФ), легированных РЗЭ; отходах магнитных материалов (ММ), содержащих Sm и Nd. Показаны возможности прямого ДАЭА Lu_2O_3, CeO_2, $ErYYbNbO_7$ и ограничения метода для гидратированных солей РЗЭ (хлориды и нитраты); ГА и ТКФ, легированных РЗЭ; отходов SmCo- и NdFeB-магнитов, обосновано сорбционное концентрирование целевых примесей.

Предложены и реализованы способы минимизации матричного влияния и снижения пределов определения примесей (на 1–3 порядка) в Lu_2O_3 и CeO_2, а также ниобатах РЗЭ посредством модификации состава матрицы пробы.

Изучены возможности (степень сорбционного извлечения, перечень извлекаемых элементов) комплексообразующих политиоэфирных, гетероцепных и гетероциклических аминотиоэфирных сорбентов в водных средах и растворах сложного состава. Показана эффективность извлечения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te полиаминотиоэфиром на основе этилендиамина (ЭД); извлечения РЗЭ 2-(1,3,5-дитиазинан-5-ил)уксусной кислотой (ДТУК).

Предложен и разработан подход к определению примесей с предварительным сорбционным концентрированием и ДАЭА непосредственно в сорбционном концентрате для гидратированных солей

РЗЭ, отходов магнитных материалов (SmCo и NdFeB), ГА и ТКФ, содержащих РЗЭ.

Разработаны и аттестованы методики прямого спектрального анализа:

– дугового атомно-эмиссионного определения Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V, Zn, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Ce, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb в Lu_2O_3 и CeO_2 в диапазоне $1{,}0\cdot10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– дугового атомно-эмиссионного определения Ce, Dy, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm в ниобатах РЗЭ ($ErYYbNbO_7$) в диапазоне $4{,}0\cdot10^{-6}$ – 1,0 масс. %.

Разработан способ группового сорбционного извлечения примесей с использованием аминотиоэфирных гетероцепного и гетероциклического сорбентов, позволяющий извлекать As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te и РЗЭ из растворов сложного состава.

Разработаны методики химико-спектрального анализа:

– химико-атомно-эмиссионного определения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te в гидратированных солях РЗЭ (хлориды и нитраты) в диапазоне $1{,}0\cdot10^{-6}$– 1,0 масс. %;

– химико-атомно-эмиссионного определения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te в отходах магнитных материалов (SmCo и NdFeB) на основе РЗЭ в диапазоне $5{,}0\cdot10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– химико-атомно-эмиссионного определения Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y, Yb в гидроксиапатитах и трикальцийфосфатах в диапазоне $4{,}0\cdot10^{-6}$ – 3,0 масс. %;

Разработан и зарегистрирован патент на изобретение, связанный с извлечением РЗЭ из водных растворов в присутствии фторид-анионов.

На завершающем этапе исследований разработанные методики метрологически аттестованы и внедрены в практику работы Центра

коллективного пользования физическими методами исследований веществ и материалов ИОНХ РАН, и апробированы как на объектах, аналогичных исследуемым в работе, так и для наноразмерных феррогранатов иттрия состава $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$, твердого раствора $Ce_{0,9}(Mg,Ni)_{0,1}O_2$, керамики на основе ниобатов РЗЭ и других перспективных материалов.

Ценность научных работ соискателя состоит в разработке фундаментальных основ дугового атомно-эмиссионного анализа применительно к перспективным материалам, содержащим редкоземельные металлы, включающих исследование кинетики испарения примесных элементов, закономерности изменения величины аналитического сигнала от состава плазмы дугового разряда и условий возбуждения пробы (параметров дугового разряда, формы электродов и характеристик носителя), что позволило обоснованно выбрать условия проведения анализа, индивидуальные для каждого объекта, разработать способы уменьшения матричного влияния, включая сорбционное отделение аналитов, повысить селективность и точность анализа, расширить границы определяемых содержаний, и как результат, создать комплекс аналитических методик, позволяющих достоверно охарактеризовать химический состав оптических, магнитных, керамических, биозамещающих материалов и исходных веществ для их получения.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Архипенко Александры Александровны соответствует паспорту научной специальности 1.4.2. Аналитическая химия (отрасль науки – химические) в пунктах:

2.Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др).

4.Методическое обеспечение химического анализа.

7.Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии.

8.Методы маскирования, разделения и концентрирования.

9.Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Основные результаты работы достаточно полно изложены в 6 статьях, в рецензируемых научных изданиях, соответствующих требованиям Положения о присуждении ученых степеней в ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, и изложены в 8 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Публикации.

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Кошель Е.С., **Архипенко А.А.**, Барановская В.Б. Дуговой атомно-эмиссионный анализ оксида лютеция // Аналитика и контроль. − 2021. − Т. 25. − №. 2. − С. 70-83.

2. **Архипенко А.А.**, Кошель Е.С., Барановская В.Б. Разработка методики дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа оксида церия // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. − 2021. − Т. 87. − № 11. − С. 19-25.

3. Petrova K.V., Es’kina V.V., Baranovskaya V.B., Doronina M.S., Korotkova N.A., **Arkhipenko A.A.** Separation and Preconcentration of Impurities in Rare-Earth-Based Materials for Spectrometric Methods // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. − 2022. − V. 63. − № 5. − P. 510–525

4. Барановская В.Б., Петрова К.В., Доронина М.С., Кошель Е.С., Короткова Н.А., **Архипенко А.А.** Комплекс методов оптико-спектрального и масс-спектрального анализа для установления целевой химической чистоты соединений редкоземельных металлов и материалов на их основе // Аналитика. − 2022. − Т. 12. № 4. − С. 268-279.

5. **Архипенко А.А.,** Доронина М.С., Короткова Н.А., Шевченко А.С., Барановская В.Б., Дальнова Ю.С. S,N-содержащие сорбенты для дугового атомно-эмиссионного анализа соединений редкоземельных элементов // Журнал Аналитической Химии. − 2023. − Т. 78. − № 10. − С. 929–941.

6. **Архипенко А.А.**, Барановская В.Б., Иванов В.Н., Ксенофонтова Т.Д., С.Ю. Котцов, Доронина М.С. Дуговое атомно-эмиссионное определение редкоземельных элементов после сорбционного извлечения из растворов, содержащих кальций и фосфор // Заводская лаборатория, диагностика материалов. − 2024. − Т. 90. − № 11. − С. 5-16.

Патент – **Архипенко А. А.**, Дальнова Ю. С., Барановская В. Б., Доронина М. С., Петрова К. В., Короткова Н. А. Способ сорбционного извлечения редкоземельных элементов в присутствии фторид-ионов. RU. Патент № 2824510. C1. 2024.

Тезисы докладов на российских и международных конференциях:

1. Короткова Н.А., **Архипенко А.А.** Аналитические возможности дугового спектрального и масс-спектрального методов для контроля чистоты Lu_2O_3 // XI Конференция молодых ученых по общей и

неорганической химии: Тезисы докладов конференции / г. Москва (апрель 2021 г.). − М.: Издательство ООО «МЕСОЛ», 2021. − С. 209.

2. **Архипенко А.А**. Возможности дугового атомно-эмиссионного спектрального метода анализа Lu_2O_3 // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021» / г. Москва (апрель 2021 г.). − М.: МАКС Пресс, 2021.

3. **Архипенко А.А**., Петрова К.В., Короткова Н.А., Барановская В.Б. Сорбционное концентрирование целевых примесей в оксиде неодима // Материалы VI Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием / г. Краснодар (октябрь-сентябрь 2021 г.). − Краснодар: Типография ООО «ТД Алоста», 2021. − С. 38.

4. **Архипенко А.А.**, Кошель Е.С., Барановская В.Б. Исследование возможностей атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Глобула» при анализе оксида церия // Материалы XVII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2021 г.). − Новосибирск: НГТУ, 2021. − С. 84-91.

5. **Архипенко А.А.**, Кошель Е.С., Барановская В.Б. Новый этап развития дугового атомно-эмиссионного анализа материалов на основе редкоземельных элементов // Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение. РедМет-2021 («Сажинские чтения»): Сборник тезисов. / М.:АО «Гиредмет», 2021. – С. 108-110.

6. **Архипенко А.А**. Определение примесей в оксиде эрбия химико-спектральным методом анализа с дуговым источником возбуждения // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции / г. Москва (апрель 2022 г.). − М.: Издательство ООО «МЕСОЛ», 2022. − С. 12.

7. **Архипенко А.А**., Барановская В.Б., Петрова К.В., Дальнова Ю.С. Химико-спектральное определение примесей в оксидах

редкоземельных элементов // Тезисы докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России / г. Москва (сентябрь 2022 г.). − М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022. − С. 16.

8. **Архипенко А.А**., Короткова Н.А., Шевченко А.С., Барановская В.Б. S-,N-содержащие сорбенты для дугового атомно-эмиссионного анализа соединений редкоземельных элементов // IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Материалы конференции / г. Краснодар (сентябрь 2023 г.). − Краснодар: Типография ООО «ТД Алоста», 2023. − С. 105.

По докладу заданы следующие вопросы:

1. Как вы позиционируете свое место в общей практике дугового анализа и вообще работы с редкоземельными элементами? Как бы Вы кратко сформулировали свою новизну и значимость?
2. На чем основан выбор факторов дугового анализа, которые вы подвергли исследованию?
3. Вы подобрали оптимальные условия атомизации и у Вас в качестве критерия была интенсивность сигнала. Прокомментируйте, пожалуйста, что при этом происходило со стабильностью сигнала. Не факт, что интенсивный сигнал будет более стабильный. Не ухудшалась ли стабильность при повышении интенсивности?
4. Почему именно эти объекты в качестве исследуемых? Какой общей характеристикой их можно объединить?
5. Изучали Вы структуру сорбентов? Какими методами?
6. Как происходил расчет метрологических характеристик, на реальных или модельных пробах?
7. Вы говорите, что у Вас существенно снижены, на несколько порядков, нижние границы определяемых содержаний. В результате какого механизма это происходит?
8. По сравнению с чем в Вашей работе улучшены метрологические характеристики?

На все вопросы были даны ответы.

Таким образом, диссертация Архипенко Александры Александровны является законченной научно-квалификационной работой, в которой решены актуальные и важные задачи для аналитической химии, а именно установлено влияние матричного состава, условий проведения анализа и параметров спектрометра на кинетику испарения примесных элементов в оксидах и солях РЗЭ; ниобатах РЗЭ; гидроксиапатитах и трикальцийфосфатах (ГА и ТКФ), легированных РЗЭ; отходах магнитных материалов (ММ), содержащих Sm и Nd, на основе чего создан комплекс дуговых атомно-эмиссионных и химико-атомно-эмиссионных методик анализа перспективных материалов, содержащих редкоземельные элементы с улучшенными метрологическими характеристиками, что имеет важное значение для развития соответствующей отрасли науки и существенное значение для развития страны.

Диссертационная работа Архипенко А.А. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями), и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

По результатам рассмотрения диссертации постановили:

1. Утвердить положительное заключение расширенного заседания центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН по диссертации Архипенко Александры Александровны «Химический анализ перспективных материалов, содержащих редкоземельные элементы, методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии»

на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

2. Рекомендовать диссертацию Архипенко Александры Александровны «Химический анализ перспективных материалов, содержащих редкоземельные элементы, методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии» на соискание ученой степени кандидата химических наук к защите по специальности 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки) на диссертационном совете 01.4.002.92 на базе ИОНХ РАН.
3. Рекомендовать диссертацию Архипенко Александры Александровны «Химический анализ перспективных материалов, содержащих редкоземельные элементы, методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии» к рассмотрению профильной секцией Ученого совета ИОНХ РАН.

На заседании присутствовало **15** человек, из них **5** докторов наук, **6** кандидатов наук.

Проголосовали «за» - 15 человек, «против» - 0, «воздержался» - 0.

Решение принято единогласно.

Протокол №1 от 03.03.2025 г.

Председатель расширенного заседания:
к.х.н. Короткова Н.А.

Секретарь расширенного заседания:
к.х.н. Ахметжанов Т.Ф.