

## ОТЗЫВ

**официального оппонента Дубенского Александра Сергеевича**

на диссертацию Коротковой Натальи Александровны на тему «Масс-спектральный и атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой анализ функциональных материалов на основе редкоземельных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. – Аналитическая химия (Химические науки)

Диссертационная работа Коротковой Н.А. посвящена исследованию методов масс-спектрального и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа функциональных материалов на основе редкоземельных элементов (ФМ-РЗМ). Редкоземельные металлы (РЗМ) обладают уникальными химическими свойствами, в том числе магнитными и люминесцентными, благодаря чему функциональные материалы на их основе обладают рядом технологических преимуществ (например, понижение расхода энергии, долговечность, термостойкость и др.). В связи с чем происходит постоянный рост интереса к производству ФМ-РЗМ различного состава, что приводит к расширению перечня как объектов, которые необходимо анализировать, так и набору целевых аналитов, которые необходимо определять в данных объектах. Кроме того, происходит постоянное ужесточение требований к аналитическому контролю ФМ-РЗМ, поэтому тематика диссертационного исследования Коротковой Н.А. несомненно актуальна.

Для решения проблемы комплексного анализа ФМ-РЗМ автор предлагает использовать методический подход, заключающийся в рациональном взаимодополняющем комбинированном применении двух методов анализа (МС-ИСП и АЭС-ИСП) для достоверного определения целевых аналитов в керамических, магнитных и люминофорных материалах. Задачи исследования сформулированы логично и грамотно и выполнены в полном объёме. Полученные автором результаты исследования, их научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также степень достоверности не вызывают сомнения. Выводы и рекомендации, сделанные на основе полученных данных, полностью обоснованы.

Диссертационная работа Коротковой Натальи Александровны состоит из списка используемых сокращений, введения, главы с обзором литературы, главы экспериментальной части, четырёх глав обсуждения результатов, выводов и списка

цитируемой литературы, включающего 216 наименований. Работа изложена на 190 страницах печатного текста, содержит 25 рисунков и 57 таблиц.

Во **Введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационного исследования, сформулирована цель исследования и поставлены задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы защищаемые положения исследования, показаны степень достоверности, апробация работы и публикации по теме исследования, а также указаны структура и объём работы.

**Глава 1** представляет собой обзор литературы, в котором подробно рассмотрены области применения функциональных материалов на основе редкоземельных металлов (ФМ-РЗМ: магнитных, керамических, люминоформных), их состав, требования к качеству и содержанию легирующих добавок и примесей различной природы, также обсуждены методы контроля качества ФМ-РЗМ. В **Главе 1** рассмотрены и систематизированы различные аспекты, касающиеся двух основных методов контроля качества: МС-ИСП и АЭС-ИСП, описаны преимущества и недостатки данных методов применительно к анализу ФМ-РЗМ. Показаны перспективы применения методов МС-ИСП и АЭС-ИСП по отдельности, а также разработки методического подхода к их взаимодополняющему комбинированию. В конце **Главы 1** поставлены задачи исследования.

Экспериментальная часть в составе **Главы 2** содержит описание объектов исследования, используемой аппаратуры и вспомогательного оборудования, применяемых реактивов и материалов. Важной и отличительной частью **Главы 2** является раздел 2.4, описывающий методический подход данного диссертационного исследования.

Результаты и их обсуждение представлены в четырёх последующих главах (Главы 3, 4, 5 и 6).

**Глава 3** посвящена разработке способа автоклавного с микроволновым нагревом разложения магнитных, керамических и люминоформных функциональных материалов на основе РЗМ, исследованию влияния соотношения и концентрации кислот, температуры и времени выдержки в микроволновом поле на полноту растворения ФМ-РЗМ. Показано, что для полного переведения в раствор проб изучаемых ФМ-РЗМ требуется применение смеси азотной, соляной, серной и плавиковой кислот (в различных комбинациях и пропорциях) в сочетании с 30 минутной выдержкой в микроволновом поле в диапазоне температур 220°C – 250°C. Установлено, что наименьшая температура (220°C) способствовала полному разложению люминофоров на основе оксида и оксисульфида иттрия; температура 230°C – люминофору на основе оксисульфида гадолиния и керамике на основе феррограната иттрия;

самая высокая температура 250°C – керамике на основе гадолиний-алюминиевого граната и магнитам на основе сплава SmCo.

**Глава 4** посвящена исследованию аналитических возможностей метода МС-ИСП в отношении анализа магнитных, керамических и люминофорных ФМ-РЗМ, выбору условий масс-спектрального определения целевых аналитов, обеспечивающих требуемые пределы определения в растворах сложного состава, получаемых после разложения проб ФМ-РЗМ в микроволновом поле в смеси различных кислот. В данной главе подробно описаны результаты исследования влияния компонентов матрицы на уровень сигнала и правильность определения целевых аналитов; подобраны устойчивые рабочие параметры масс-спектрометра, обеспечивающие снижение матричного эффекта; а также исследованы и выбраны оптимальные условия работы столкновительной ячейки в масс-спектрометре NexION для устранения полиатомных интерференций при определении целевых аналитов. **Глава 4** завершается подробными данными о достигаемых пределах определения (в мкг/г) целевых аналитов в растворах разложения семи изучаемых функциональных материалов на основе РЗМ.

**Глава 5**, по аналогии с предыдущей главой, посвящена исследованию аналитических возможностей метода АЭС-ИСП в отношении анализа магнитных, керамических и люминофорных ФМ-РЗМ, выбору аналитических линий целевых аналитов и подбору оптимальных условий для их последующего атомно-эмиссионного определения, обеспечивающего требуемые пределы определения. В данной главе приводится описание результатов исследования влияния матричного эффекта на уровень сигнала и правильность определения целевых аналитов в зависимости от режима обзора плазмы, мощности высокочастотного генератора, скорости распылительного потока аргона. Приводятся подобранные наиболее оптимальные рабочие параметры спектрометра, обеспечивающие снижение матричного эффекта при определении целевых аналитов. **Глава 5** завершается подробными данными о достигаемых пределах определения (в мкг/г) целевых аналитов в растворах разложения семи изучаемых функциональных материалов на основе РЗМ.

В **Главе 6** приводятся подробнейшие метрологические характеристики (в соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 5725-(2,3)-2002) предлагаемых методических подходов по МС-ИСП и АЭС-ИСП анализу магнитных, люминофорных и керамических материалов на основе РЗМ, включающие в себя сведения о стандартном отклонении повторяемости  $S_r$ , промежуточной прецизионности  $S_{I(тo)}$ , границах интервала  $\Delta$ , в котором погрешность анализа находится с вероятностью  $P = 0,95$ , значениях пределов повторяемости  $r$  и промежуточной прецизионности  $I(тo)$  (для доверительной вероятности  $P = 0,95$ ). Контроль

правильности разработанных методических подходов подтверждается анализом образцов ФМ-РЗМ с известным химическим составом. В заключительной части **Главы 6** автор предлагает ещё один методический подход, который заключается в совместном взаимодополняющем применении методов МС-ИСП и АЭС-ИСП в пределах их концентрационного пересечения, что позволяет контролировать правильность получаемых результатов определения легирующих добавок и примесей при анализе ФМ-РЗМ. Таким образом, достигается расширение номенклатуры и границ определяемых содержаний целевых аналитов при определении примесных, легирующих и основных элементов, а также обеспечивается контроль правильности при определении целевых аналитов в диапазоне  $n \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$  масс.%.

В разделе **Выводы** суммированы результаты проведённых исследований.

Автору удалось разработать и предложить эффективный способ разложения автоклавного с микроволновым нагревом в смеси кислот магнитных, керамических и люминофорных материалов на основе РЗМ, обеспечивающий полное разложение пробы и стабильность полученных растворов в процессе хранения и последующего анализа.

Далее автором исследованы и предложены оптимальные условия МС-ИСП и АЭС-ИСП определения целевых аналитов в сложных по составу растворах, которые позволяют снизить матричный эффект, а также учесть или снизить влияние спектральных интерференций, что приводит к достижению требуемых пределов определения целевых аналитов.

В завершении автор предлагает методический подход к рациональному и комбинированному применению двух методов анализа (МС-ИСП и АЭС-ИСП) в аналитическом контроле функциональных материалов на основе РЗМ.

В целом диссертация Коротковой Н.А. производит благоприятное впечатление, содержит большой объем квалифицированно выполненных исследований, осмысление и критическую оценку полученных результатов. Вместе с тем, хотелось бы обратить внимание на ряд вопросов и замечаний по форме и существу представленных в данной диссертационной работе результатов.

1. В **Главе 1** (Обзор литературы) вопросу пробоподготовки исследуемых объектов посвящён всего 1 абзац в разделе про МС-ИСП определение (разд. 1.3.1.2), где упоминается только автоклавное разложение. Безусловно, применение закрытой системы высокого давления с агрессивным термическим воздействием является одним из наиболее эффективных способов перевода в раствор трудно разлагаемых материалов и объектов.

Однако помимо микроволновых систем существуют автоклавные системы высокого давления различных конструкций и модификаций. Полезным было бы привести сравнение возможностей открытого кислотного, закрытого автоклавного (в термическом и микроволновом полях) и иных способов разложения ФМ-РЗМ для демонстрации явного преимущества предлагаемого автором подхода.

2. В диссертационной работе масса используемой навески (0,1 г) исследуемых материалов упоминается только в **Главе 3** (разд. 3.1, стр. 64 «масса навески – 0,1 г», разд. 3.2, стр. 71 «условия применимы для навески материала – 0,1 г»). При этом нигде не указано, почему выбрана именно такая масса навески, насколько она отражает представительность пробы и возможную неоднородность распределения целевых аналитов в объёме материала.

3. Спорным выглядит суждение автора о том, что «Разработка способа автоклавного с микроволновым нагревом разложения позволит проводить растворение труднорастворимых ФМ-РЗМ, в режиме "зеленой химии" с применением меньших объемов концентрированных кислот». Согласно данным **Таблицы 3.2** (разд. 3.2, стр. 71) для растворения сплавов на основе SmCo требуется суммарно 18,25 мл концентрированных кислот, в случае других материалов требуется от 3 до 7 мл смеси кислот. В работе также не указан объём используемых реакционных сосудов для микроволнового разложения.

4. Для определения целевых аналитов в исследуемых материалах методами МС-ИСП и АЭС-ИСП используются растворы с высоким солевым (от компонентов матрицы) и кислотным (компоненты смеси кислот для разложения) составом, что приводит к достаточно быстрому загрязнению как системы ввода образца (капилляры, шланги, распылитель, горелка и инжектор), так и интерфейсной части оборудования (в первую очередь проотборных конусов). В связи с чем, в **Главе 1** (Обзор литературы) автор акцентирует внимание на том, что «рекомендуют своевременно очищать конуса, горелку и систему ввода пробы с распылителем» (раздел про МС-ИСП, стр. 31) и «Для устранения влияния загрязнения интерфейса прибора и избавления от «эффекта памяти» рекомендуют перед анализом менять пробоотборные трубки в системе ввода пробы, а также промывать их 5 % раствором  $HNO_3$  или  $HCl$ » (раздел про АЭС-ИСП, стр. 44). При этом в **Главах 4 и 5**, посвящённых анализу ФМ-РЗМ упомянутыми методами, отсутствует информация о том, как часто проводилась промывка систем ввода, мытьё горелок/инжекторов и очистка элементов интерфейса (пробоотборные конусы и прочее). Какое количество растворов с «тяжёлой» матрицей можно проанализировать с применением выбранных операционных параметров прибора без потери чувствительности и необходимости всё мыть и/или менять?

5. В **Главе 6** говорится о том, что «Контроль правильности полученных в ходе работы результатов, а также разработанных методик проведен с помощью метода введено-найденно, анализа образцов с известным химическим составом, а также сопоставлением с результатами анализа, полученными другими методами.»; а в обширных **Таблицах 6.5-6.11** этой же главы приведены данные МС-ИСП и АЭС-ИСП анализа о содержании различных аналитов, которые при сопоставлении с «известным значением» из второго столбца указанных таблиц, действительно подтверждают правильность предлагаемых процедур анализа. Однако ни в тексте диссертационной работы, ни в тексте автореферата нет информации, откуда взяты «известные значения», каким методом (или методами) они получены. Необходимо предоставить информацию об источнике этих значений содержаний аналитов, на каком оборудовании, при каких условиях и каком способе пробоподготовки получены указанные значения. Также внезапным оказывается появление очень скудных данных по РФА-определению некоторых (в основном компонентов основы или макрокомпонентов) аналитов, опять-таки, без указания на каком оборудовании, кем и в каких условиях получены приводимые данные.

6. Следующие несколько комментариев носят скорее редакционный и рекомендательный характер, но считаю необходимых их также упомянуть:

- излишне громоздкие **Таблицы 6.1-6.11** из **Главы 6** уместнее было бы разместить в полном объеме в Приложении, а в тексте **Главы 6** привести наиболее значимые данные из указанных таблиц;

- в автореферате с какого-то момента приведена отличная от диссертации нумерация глав работы, что немного сбивает с толку;

- немного удивительными выглядят ссылки в обзоре литературы на собственные работы, на основании которых написана и защищается данная работа, а не на более ранние работы своей научной группы.

Отмеченные недостатки не оказывают существенного влияния на оценку общего уровня научной и практической значимости представленного диссертационного исследования. Диссертантом полностью решены поставленные задачи, причем способы их решения могут послужить основой для разработки процедур определения аналитов в других типах объектов, сходных по свойствам и сложности состава с функциональными материалами на основе редкоземельных металлов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.2. - Аналитическая химия (отрасль науки – химические) согласно п. 2. Методы химического анализа, п. 3. Аналитические приборы, п. 4. Методическое обеспечение химического анализа, п. 6. Метрологическое обеспечение химического анализа, п. 9. Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения.

Диссертационная работа Коротковой Н.А. по объёму выполненных исследований, своей актуальности, научной новизне и практической значимости полностью отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 11 мая 2022 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а ее автор, Короткова Наталья Александровна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. - Аналитическая химия (химические науки).

Даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 01.4.002.92, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент:  
Дубенский Александр Сергеевич

«07» \_\_\_\_\_  
июня 2024 г.

кандидат химических наук (02.00.02 «Аналитическая химия»),  
старший научный сотрудник, заведующий лабораторией  
химико-аналитических исследований  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Геологический институт Российской академии наук (ГИН РАН)  
адрес: 119017, Москва, Пыжевский пер, 7, стр. 1,  
тел.: +7 (495) 953-18-19, +7 (495) 951-07-73,  
e-mail: [gin@ginras.ru](mailto:gin@ginras.ru), [alexchem206@gmail.com](mailto:alexchem206@gmail.com)

Подпись: Дубенского А.С.  
СЕРВИС  
КОНТРОЛЯ  
КАЧЕСТВА  
ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УЧРЕЖДЕНИЯ  
НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ГИН РАН  
УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ  
МОСКВА

### Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе Коротковой Натальи Александровны  
на тему «Масс-спектральный и атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой  
анализ функциональных материалов на основе редкоземельных металлов»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия»

Фамилия Имя Отчество оппонента	Дубенский Александр Сергеевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.02 – Аналитическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Кандидат химических наук, Химические науки
Ученое звание	Без звания
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Российской академии наук
Занимаемая должность	Старший научный сотрудник, заведующий лабораторией химико-аналитических исследований
Почтовый индекс, адрес	119017, Москва, Пыжковский пер, 7, стр. 1
Телефон	+7 (495) 953-18-19, +7 (495) 951-07-73
Адрес электронной почты	gin@ginras.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"> <li>1. Dubenskiy A.S., Bol'shov M.A., Seregina I.F. Sorption–mass spectrometry determination of platinum metals in basic rocks and ores // Journal of Analytical Chemistry. 2019. V. 74. I. 1. P. 39–47. DOI: 10.1134/S1061934819010064.</li> <li>2. Alexander S. Dubenskiy, Ekaterina D. Yakurnova, Yulia A. Krasilnikova, Irina F. Seregina, Lyudmila A. Pavlova, Vadim A. Davankov, Mikhail A. Bolshov. Heterocyclic Amines: New Ion-Pair Reagents for the Simultaneous Reversible Sorption of Noble Metal Chlorocomplexes on a Hyper-Crosslinked Polystyrene Sorbent // Analytical Letters. 2020. V. 53. I. 8. P. 1266–1281. DOI: 10.1080/00032719.2019.1700994.</li> <li>3. Okina O.I., Lyapunov S.M., Dubenskiy A.S., Erofeeva K.G. An investigation of trace elements' behavior during chemical preparation of ultramafic matrix rock samples using bomb digestion for analysis by ICP-MS // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2020. V. 35. P. 2627–2638. DOI: 10.1039/D0JA00255K.</li> <li>4. Maksimova Yu. A., Dubenskiy A.S., Garmash A.V., Pashkova G.V., Shigapov I.V., Seregina I.F., Pavlova L.A., Sharanov P.Yu., Bolshov M.A. Simultaneous determination of Os,</li> </ol>

- Ir, Pt and Au in sorbent phases by total reflection x-ray fluorescence // Spectrochimica Acta - Part B: Atomic Spectroscopy. 2022. V. 196. P. 106521. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106521>.
5. Maksimova Yu.A., Dubenskiy A.S., Pavlova L.A., Shigapov I.V., Korshunov D.M., Seregina I.F., Davankov V.A., Bolshov M.A. Reversible sorptive preconcentration of noble metals followed by FI-ICP-MS determination // Molecules. 2022. V. 27. I. 19. P. 6746. <https://doi.org/10.3390/molecules27196746>.
6. A.V. Skoblenko (Pilitsyna), N.A. Kanygina, A.S. Dubenskiy, V.G. Batanova, Y. Dilek, V.S. Sheshukov, P.A. Serov. High-pressure metamorphism of Precambrian continental crust in the southwestern part of the Central Asian Orogenic Belt (South Kazakhstan and North Tien Shan) and tectonic implications for the evolution of the Palaeo-Asian Ocean // Geological Magazine. 2023. V. 160. I. 8. P. 1624–1648. <https://doi.org/10.1017/S0016756823000626>.
7. Kaminskii D.V., Chamov N.P., Krylov A.A., Neevin I.A., Buyakaite M.I., Degtyarev K.E., Dubenskii A.S., Kaminskii V.D., Logvina E.A., Okina O.I., Semenov P.B., Kil A.O., Petrov O.V., Pokrovskii B.G., Tolmacheva T.Yu. The first discovery of authigenic carbonates on the Laptev sea flank of Gakkel ridge (Arctic Ocean) // Doklady Earth Sciences. 2023. V. 512. I. 2. P. 963-967. <https://doi.org/10.1134/S1028334X23601451>.

Старший научный сотрудник,

Заведующий лабораторией

химико-аналитических исследований

кандидат химических наук

по специальности 02.00.02 «Аналитическая химия»

Дубенский А.С.

«13» мая 2024 г.



Собенко И.С.