

ОТЗЫВ

официального оппонента Сапрыкина Анатолия Ильича
на диссертацию Коротковой Натальи Александровны
«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)

Диссертация посвящена разработке методик количественного химического анализа (КХА) редкоземельных металлов (РЗМ) и функциональных материалов их основе (ФМ-РЗМ) масс-спектрометрическим и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП и АЭС-ИСП) методами. Тема диссертации **актуальна** поскольку магнитные, оптические, люминофорные и другие функциональные свойства этих материалов и области их применения во многом зависят от их качества и, в первую очередь, от химического состава исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов. КХА ФМ-РЗЭ представляет сложную для аналитической химии задачу, поскольку включает прецизионное определение содержания, как основных компонентов (с точностью результатов 0.1–0.2 %), так и селективное определение отдельных целевых редкоземельных (РЗП) и нередкоземельных примесей (НРЗП) с высокой чувствительностью (до 10^{-5} % мас).

Учитывая рост интереса к функциональным материалам на основе РЗМ диссертационная работа Н.А. Коротковой имеет важное **практическое значение** для развития и совершенствования технологий получения ФМ-РЗЭ с требуемыми функциональными характеристиками. Был разработан комплекс взаимодополняющих АЭС-ИСП и МС-ИСП методик КХА магнитных материалов на основе SmCo и NdFeB сплавов и оптических керамик $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$, $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$, $Y_2O_3:Eu$, $Y_2O_2S:Yb,Er$, $Gd_2O_2S:Tb$; достигнуто повышение точности при определении основных компонентов и расширение номенклатуры определяемых легирующих и фоновых примесей.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые предложены способы микроволнового разложения проб магнитных сплавов, керамик и люминофоров на основе РЗЭ, изучены особенности атомизации, возбуждения и ионизации целевых аналитов в ИСП, установлены основные спектральные и неспектральные помехи при определении целевых аналитов методами АЭС-ИСП и МС-ИСП, что позволило разработать комплекс

взаимодополняющих методик определения основных компонентов с точностью до 0,01 – 0,02 %, легирующих и фоновых примесей с пределами обнаружения в диапазоне в диапазоне $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-1}$ % мас. в ФМ-РЗЭ.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, изложенных в работе, не вызывает сомнений, что подтверждается большим количеством экспериментальных данных и их сходимостью. Правильность результатов разработанных методик МС-ИСП и АЭС-ИСП подтверждена сопоставлением результатов КХА ФМ-РЗЭ с данными независимого рентгенофлуоресцентного анализа и способом «введено-найденно».

По теме диссертации опубликовано восемь статей в отечественных и зарубежных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук. Результаты работы были представлены на десяти российских и международных симпозиумах и конференциях.

Публикации полностью отражают основные положения диссертационной работы и позволяют подтвердить **личный вклад** Коротковой Натальи Александровны, которая принимала активное участие в планировании экспериментов, анализе литературных данных, проведении основной части изложенных в работе экспериментальных исследований, обработке, интерпретации и обсуждении полученных результатов, оценке их метрологических характеристик, а также подготовке и оформлении публикаций.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Диссертационная работа Н.А. Коротковой изложена на 190 страницах, состоит из введения, 6-и глав, заключения и списка литературы, содержит 25 рисунков и 57 таблиц. Список литературы включает 216 наименований. Работа написана четким и ясным языком, принципиальных замечаний к оформлению диссертации и автореферату не имею. Отмечу лишь избыточное число и огромный объем фактического материала, приведенного в таблицах.

Во введении автор работы освещает актуальность, цель работы и конкретные задачи исследования, четко выделяет ее научную новизну и практическую значимость, постулирует положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы, опубликованной за последние пять лет, по разработке новых и совершенствованию существующих ФМ-РЗЭ и изучению влияния их химического состава на функциональные свойства.

В этой же главе рассмотрены аналитические возможности методов КХА для определения химического состава ФМ-РЗЭ, их особенности, преимущества и недостатки.

В заключении главы делается вывод о перспективности разработки новых методик КХА ФМ-РЗЭ с использованием комбинации наиболее информативных современных инструментальных методов – атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой - и ставятся задачи:

- разработать способ автоклавного с микроволновым нагревом разложения функциональных материалов на основе РЗМ;

- исследовать и выбрать условия масс-спектрометрического и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа функциональных материалов на основе РЗМ;

- изучить влияние основных компонентов и спектральные помехи на пределы определения аналитов и предложить способы их подавления;

- разработать методики МС-ИСП и АЭС-ИСП определения целевых аналитов в ФМ-РЗМ и предложить способ их рационального применения.

Вторая глава открывает экспериментальную часть и посвящена выбору и описанию объектов исследования, технических характеристик основного и дополнительного оборудования, использованных в работе материалов, реактивов и оборудования. Глава завершается выбором объектов исследования, которые вызывают повышенный интерес в связи с их научной и практической востребованностью, и описанием методического подхода для успешного решения поставленных в первой главе задач.

Третья глава посвящена разработке способа микроволнового разложения функциональных материалов на основе РЗМ. Использование автоклавов с микроволновым нагревом обеспечивает быстрое растворение проб ФМ-РЗЭ с использованием меньшего количества реактивов. Для разложения SmCo магнитов, содержащих Nb, Mo и Si; $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$ керамики легированной Zr и Sc; феррограната иттрия, легированного Zr; а также люминофоров состава $Y_2O_3:Eu$, $Y_2O_2S:Yb,Er$ и $Gd_2O_2S:Tb$ были определены оптимальные соотношения азотной, соляной, серной и фтористоводородной кислот и условия микроволнового разложения: температура 220 - 250°C, время выдержки 30 мин.

Четвертая глава посвящена исследованию влияний спектральных и неспектральных помех в МС-ИСП и АЭС-ИСП применительно к анализу функциональных материалов на основе РЗМ, а также путей их снижения. В качестве объектов для исследований выбраны: магнитные материалы на основе самария и ниобия; оптическая керамика на основе феррограната иттрия и гадолиний-алюминиевого граната; люминофоры на основе оксидов иттрия и гадолиния.

Установлено, что увеличение концентрации основных элементов в растворе ФМ-РЗМ подавляет интенсивность сигналов аналитов. Степень подавления интенсивности аналитов зависит от состава исследуемых ФМ-РЗЭ: наибольший эффект обусловлен с присутствием в растворе тяжелых РЗЭ: Eu, Gd, Tb, Er, Yb и возрастает с увеличением отношения атомных масс.

Использование Rh и In в качестве внутреннего стандарта позволяет учесть матричный эффект присутствия РЗЭ, что обеспечивает возможность проведения анализа концентрированных растворов (до 500 мг/л).

Исследование влияния условий МС-ИСП анализа на интенсивность сигнала аналитов показало, что максимальные аналитические сигналы достигаются при мощности ВЧ генератора 1300 Вт, скорости распылительного потока 0,80 – 0,85 л/мин и потенциале на экстракторе от 200 до –300 В.

Для исследования влияния спектральных интерференций была проведена серия экспериментов, в которых анализировали модельные растворы, имитирующие состав выбранных ФМ-РЗМ. Установлено, что наиболее сильное влияние вызывают оксиды и гидроксиды основных компонентов ($\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^+$, $\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$). Для уменьшения и устранения спектральных помех от ионов $\text{пЭ}^{16}\text{O}^+$ и $\text{пЭ}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ в работе использовали столкновительную ячейку, заполненную гелием.

В результате был выбран оптимальный поток гелия – 6,5 мл/мин., при котором достигается снижение фонового сигнала, обусловленного полиатомными интерференциями $\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^+$, $\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, и др. в среднем на порядок величины. Относительно небольшое влияние столкновительной ячейки на интенсивность сигнала оксидных ионов РЗЭ объясняется высокой энергией связи РЗЭ–О.

Пятая глава посвящена исследованию аналитических возможностей АЭС-ИСП применительно к КХА материалов на основе РЗМ. В первом разделе главы 5 приведены результаты серии экспериментов по выбору аналитических линий определяемых элементов с использованием модельных растворов. Установлено, что для большинства аналитов возможен выбор только одной аналитической линии, что ограничивает оперативного контроля правильности полученных результатов КХА.

Выполнено исследование влияния матричных элементов на аналитические сигналы (АС) целевых примесей. Известно, что в отличие от МС-ИСП, метод АЭС-ИСП позволяет анализировать растворы, содержащие до 1-2 % матричного элемента без заметного влияния матричного эффекта на интенсивность АС аналитов. Эксперименты, выполненные на модельных растворах, содержащих от 0 до 4000 мг/л основных элементов, имитирующих состав выбранных ФМ-РЗМ, показали, что в зависимости от

режимов обзора плазмы матричный эффект может иметь разное влияние на уровень АС. Было установлено, что при аксиальном режиме обзора плазмы интенсивность сигнала определяемых элементов уменьшается сильнее, чем при радиальном; в обоих режимах наблюдения плазмы величина матричного эффекта коррелирует со значениями потенциала возбуждения как для атомных, так и для ионных линий, но ионные линии более чувствительны к увеличению концентрации основных компонентов. Минимальный матричный эффект и максимальные АС аналитов были получены при скорости распылительного потока 0,50 – 0,60 л/мин и мощности высокочастотного генератора – от 1300 до 1400 Вт. Такой эффект связан со снижением нагрузки на плазму, а также с увеличением времени пребывания аэрозоля в плазме, что повышает эффективность процессов возбуждения и ионизации.

В заключительной части главы 5 приведены таблицы достигнутых значений пределов определения (ПО) примесей (рассчитанные по *IOS*-критерию из 10 параллельных измерений) в исследуемых ФМ-РЗЭ при аксиальном обзоре для выбранных условиях анализа.

В шестой главе приведены метрологические характеристики: стандартное отклонение повторяемости S_r ; промежуточная прецизионность $S_{I(TO)}$; граница интервала Δ , в котором погрешность анализа находится с вероятностью $P = 0,95$; значение пределов повторяемости g ; промежуточная прецизионность $I(TO)$ (для $P = 0,95$) разработанных методик КХА выбранных ФМ-РЗЭ методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. Контроль правильности результатов выполнен способом «введено-найдено», анализом образцов с известным содержанием аналитов, а также сопоставлением результатов анализа МС-ИСП, АЭС-ИСП и рентгено-флуоресцентной спектроскопии (РФА).

По результатам работы сделано 7 выводов, которые отражают достижение целей работы и задач проведенного исследования.

Среди достигнутых в работе результатов отмечу следующие:

1. Предложены способы микроволнового автоклавного разложения ряда ФМ-РЗМ и влияния матричных элементов и спектральных помех на интенсивность аналитического сигнала аналитов при КХА методами МС-ИСП и АЭС-ИСП.

2. Изучено влияние скорости потока гелия в столкновительной ячейке на величину аналитического и фонового сигнала, обусловленного спектральными интерференциями полиатомных ионов при МС-ИСП анализе ФМ-РЗЭ.

3. Разработаны методики МС-ИСП определения примесного состава ФМ-РЗЭ в диапазоне $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-1}$ % мас. с неопределенностью (s_r) от 1 до 6 %.

4. Разработаны методики АЭС-ИСП прецизионного определения матричного состава ФМ-РЗЭ с неопределенностью (s_r) в диапазоне 0,5 – 4,5% и целевых примесей в диапазоне от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-1}$ % мас.

5. Определены метрологические характеристики разработанных методик и предложен принцип их рационального применения при аналитическом контроле ФМ-РЗЭ.

Представленная на рассмотрение диссертационная работа Н.А. Коротковой соответствует специальности 1.4.2 «Аналитическая химия» в части п. 2 «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.)», в части п. 4 «Методическое обеспечение химического анализа», в части п. 6 «Метрологическое обеспечение химического анализа», в части п. 9 «Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения».

Диссертация не лишена недостатков, укажу наиболее существенные:

1. В главе 1 (раздел 1.2) приведены данные по содержанию редкоземельных (РЗП) и нередкоземельных примесей (НРЗП) в выбранных для исследования ФМ-РЗЭ. Как следует из приведенных данных, содержание самария и кобальта в магнитных сплавах составляет 35 – 45 % мас., и 55 - 65 % мас., соответственно, а содержание НРЗП меняется в пределах от 5 до $n \cdot 10^{-4}$ % мас. Аналогичная картина наблюдается для других изучаемых ФМ-РЗЭ. В данном случае важным параметром является значение неопределенности/погрешности измерений основных и примесных компонентов, которое не указано. Приведенной информации недостаточно для утверждения о «необходимости анализа ФМ-РЗЭ в широком концентрационном диапазоне и с высокой точностью». Необходимо указать, какие по величине изменения концентраций основных компонентов, легирующих и фоновых примесей влияют на функциональные свойства исследуемых ФМ-РЗЭ?

2. Чем обусловлен (какими нормативными документами) набор определяемых НРЗП? Известно, что методы АЭС-ИСП и МС-ИСП обладают возможностью одновременного определения до 60 – 70 элементов, а реально определяли не более 20 – 30.

3. В главе 1 (раздел 1.3, таблица 1.7) представлен список из 12 различных методов определения РЗП и НРЗП в исследуемых материалах. Одним из этих методов является рентгенофлуоресцентный (РФА), как следует из таблицы 1.7, нижние границы определяемых методом РФА содержаний составляют от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10^{-2}$ % мас. Этот метод использовали для проверки правильности результатов МС-ИСП и АЭС-ИСП (глава 6, таблицы 6.5 – 6.11), однако, несмотря на высокие (от $n \cdot 10^{-1}$ до $n \cdot 10^{-2}$ % мас.) содержания

НРЗП в ФМ-РЗЭ, количественно методом РФА определены только железо и медь в магнитных сплавах (таблицы 6.5 и 6.6)!

4. Применение столкновительной ячейки для снижения спектральных помех при МС-ИСП анализе на квадрупольных масс-спектрометрах - это распространенная практика. Для решения подобных задач применяют гелий, водород, кислород и другие газы. Прошу пояснить, почему в данной работе был выбран именно гелий?

5. Следовало бы установить влияние потока гелия на величину отношения аналитического сигнала РЗЭ к фоновому сигналу, вызванному полиатомными интерференциями, то есть провести эксперимент с добавкой РЗЭ и без нее и определить влияние потока гелия через ячейку на пределы определения РЗЭ.

6. При разработке методик анализа ФМ-РЗЭ были использованы 3-и разных квадрупольных прибора МС-ИСП низкого разрешения (М/ΔМ менее 1000). Почему при определении вероятных спектральных интерференций и проверке правильности методик не использовали приборы МС-ИСП высокого (М/ΔМ до 10 000) разрешения, например, ELEMENT, фирмы Thermo (Finnigan MAT)?

7. Работа перегружена материалами, представленными в виде таблиц (особенно глава 6, например, таблица 6.4 занимает 10 стр.). Материалы, характеризующие показатели точности и проверку правильности, следовало бы вынести в Приложения.

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки работы.

Заключение

Оценивая диссертационную работу Коротковой Н.А., в целом считаю, что она является законченным научно-квалификационным исследованием, обладает логикой и внутренним единством. Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Полученные результаты несомненно будут востребованы для совершенствования технологий получения функциональных материалов основе РЭЭ с заданными свойствами.

По актуальности решаемой проблемы, достоверности, научной и практической значимости результатов, представленная диссертация «Масс-спектральный и атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой анализ функциональных материалов на основе редкоземельных металлов» соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, с изменениями и дополнениями 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 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:

Сапрыкин Анатолий Ильич



04.06.2024

Доктор технических наук (02.00.02 - Аналитическая химия)
Главный научный сотрудник,
Руководитель ЦКП ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева
СО РАН (ИНХ СО РАН)

630090, г. Новосибирск, Пр. Лаврентьева, 3;

Тел. +7 (383) 330-59-90

saprykin@niic.nsc.ru

Подпись Сапрыкина А.И. заверяю

Ученый секретарь ФГБУН Института

неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Доктор химических наук



Герасько О.А.

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	Сапрыкин Анатолий Ильич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.02 - Аналитическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор технических наук
Ученое звание	Доцент по специальности (старший научный сотрудник)
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Занимаемая должность	Главный научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
Телефон	Служебный 8-383-330 59-90
Адрес электронной почты	Saprykin@niic.nsc.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Medvedev N.S., Kurbatova V.D., Frolova A.O., Guselnikova T.Ya., Troitskii D.Yu., Makotchenko V.G., Saprykin A.I. Elemental analysis with sorption preconcentration by graphene oxide for mineral water by inductively coupled plasma – optical emission and mass spectrometries (ICP-OES and ICP-MS)// Analytical letters. https://doi.org/10.1080/00032719.2024.2356759 . 2. Frolova A.O., Volzhenin A.V., Medvedev N.S., Makotchenko V.G., Saprykin A.I. Microwave exfoliated graphene oxide for sorption concentration of gold and silver//Analytical letters. https://doi.org/10.1080/00032719.2024.2323679 . 3. Medvedev N.S., Saprykin A.I. Development of methods for sample preparation and introduction into excitation and ionization sources for combined procedures of atomic emission and mass spectral analysis//Journal of analytical chemistry, 2024, Vol. 79, No. 2, pp. 134–140. 4. Medvedev N.S., Kurbatov A.O., Guselnikova, T.Ya., Saprykin A.I. Thin layer method for la-icp-ms analysis of trace elements concentrates of germanium dioxide//Atom. spectrosc. 2024, V.45ю №2. P.230-236. 5. Петрова Н.И., Сапрыкин А.И. Электротермическое атомно-абсорбционное определение платины и палладия в

катализаторах на основе стеклоткани//Неорганические материалы. 2023. Т. 59, № 2. С. 197-201.

6. Медведев Н.С., Курбатова В.Д., Сапрыкин А.И. Метод тонкого слоя для ЛА-ИСП-МС анализа концентратов примесей//Журнал аналитической химии. 2023. Т. 78, № 3. С. 208-215.

7. Troitskaia I. B., Syrokvashin M.M, Korotaev E.V., Saprykin A.I. Effect of gas-chromatography column regeneration during the CHN/S analysis of copper-chromium disulfide// Chimica Techno Acta. 2022. V. 9(4). P. 1-4.

8. Medvedev N.S. , Kurbatova V.D. , Saprykin A.I. A thin layer method for the LA-ICP-MS analysis of trace element concentrates//Journal of analytical chemistry. 2023. V.78. N3. P.316-323.

9. Medvedev N.S. , Orlov N.A. , Saprykin A.I. Matrix volatilization ICP-OES and ICP-MS for trace elements analysis in high-purity tellurium materials/Atomic spectroscopy. 2022. V.44. N1. P.430-436.

10. Guselnikova T.Ya., Tsygankova A.R., Medvedev N.S., Saprykin Application of collision cell technology in ICP-QMS for high-purity germanium and germanium dioxide examination//Atomic spectroscopy. 2022. V. 43, № 6. P. 459-464.

11. Kuptsov A.V., Medvedev, N.S., Polyakova E.V., Saprykin A.I., Labusov V.A. Using of electrothermal vaporization for direct analysis of zinc solid samples by two-jet arc plasma optical emission spectrometry// Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2022.V.194. P. 2-6.

Главный научный сотрудник д.т.н., 02.00.02 - Аналитическая химия

Сапрыкин А.И.

«13» мая 2024 г.

Подпись Сапрыкина А.И. заверяю

Ученый секретарь ФГБУН Института

неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Доктор химических наук



Герасько О.А.