

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
проблем технологии микроэлектроники и
особочистых материалов Российской
академии наук, доктор физико-
математических наук, чл.-корр. РАН



Д.В. Рощупкин
«03» июня 2024 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

I. Общая характеристика работы

Диссертационная работа Коротковой Н.А. посвящена разработке комплекса методик масс-спектрального и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП и АЭС-ИСП) анализа современных керамических, магнитных, люминофорных материалов, в состав которых входят редкоземельные элементы (РЗЭ), позволяющий определять с высокой точностью и чувствительностью их основной и примесный состав. Сформулированные цель и задачи соответствуют выводам, результаты изложены полно и последовательно.

II. Актуальность темы

Функциональные материалы на основе РЗЭ широко используются в передовых отраслях промышленности для производства постоянных магнитов, различных катализаторов, полировальных порошков, аккумуляторов, люминофоров, лазеров и т.д. С целью повышения эффективности их применения постоянно проводятся исследования, направленные на улучшение их свойств, которые во многом зависят от элементного состава исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов. В связи с этим определение, как основных элементов, так и примесных элементов в этих объектах является важной задачей. Такие инструментальные методы как рентгеноспектральный

микроанализ (РСМА) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) используются для этих целей, но для определения состава требуются идентичные стандартные образцы. При анализе новых, только что синтезированных материалов таких стандартных образцов, как правило, нет, а их изготовление в свою очередь представляет сложную задачу. Кроме того для контроля современных технологических процессов изготовления материалов с РЗЭ необходимо определение ряда целевых примесных элементов на недоступном для методов РСМА и РФА уровне (до 10^{-4} % мас.).

Перспективным методом, пригодным для определения примесного состава таких материалов, является МС-ИСП, а основного состава - АЭС-ИСП. Опубликовано большое количество статей, в которых описаны методики анализа конкретных функциональных материалов на основе использования МС-ИСП или АЭС-ИСП, большая часть из которых приведена в главе 1 данной диссертации. Однако в большинстве этих работ используется только один метод анализа, методики разработаны без учета требований технологических процессов, в которых эти материалы используются как с точки зрения круга определяемых элементов и диапазона их определения, так и требований определения основных элементов с высокой точностью. И, наконец, во многих из них используются достаточно сложные процедуры пробоподготовки, которые хотя и позволяют существенно снизить пределы определения примесных элементов, но малоприспособны для массового анализа.

Использование двух методов (МС-ИСП и АЭС-ИСП) для решения этих задач представляется весьма актуальным, поскольку их использование позволяет существенно расширить круг определяемых элементов и диапазон их определения, что полностью отвечает современным требованиям технологии производства функциональных материалов на основе РЗЭ. Кроме того использование двух методов позволяет повысить надежность анализа за счет определения ряда элементов двумя независимыми методами. Решению этих сложных аналитических задач посвящена данная диссертационная работа.

III. Научная новизна

Разработаны методические подходы, направленные на быстрое и количественное кислотное автоклавное с микроволновым нагревом разложение образцов различных функциональных материалов на основе РЗЭ. Исследовано влияние параметров систем ввода в методах МС-ИСП и АЭС-ИСП на интенсивности сигнала аналитов и предложены «устойчивые» условия работы спектрометров, позволяющие снизить или учесть матричные эффекты. Определены и изучены основные спектральные помехи в МС-ИСП и

АЭС-ИСП при определении целевых аналитов в функциональных материалах на основе РЗЭ и разработаны подходы к их уменьшению и(или) устранению в исследуемых методах.

IV. Практическая и теоретическая ценность

Короткова Н.А. выполнила большое завершённое исследование по изучению факторов, влияющих на метрологические характеристики методов МС-ИСП и АЭС-ИСП при анализе состава функциональных материалов на основе РЗЭ. В результате этой работы создан комплекс методов анализа магнитных, люминофорных, керамических материалов, включающий методики МС-ИСП для определения примесных элементов (на уровне $n \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-1}$ % мас.) и методики АЭС-ИСП для определения примесных элементов ($n \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-1}$ % мас.), легирующих добавок ($n \cdot 10^{-5} \div 15$ % мас.), а также основных элементов (15÷95 % мас.). Предложен подход к совместному взаимодополняющему применению методов МС-ИСП и АЭС-ИСП в анализе функциональных материалов на основе РЗЭ.

Разработанные методики внедрены в практику работы ЦКП ИОНХ РАН и Испытательного аналитико-сертификационного центра АО «Гиредмет».

V. Достоверность результатов и выводов

Достоверность результатов исследования и выводов подтверждена результатами анализа образцов функциональных материалов на основе РЗМ с известным химическим составом, сопоставлением с результатами, полученными другими независимыми методами, результатами анализа модельных образцов, а также посредством метода «введено-найдено».

Достоверность результатов проведенных исследований подтверждена внутрилабораторной воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием современного поверенного оборудования, а также отечественных и зарубежных аттестованных многоэлементных стандартных растворов. Также достоверность результатов и выводов подтверждена их публикацией в рецензируемых журналах. Сделанные заключения и выводы хорошо аргументированы.

VI. Содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа содержит 190 страниц, включает 25 рисунков, 57 таблиц и 216 библиографических ссылок.

В разделе «**Введение**» (стр. 5÷10) автор диссертации обосновывает актуальность темы диссертации, излагает ее цели и задачи, научную новизну и практическую значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора диссертации,

а также приводит данные об апробации исследований на различных конференциях и симпозиумах.

В первой главе (стр. 11÷52) диссертации представлен литературный обзор. Обсуждены актуальные области применения РЗЭ и материалов на их основе, приведены данные о заметном росте потребления таких функциональных материалов как магниты, керамика, сцинтилляторы и люминофоры. Сформулированы требования к аналитическому контролю матричных и примесных элементов в функциональных материалах на основе РЗЭ в зависимости от области применения. Показано, что именно методы МС-ИСП и АЭС-ИСП могут наиболее полно удовлетворить требования к аналитике таких материалов.

Во второй главе (стр. 53÷62) охарактеризованы типичные представители функциональных материалов, реактивы, лабораторная посуда и оборудование, использованные в настоящей работе.

Результаты работы и их обсуждение разделены на три следующих главы. **В третьей главе** (стр. 63÷71) представлены результаты исследований по разработке методик количественного кислотного автоклавного с микроволновым нагревом разложения образцов исследуемых функциональных материалов на основе РЗЭ.

В четвертой главе (стр. 72÷96) представлены результаты исследований потенциала метода МС-ИСП для элементного анализа функциональных материалов на основе РЗЭ, включая изучение влияния матричного эффекта и спектральных помех на пределы определения целевых аналитов. Представлены рекомендации по ограничению и контролю матричного эффекта, по выбору наиболее удобных изотопов определяемых элементов, а также оптимальные режимы ССТ ячейки для снижения уровней спектральных помех и приведены пределы определения целевых аналитов, в зависимости от объектов анализа.

В пятой главе (стр. 97÷113) представлены результаты аналогичных исследований возможностей метода АЭС-ИСП для элементного анализа функциональных материалов на основе РЗЭ. Представлены рекомендации по выбору аналитических спектральных линий, способа наблюдения плазмы, ограничению и контролю матричного эффекта, приведены пределы определения целевых аналитов в зависимости от объектов анализа.

В шестой главе (стр. 114÷153) представлены две методики определения целевых аналитов функциональных материалов на основе РЗЭ с их метрологическими характеристиками. Также представлены результаты оценки их эффективности при

совместном использовании при определении состава функциональных материалов на основе РЗЭ.

В разделе **Выводы** (стр. 154÷155) кратко сформулированы основные достижения данной работы. Затем на стр. 156 ÷159 следует список работ, опубликованных Коротковой Н.А., по теме диссертации, и раздел **Список литературы** (стр. 160÷190).

Основное содержание диссертации изложено в 8 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, входящих в Scopus, Web of Science, РИНЦ, перечень ВАК, а также в перечень изданий, утвержденный Ученым советом ИОНХ РАН. Кроме того, по материалам работы сделано 10 докладов на различных конференциях и опубликовано 10 тезисов докладов.

V. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Результаты данной работы могут быть использованы в целом ряде научных учреждений, занимающихся исследованиями в области элементного анализа различных объектов с использованием МС-ИСП и АЭС-ИСП, таких как ИПТМ РАН, ГЕОХИ РАН, ИНХ СО РАН и ряде других организаций.

VI. Замечания по диссертации

К содержанию диссертации имеется несколько замечаний.

1. Разделы литературного обзора (глава 1), относящиеся к обсуждению работ по использованию методов АЭС-ИСП и МС-ИСП при анализе функциональных материалов на основе РЗЭ, являются слабо структурированным перечислением работ по их анализу. Обсуждение достоинств и недостатков этих работ практически отсутствует. Нет ни одной таблицы, где бы литература была каким-либо образом структурирована. Читать такой текст с большим количеством ссылок достаточно сложно и именно по этой причине в этом разделе имеется ряд неточностей с цитированием. Например, на стр. 36 «Для отделения определяемых аналитов из редкоземельной матрицы используют: экстракцию [166, 171, 177, 179, 180], сорбцию [181]...». В действительности в работах [166, 177 и 180] определение проводят прямым методом после кислотного растворения образцов с использованием масс-спектрометров с обычным [166, 177] и тройным [180] квадруполом. Работа [181] относится к извлечению РЗЭ из отходов с использованием твердофазного хлорирования. На стр. 38 ссылка [172] относится к анализу ядерных материалов, а не функциональных материалов с РЗЭ. На стр. 40 в работах [157, 162 и 165] не используется хроматографическое разделение, а проводится прямой анализ после растворения образца.

2. При обсуждении причин матричного эффекта и спектральных помех в методе МС-ИСП в основном использованы пояснения из нескольких, на наш взгляд, достаточно поверхностных работ V. Balaram, что привело к ряду неточностей в тексте. В то же время более глубокие и фундаментальные работы при обсуждении не используются, хотя Короткова Н.А. на них и ссылается. Например, при обсуждении матричного эффекта и устойчивых условий (robust) работы масс-спектрометра желательно использовать фундаментальные работы D. Beauchemin [138, 143].

3. В тексте диссертации встречаются грамматические и орфографические ошибки, например, в пункте 1.3.2.1 оглавления, а также на стр.40 допущены опечатки: «Физические-химические основы метода...». Также иногда используются неточные термины и формулировки. Например, заголовок Таблицы 1.7 «Нейтронно-активационный и химико-активационный анализ (НАА). Правильно - «Инструментальный и радиохимический варианты нейтронно-активационного анализа». Там же на стр. 26 написано, что «Нейтронно-активационный анализ (НАА), несмотря на высокую чувствительность, для анализа материалов, содержащих РЗЭ, в настоящее время теряет актуальность». Это заключение не подтверждено ни одной ссылкой и в действительности из-за высокой наведенной активности многих РЗЭ этот метод крайне редко использовался для этих целей и только до начала 90-х годов прошлого века. На стр.33 «Последним классом являются помехи от близко расположенных элементов, так называемые «хвостовые» помехи [140]. Нет такого термина, это плохой перевод с английского. На стр.60 неправильно указана размерность удельного сопротивления деионизированной воды (правильное значение МОм·см). На стр.93 в Таблице 4.17. для кальция указан несуществующий изотоп ^{42}Ca . Список таких замечаний может быть существенно расширен. Разумеется, эти ошибки не влияют на общее впечатление от диссертации, но хотелось бы порекомендовать диссертанту, в будущем быть более внимательным к своим текстам.

Заключение

Диссертационная работа Коротковой Н.А. была рассмотрена и получила положительную оценку на совместном научном семинаре «Материаловедение и Технология» и «Физический» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук 30 мая 2024 года.

Диссертационная работа Коротковой Н.А. 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».

Диссертационная работа Коротковой Н.А. «Масс-спектральный и атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой анализ функциональных материалов на основе редкоземельных металлов» является научно-квалификационной работой, удовлетворяющей всем требованиям, предъявляемым пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 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., 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.

Отзыв составили:

Ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, кандидат химических наук

Василий Константинович
Карандашев

Старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, кандидат физико-математических наук

Владимир Анатольевич
Хвостиков

Подписи Василия Константиновича Карандашева и Владимира Анатольевича Хвостикова заверяю:

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, кандидат физико-математических наук



Ольга Владимировна
Феклисова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН)
Адрес: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, д. 6
E-mail: general@iptm.ru; Тел: (49652) 4-40-60, (49652) 4-42-25

Сведения о ведущей организации

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

Полное наименование организации в соответствии с Уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН
Сокращенное наименование организации в соответствии с Уставом	ИПТМ РАН
Полное наименование структурного подразделения, факультета, кафедры	Аналитический сертификационный испытательный центр ИПТМ РАН
Почтовый индекс, адрес организации	142432, Московская обл, Ногинский р-н, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6
Веб-сайт	http://www.iptm.ru
Телефон	+7 (496) 524-40-60
Адрес электронной почты	general@iptm.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, составляющего отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none">1. Roshchupkin D., Fakhrtdinov R., Redkin B., Karandashev V., Khvostikov V., Mololkin A., Siminko O., Zabelin A., Growth of ferroelectric lithium niobate-tantalate $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ crystals. <i>Journal of Crystal Growth</i>. 2023. V.621. P.127377. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.1273772. Miroshnikov A. Yu., Asadulin En. E., Kudikov A. V., Aliev R. A., Fedulov V. Yu., Khvostikov V. A., Flint M. V. Radiation-Geochemical Characteristics of Cryoconite Sediments on the Witte Glacier (Novaya Zemlya Archipelago). <i>Oceanology</i>. 2023. V.63(6). P.891-904 DOI: 10.1134/s00014370233200243. Trifonov V. Shishlina Natalia, Loboda Anastasia, Khvostikov Vladimir, Kovalenko Eketerina, Tereschenko Elena, Yatsishina Ekaterina. Tricky technology of making silver seed beads in the Early Bronze Age, NW Caucasus. <i>Archaeometry</i>. 2024. V.66. P.552–564. DOI: 10.1111/arcm.129234. Шатрова Ю.Н., Дженлода Р.Х., Федюнина Н.Н., Карандашев В.К., Федотов П.С. Сравнительное изучение

динамического фракционирования редкоземельных элементов в почвах с использованием вращающейся спиральной колонки и микроколонки. Ж. аналит. химии. 2023. Т. 78. № 5. С. 396-404. DOI: [10.31857/S0044450223050134](https://doi.org/10.31857/S0044450223050134)

5. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулина Т.В., Горюнов Е.И., Брель В.К. Экстракция актинидов и лантанидов(III) из азотнокислых растворов смесями *n*-(дифенилфосфорил)-*n*'-пропилмочевин с ω -азотсодержащими радикалами и динонилнафталинсульфокислоты. Ж. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 5. С. 658-663. DOI: [10.31857/S0044457X22601900](https://doi.org/10.31857/S0044457X22601900)

6. Ермолин М.С., Иванеев А.И., Бржезинский А.С., Карандашев В.К., Мохов А.В., Федотов П.С. Антропогенный источник золота в московской городской пыли. Журнал аналитической химии. 2022. Т. 77. № 10. С. 956-966. DOI: [10.31857/S0044450222100048](https://doi.org/10.31857/S0044450222100048)

7. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Баулин Д.В., Костикова Г.В., Федосеев А.М. Влияние строения фосфорорганических подандов на экстракцию актинидов и лантанидов(III) из азотнокислых растворов. Ж. общей химии. 2022. Т. 92. № 11. С. 1754-1761. DOI: [10.31857/S0044460X22110130](https://doi.org/10.31857/S0044460X22110130)

8. Matveeva A.G., Artyushin O.I., Pasechnik M.P., Stash A.I., Vologzhanina A.V., Matveev S.V., Godovikov I.A., Aysin R.R., Moiseeva A.A., Brel V.K., Turanov A.N., Karandashev V.K. Coordination and extraction properties of 1,2-bis(diphenylphosphoryl)-benzene toward f-block element nitrates: structural, spectroscopic and dft characterization of the complexes. Polyhedron. 2021. Т. 198. С. 115085. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.04.009>

9. Ermolin M.S., Ivaneev A.I., Burmistrov A.A., Fedotov P.S., Fedyunina N.N., Karandashev V.K. Natural silicate nanoparticles: separation, characterization, and assessment of stability and perspectives of their use as reference nanomaterials. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2021. V.413. P. 3999–4012. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03351-2>

	<p>10. Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Sharova E.V. Solvent extraction of lanthanides(III) from nitric acid solutions with novel functionalized ionic liquids based on the carbamoyl(methyl)phosphine oxide pattern in molecular diluents. Solvent Extraction and Ion Exchange. 2022. V.40(3). P.203-215. https://doi.org/10.1080/07366299.2021.1890906</p> <p>11. Roshchupkin D., Emelin E., Plotitsyna O., Fahrtdinov R., Irzhak D., Karandashev V., Orlova T., Targonskaya N., Sakharov S., Mololkin A., Redkin B., Fritze H., Suhak Y., Kovalev D., Vadilonga S., Ortega L., Leitenberger W. Single crystals of ferroelectric lithium niobate–tantalate $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ solid solutions for high-temperature sensor and actuator applications. Acta Cryst. 2020. V.B76. P.1071–1076. DOI: 10.1107/S2052520620014390</p>
--	---

Ведущий научный сотрудник ИПТМ РАН,
кандидат химических наук



Карандашев В.К.

Старший научный сотрудник ИПТМ РАН,
кандидат физико-математических наук



Хвостиков В.А.

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
проблем технологии микроэлектроники
и особочистых материалов РАН (ИПТМ РАН),
доктор физико-математических наук, чл.-корр. РАН



Рощупкин Д.В.

