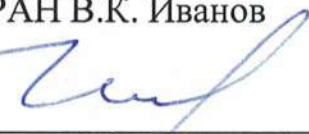


«УТВЕРЖДАЮ»

Директор
государственного
учреждения науки Института общей и
неорганической химии им.
Н.С. Курнакова Российской академии
наук доктор химических наук, член-
корреспондент РАН В.К. Иванов




«26» марта 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

Диссертация «Масс-спектральный и атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой анализ функциональных материалов на основе редкоземельных металлов» выполнена в Центре коллективного пользования физическими методами анализа 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 2019-2023 гг. соискатель Короткова Наталья 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 с 2019 года и в должности младшего научного сотрудника с 2021 года.

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 Коротковой Натальи Александровны носит фундаментальный характер и посвящена исследованию методов масс-спектрального (МС-ИСП) и атомно-эмиссионного (АЭС-ИСП) с индуктивно связанной плазмой анализа функциональных материалов на основе редкоземельных металлов (РЗМ) и разработке подхода к их рациональному взаимодополняющему комбинированному применению для определения целевых элементов в керамических, магнитных, люминофорных материалах.

Выбор методов обоснован сложным составом функциональных материалов на основе редкоземельных металлов: матрицей образцов, состоящей из редкоземельных и нередкоземельных элементов, что приводит к возникновению спектральных помех различного типа, а также широким диапазоном содержаний целевых аналитов – от $1 \cdot 10^{-5}$ до целых процентов в исследуемых образцах.

В качестве объектов для исследований выбраны: магнитные материалы на основе сплавов самарий-кобальт и неодим-железо-бор (условное обозначение: SmCo и NdFeB); керамические материалы состава $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ и $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$; люминофоры на основе оксидов и окисульфидов РЗМ (условное обозначение: $Y_2O_3:Eu$,

$Y_2O_3:S:Yb,Er$ и $Gd_2O_3:S:Tb$). Выбранные материалы не только вызывают повышенный интерес в связи с их промышленной и научной востребованностью, но и представляют собой яркие примеры наиболее сложных аналитических задач, как по составу, так и по отсутствию опубликованного научного задела по их точному, чувствительному и многоэлементному анализу.

В экспериментальной части работы выполнено исследование аналитических возможностей методов МС-ИСП и АЭС-ИСП выбранных функциональных материалов, направленное на изучение влияния несектральных и сектральных помех на пределы определения целевых аналитов, выбор и обоснование условий анализа, изотопов (МС-ИСП) и аналитических линий (АЭС-ИСП) определяемых элементов, изучение влияния скорости расхода He в столкновительной ячейке на ПО определяемых аналитов (МС-ИСП).

На завершающем этапе исследований осуществлена проверка правильности полученных результатов, оценка пределов определения целевых аналитов и метрологических характеристик, а также для реальных образцов керамических, магнитных, люминофорных материалов апробировано комбинированное применение методов МС-ИСП и АЭС-ИСП с целью расширения границ определяемых содержаний, перечня целевых элементов и контроля правильности в пределах концентрационных пересечений.

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 результатами анализа образцов функциональных материалов на основе РЗМ с известными значениями, анализом модельных растворов, методом «введено – найдено» и сравнением полученных результатов с результатами анализа другими методами.

По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликовано 8 статей в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК и входящих в перечень изданий, утвержденный Ученым советом ИОНХ РАН, и тезисы 10 докладов на профильных научных отечественных и международных конференциях.

Новизна и практическая значимость исследования.

В работе впервые получены следующие результаты:

Для магнитов на основе сплава SmCo, содержащих в составе труднорастворимые элементы; керамики состава $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ и $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$; люминофоров состава $Y_2O_3:Eu$, $Y_2O_2S:Yb,Er$ и $Gd_2O_2S:Tb$ предложены способы разложения с использованием автоклавной системы. Для магнитов на основе сплава SmCo достигнут полный перевод в раствор с использованием комбинации кислот: HNO_3 , HCl , H_2SO_4 и HF , позволяющей сохранить стабильность раствора в процессе анализа.

Исследован матричный эффект при МС-ИСП анализе функциональных материалов на основе РЗМ. Подтверждено подавление интенсивности сигнала определяемых элементов: с легкими а.е.м. – от 1 до 77 отн. %, со средними а.е.м. – от 1 до 52 отн. %, с тяжелыми а.е.м. – от 1

до 50 отн. %, для растворов с концентрацией матричных элементов от 100 до 500 мг/л. Показана возможность увеличения концентрации основных элементов в растворе до 500 мг/л при использовании внутреннего стандарта (Rh, In) и выборе условий МС-ИСП анализа.

Изучены и обоснованы условия МС-ИСП анализа. Показано, что при анализе выбранных функциональных материалов на основе РЗМ наилучшему соотношению интенсивности сигнала определяемого элемента к уровню фона способствуют: скорость распылительного потока – 0,80 – 0,95 л/мин, потенциал на линзе-экстракторе $(-300) \div (-350)$ В, глубина плазмоотбора – 0 или 100 усл. ед., скорость пробоотбора – 35 – 50 об/мин, мощность ВЧ генератора – 1300 Вт. Предложенные условия обеспечивают пределы определения в диапазоне $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-3}$ масс. %.

Оценено влияние полиатомных ионов, образованных от основных элементов выбранных функциональных материалов на основе РЗМ, и элементов растворителя на кажущуюся концентрацию целевых аналитов в методе МС-ИСП. Предложен и обоснован способ устранения спектральных помех от ионов $n\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^+$, $n\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ и $n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ с помощью столкновительной ячейки, позволяющий при скорости расхода He 6,5 мл/мин уменьшить кажущуюся концентрацию на порядок и достичь пределы определения от $1 \cdot 10^{-5}$ масс. % до $7 \cdot 10^{-3}$ масс. % в зависимости от определяемого элемента.

Исследован матричный эффект при АЭС-ИСП анализе выбранных функциональных материалов. Подтверждено подавление интенсивности сигнала определяемых элементов для аксиального режима обзора плазмы – от 2 до 50 отн. %, для радиального режима обзора плазмы – от 1 до 40 отн. % для растворов с концентрацией матричных элементов от 500 до 4000 мг/л.

Изучены и обоснованы параметры системы ввода образца и плазмы. Минимальный матричный эффект и максимальные аналитические сигналы

для целевых элементов получены при скорости распылительного потока 0,50 – 0,60 л/мин и мощности высокочастотного генератора – от 1300 до 1400 Вт. Предложенные условия АЭС-ИСП анализа обеспечивают пределы определения в диапазоне $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-3}$ масс. %.

Разработаны методики определения целевых аналитов в функциональных материалах на основе РЗМ:

– масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой анализа магнитных, люминофорных, керамических материалов и исходных веществ для их получения для определения примесей на уровне $n \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-1}$ масс. %, стандартное отклонение повторяемости (S_r) находится в диапазоне 1 – 5 отн. %;

– атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа магнитных, люминофорных, керамических материалов при определении примесных элементов и легирующих добавок на уровне $n \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ масс. % и $n \cdot 10^{-5}$ – 15 масс. %, а также основных элементов на уровне 15 – 95 масс. %, стандартное отклонение повторяемости (S_r) находится в диапазоне 1 – 6 отн. %;

Предложен подход к их рациональному комбинированному применению в аналитическом контроле функциональных материалов на основе РЗМ: достигнуто расширение номенклатуры и границ определяемых содержаний целевых аналитов при определении примесных, легирующих и основных элементов; обеспечен контроль правильности целевых аналитов в диапазоне $n \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-1}$ масс. %.

Ценность научных работ соискателя состоит в разработке фундаментальных основ масс-спектрального и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа применительно к новым функциональным материалам на основе редкоземельных металлов, включающих исследование спектральных и неспектральных помех от

матричных и сопутствующих компонентов на аналитические сигналы целевых аналитов и нижние границы их определяемых содержаний, и как результат, создание взаимодополняющего комплекса аналитических методик, позволяющих достоверно охарактеризовать химический состав магнитных, люминофорных, керамических материалов и исходных веществ для их получения.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Коротковой Натальи 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.

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 8 статьях, в рецензируемых изданиях, входящих в системы цитирования РИНЦ, Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК и Ученым советом ИОНХ РАН, и изложены в 10 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Публикации.

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., **Короткова Н.А.** Актуальные тенденции применения редкоземельных металлов и их соединений в производстве магнитных и люминесцентных материалов – обзор // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2020. – № 6. – С. 10–31. DOI: 10.3103/S1067821221010041
2. Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., **Короткова Н.А.** Современные направления использования редкоземельных металлов и их соединений в металлургии и производстве оптических материалов // Цветные металлы. – 2020. – № 11. – С. 54–62. DOI: 10.17580/tsm.2020.11.08
3. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Анализ оксида церия масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами с индуктивно-связанной плазмой // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76. – № 12. – С. 1077–1088. DOI: 10.31857/S0044450221120069
4. Petrova K.V., Baranovskaya V.B., Korotkova N.A. Direct inductively coupled plasma optical emission spectrometry for analysis of waste samarium-cobalt magnets // Arabian Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 15. – P. 103501. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.103501
5. **Korotkova N.A.**, Baranovskaya V.B., Petrova K.V. Microwave Digestion and ICP-MS Determination of Major and Trace Elements in Waste Sm-Co Magnets // METALS. – 2022. – Vol. 12. – No. 8. – P. 1308. DOI: 10.3390/met12081308
6. Петрова К.В., Еськина В.В., Барановская В.Б., Доронина М.С., **Короткова Н.А.**, Архипенко А.А. Обзор способов извлечения и концентрирования примесей в материалах на основе редкоземельных элементов для методов спектрального и масс-спектрального анализа // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2022. – Т. 28. – № 4. – С. 25–44. DOI: 10.17073/0021-3438-2022-4-25-44

7. 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. – № 21. – С. 268–278. DOI: 10.22184/2227-572X.2022.12.4.268.278

8. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Анализ церий-замещенных феррогранатов иттрия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с предварительным разложением в микроволновой системе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2023. – Т. 89. – № 11. – С. 24–33. DOI: DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-11-24-33

Тезисы докладов на российских и международных конференциях:

1. **Короткова Н.А.**, К.В. Петрова, В.Б. Барановская. Аналитические возможности атомно-эмиссионного и масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой методов для прямого анализа редкоземельных металлов и соединений на их основе / Научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» // Сборник тезисов. – Москва: АО «Гиредмет», 2021, стр. 118-119.

2. **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, Москва, 2021. – стр. 209.

3. Короткова Н.А. Масс-спектральный с индуктивно связанной плазмой метод определения целевых элементов в оксиде церия / Ломоносов 2021 // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021». – М.: МАКС Пресс, 2021. – стр. 57.

4. Архипенко А.А., Петрова К.В., **Короткова Н.А.**, Барановская В.Б. Сорбционное концентрирование целевых примесей в оксиде неодима / VI Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием // Материалы VI Всероссийского симпозиума с международным участием, – 2021. – стр. 38.

5. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Аналитический контроль магнитных материалов спектральными методами с предварительным микроволновым разложением / II Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» // Сборник тезисов. – Москва: АО «Гиредмет», 2022. – стр. 254.

6. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Аналитические возможности прямого атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа отходов самарий-кобальтовых магнитов / XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии // Тезисы докладов конференции. – Москва, 2022. – стр. 130.

7. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Микроволновое разложение отходов Sm-Co магнитов с последующим определением основных и примесных элементов методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / IV Съезд аналитиков России // Тезисы докладов. – М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022. – стр. 11.

8. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Аналитические возможности атомно-эмиссионного и масс-спектрального методов с индуктивно связанной плазмой для контроля чистоты оксидов редкоземельных металлов / Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение // Тезисы докладов XVII Всероссийской конференции. – Нижний Новгород: ИПФ РАН, 2022. – стр. 85.

9. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой анализ церий замещенных феррогранатов с предварительным микроволновым разложением / XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии // Тезисы докладов конференции. – Москва, 2023. – стр. 42.

10. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой анализ люминофоров на основе оксида и оксисульфида иттрия с предварительным микроволновым разложением / IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием // Материалы конференции. – Краснодар, 2023. – стр. 137.

Таким образом, диссертация Коротковой Натальи Александровны является законченной научно-квалификационной работой, в которой решены актуальные и важные задачи для аналитической химии, а именно создан комплекс масс-спектрального и атомно-эмиссионного методов анализа функциональных материалов на основе редкоземельных элементов с улучшенными метрологическими характеристиками и подход к их рациональному комбинированному применению для определения целевых примесей в керамических, магнитных, люминофорных материалах, что имеет важное значение для развития соответствующей отрасли науки и существенное значение для развития страны.

Диссертационная работа Коротковой Н.А. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 и пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской

академии наук (ИОНХ РАН) от 11 мая 2022 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертационная работа «Масс-спектральный и атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой анализ функциональных материалов на основе редкоземельных металлов» Коротковой Натальи Александровны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Заключение принято на заседании секции «Аналитическая химия» Ученого совета ИОНХ РАН совместно с расширенным коллоквиумом Центра коллективного пользования физическими методами анализа веществ и материалов от 26 марта 2024 г. Присутствовало 6 членов и 7 приглашенных участников, из них 7 докторов наук и 6 кандидатов наук.

Проголосовали «за» - 13 человек, «против» - 0, «воздержался» - 0.

Протокол №8 от 26.03.2024 г.

Председатель секции «Аналитическая химия» Ученого совета, г.н.с. лаборатории аналитической химии и методов разделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,

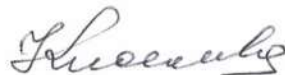
Академик РАН



Ю.А. Золотов

Секретарь секции «Аналитическая химия» Ученого совета

н.с., к.х.н



И.Н. Киселева