ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Архипенко Александры Александровны
«Химический анализ перспективных материалов, содержащих редкоземельные элементы, методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия

Актуальность темы диссертации не вызывает сомнений. Исследование посвящено разработке методик элементного анализа новых функциональных материалов, содержащих редкоземельные элементы (**ФМ-РЗЭ**), которые были синтезированы в последние десятилетия, так как весьма востребованы в современном приборостроении и разных областях промышленности. В пробах ФМ-РЗЭ (оксиды и соли химических элементов, магнитные материалы и их отходы, керамика, и др.) редкие земли могут быть основой (более 1 мас. %) или примесями (10^{-1} – 10^{-7} мас. %). Присутствие даже в небольших количествах не редкоземельных элементов (**НРЗЭ**) значимо меняет функциональные свойства этих материалов, поэтому их содержание тоже требуется контролировать. В настоящее время разработаны и аттестованы методики химического анализа новых **ФМ-РЗЭ** с использованием современных многоэлементных инструментальных методов, таких как: рентгенофлуоресцентная спектрометрия (**РФС**) – для определения макро содержаний РЗЭ и НРЗЭ, атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (**АЭС-ИСП** и **МС-ИСП**) – для определения примесей РЗЭ и НРЗЭ. При реализации аналитического контроля сочетание этих методов уверенно решает качественные и количественные задачи химического анализа с необходимой точностью. Однако методы АЭС-ИСП и МС-ИСП предполагают предварительную оценку соотношения РЗЭ и НРЗЭ в твердых образцах различного состава, чтобы выбрать наилучший способ химической пробоподготовки для переведения проб в раствор. Казалось бы, применение дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии (**ДАЭС**) позволит отказаться от трудоемких процедур химической пробоподготовки, однако типичные нижние границы области определения большинства РЗЭ составляют (10^{-3}–10^{-4} мас. %). Поэтому для определения более низких содержаний используют химико-спектральное определение РЗЭ и НРЗЭ в твердых сорбатах с предварительным концентрированием примесей из полученных растворов. Разработанные более 40 лет назад методики анализа РЗЭ и их оксидов (ГОСТ 23862) морально устарели. Для новых **ФМ-РЗЭ** потребовались новые методики анализа, особенно при использовании современного компьютеризированного спектрального оборудования.

Структура диссертационной работы имеет традиционный формат. Рукопись объемом 196 страниц включает введение, шесть глав основного текста, заключение, списки авторских публикаций по теме диссертации (19 статей в российских и международных журналах, 1 патент, 7 тезисов докладов) и литературных источников (307 ссылок), четыре Приложения с метрологическими характеристиками методик ДАЭА: 1 – Прямое определение 34 примесей, включая 14 РЗЭ) в оксидах лютеция и церия с нижними границами от 10^{-6}–10^{-5} мас.%; 2 – Прямое определение 12 РЗЭ и скандия в керамике ($ErYYbNbO_7$) – от 10^{-6} мас.%; 3 – Химико-спектральное определение 9 НРЗЭ в гидратированных солях РЗЭ и отходах магнитных материалов (SmCo и NdFeB) – от $1 \cdot 10^{-6}$ и $5 \cdot 10^{-6}$ мас.%; 4 – Химико-спектральное определение Y и 14 РЗЭ в гидроксиаппатитах и трикальцийфосфатах в диапазонах от 10^{-5}–10^{-7} до 3 мас. %. Заключение включает 6 выводов по работе в целом и список авторских публикаций по теме диссертации.

Анализ содержания диссертации, замечания и вопросы по главам.

Неясен смысл некоторых введенных автором терминов. Чем отличается введенный автором термин «дуговой атомно-эмиссионный анализ – ДАЭА» от общепринятого «дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия – ДАЭС», остается непонятным. Зачем придуманы словосочетания «легкие элементы», «интенсивность тока», «дробная экспозиция»,

«ненасыщенный эмиссионный спектр», «работа с условиями возбуждения пробы», «сжатый аналитический сигнал», «смеси с шагом 20 %», «панорамная идентификация» и т.д.

В литературном обзоре (**глава 1**) сделана не совсем удачная попытка описать современное состояние дугового атомно-эмиссионного анализа (ДАЭА). Далее перечислены только некоторые замечания по тексту.

- Ставит в тупик первая фраза **главы 1** (С. 13): «Метод дугового атомно-эмиссионного анализа основан на изучении эмиссионного излучения возбуждённых атомов вещества». Казалось бы, очевидным, что сначала неплохо было бы получить этот самый эмиссионный спектр атомов, из которых состоит вещество, а уже потом можно приступить к его изучению.
- Далее оказывается, что речь идет о процессах только в «дуге постоянного тока» (вероятно, далее приводимые сведения не касаются дуги переменного тока, хотя дуга переменного тока всё же появляется в **гл. 2**); температура дуги постоянного тока «достаточна для испарения большинства химических элементов», хотя автор в таблицах 1-4 перечисляет объекты анализа (сложные химические соединения), а не элементы, которые могут быть проанализированы методом АЭС с различными вариантами дугового разряда и способами введения проб в плазму.
- В гл.1 отсутствует описание процессов массопереноса пробы из канала графитового электрода, включая происходящие химические реакции, от которых зависит количество соединений атомов конкретных элементов, поступающих в плазму, а также интенсивность эмиссионных линий атомов элементов с разными энергиями и вероятностями электронных переходов. Это также касается молекулярных полос бинарных соединений и радикалов.
- Заявление автора, что «для выбора спектральных линий используют атлас» (**гл.1**) неверное. Атласы используют для поиска положения линий в спектре, а для выбора аналитических линий элементов используют таблицы спектральных линий конкретных элементов, в которых указаны потенциал ионизации атома, относительные интенсивностей линий и потенциалы их возбуждения в дуговой, искровой, индуктивно связанной плазме. В компьютеризированных спектрометрах процедура калибровки по длинам волн или частотам автоматизирована, но находится под контролем оператора.
- «Актуальность и распространённость метода (*ДАЭА)* снизилась в конце XX века с появлением аналитических методов с индуктивно связанной плазмой (ИСП), которые позволили унифицировать способ построения градуировочной зависимости независимо от матрицы анализируемых проб, используя одно- и многоэлементные растворы сравнения» (Гл. 1 С. 24). Утверждение неверное, т.к. для расчёта градуировочных зависимостей практически во всех коммерческих программах использован один метод построения градуировочной зависимости — метод наименьших квадратов. Влияние матричных эффектов на интенсивность спектральных линий в индуктивно связанной плазме также как и во всех других источниках возбуждения атомов общеизвестно. Особенность большинства атомно-эмиссионных и масс-спектрометров с ИСП заключается в том, что для введения в плазму твердая проба должна быть переведена в раствор. Нередко солевой состав градуировочных и анализируемых растворов, их вязкость и кислотность отличаются существенно, что приводит к проявлению матричных эффектов на интенсивность спектральных линий. В дуговой АЭС при анализе твердых образцов использовали и традиционно используют порошковые многоэлементные стандартные образцы и их смеси, процедуры буферирования (разбавления нейтральной средой), введение внутренних стандартов и другие приёмы снижения матричных влияний.

Подобных примеров некорректных заключений по главам работы много. Причиной этого являются слабые знания основ атомно-эмиссионной спектрометрии, в частности, дуговой. Об этом свидетельствует факт, что 28 % из 307 ссылок списка литературных источников — это 1-3 страничные тезисы из сборников разных совещаний. Большинство авторов этих тезисов имеют аналогичные полноценные статьи. Но этих статей в списке нет, т.е. автор читал только тезисы. Большинство разъяснений по всем перечисленным выше и указанным далее замечаниям к работе есть в учебниках из списка ссылок, например: [7] Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов, **1971;** [288] Зайдель А.Н., Калитиевский Н.И., Липис. Л.В., Чайка М.П. Спектральный анализ атомных материалов, **1960.** Однако эти учебники, вероятно, приведены только для увеличения списка ссылок, но информация из них не проработана, не усвоена. Как следствие, в работе результаты исследований, полученные в экспериментах, представлены фрагментарно. Например, декларировано, что изучали влияние на аналитический сигнал добавок пяти соединений-носителей, а представлены расчеты температуры и электронной концентрации в плазме (табл. 19) только для одного оксида и с добавками двух соединений (гл. 4, 5).

Глава 1 (раздел 1.2.2). Из текста следует, что комплексы для дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии производит только ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Это не так. В России таких фирм не менее пяти, также есть американские и китайские спектрометры с дуговым разрядом. Они имеют разную разрешающую способность, способы и варианты накопления излучения, регистрации и обработки спектров. И очень важный момент: такие спектрометры компьютеризированы, поэтому имеют собственные пакеты программного обеспечения (**ПО**) для синхронизации режимов работы генератора, штатива, детектирующей системы, а также обработки спектральной информации. Для спектрометров ООО «ВМК-Оптоэлектроника» это ПО «Атом». К сожалению, об этом нет информации также в гл. 2 (раздел 2.2) «Аппаратура», где приведены характеристики комплекса «Гранд-Глобула» и генератора «Шаровая молния». Так, указано, что ПО «Спектр-квант» заложено в рентгенофлуоресцентный спектрометр СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM, используемый в предварительном анализе макросостава новых ФМ-РЗЭ. Для спектрометров с ИСП программное обеспечение тоже не указано, как и для комплекса «Гранд-Глобула». Кстати, в ПО «Атом» есть вариант полуколичественного анализа.

- Вопрос, почему эту опцию программы «Атом» не использовали?

Глава 1 (раздел 1.3) и главы 3, 4, 5. Разработка методик анализа материалов на основе РЗЭ в советское время (1960-1990 гг.) была возложена, в основном, на отраслевые институты и аналитические отделы некоторых академических организаций и университетов (Глава 1 раздел 1.3). Были разработаны и утверждены ГОСТы на методы анализа. Они устарели. Но методология разработки методик анализа при использовании метода дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии не изменилась как для большого числа разных элементов в природных и искусственных объектах, также как определения РЗЭ и НРЗЭ в новых материалах. Изменилось спектральное оборудование, но не характерные особенности РЗЭ, такие как: сложный линейчатый спектр, большое число наложений линий РЗЭ друг на друга и других тугоплавких элементов (Ti, Mn, Cr, V, Zr, Nb, Ta, U и Th); высокие температуры плавления кристаллической матрицы, длительное время испарения проб из канала электрода, негативное влияние карбидизации и др. Эти особенности требовали и требуют применения приборов с высоким спектральным разрешением при снижении времени полного испарения проб из канала графитового электрода. Для этого при прямом анализе также использовали спектроскопические буферы и соединения-поставщики элементов-носителей, оптимизировали режимы горения дуги и регистрации спектров. Чтобы предсказать множественные возможные взаимовлияния элементов при анализе новых объектов разнообразного состава проводили предварительную полуколичественную оценку содержаний РЗЭ и НРЗЭ на уровне возможностей прямого варианта ДАЭС с пределами обнаружения 10^{-5}—10^{-3} мас. % . Поиск наилучших условий для количественного определения целевых элементов с требуемыми

пределами определения и точностью измерений включал:

- выбор спектрографа с наибольшей разрешающей способностью для снижения интерференций на линии аналитов (варьировали спектрографы, дифракционные решётки 1200, 1800 и более штр/мм, спектральные диапазоны разных порядков и др.);
- выбор режимов горения дугового разряда (сила тока, время экспозиции) на воздухе или в инертной атмосфере;
- выбор конфигурации электродов;
- выбор режимов регистрации эмиссионных спектров;
- выбор спектроскопического буфера для снижения влияния матричных влияний и дополнительно снижения влияния спектральных наложений;
- выбор элементов-носителей для снижения времени регистрации спектров;
- выбор способов измерения аналитических сигналов и их обработки (например, использование стандарта фона или элемента-сравнения);

Эффективность применения каждой операции выбора контролировали записью на фотопластинку кривых испарения-возбуждения элементов в определенных операционных условиях. Критерием оптимальности выбора являлись максимальная интенсивность слабых линий аналитов, свободных от наложений других элементов, при минимальном времени полного испарения пробы. Если пределов определения целевых элементов было недостаточно, то использовали химико-спектральные варианты ДАЭС (подбирали способы растворения анализируемых объектов, сравнивали разные типы сорбентов, подбирали массу сорбента и режим извлечения целевых аналитов), и далее повторяли все процедуры как для варианта прямого анализа.

Все перечисленные этапы, кроме выбора прибора с высоким спектральным разрешением и полуколичественной оценки макросостава методом ДАЭС, повторены автором диссертационного исследования в экспериментальной части диссертационной работы на конкретном спектральном оборудовании ООО «ВМК-Оптоэлектроника» для каждого типа новых ФМ-РЗЭ (главы 3, 4 и 5). Однако изложение результатов экспериментов вызывает много вопросов:

- Почему разрешающая способность спектрометра не указана? Эта информация необходима при выборе используемых линий аналитов-примесей.
- Вероятно, наличие интерференций (каких элементов?) вынуждает использовать разные аналитические линии для определения одного и того же элемента в оксидах лютеция и церия?
- Зачем использовать несколько аналитических линий Al при анализе Lu_2O_3, а для анализа CeO_2 — только одну линию?
- Почему как спектроскопический буфер изучали только графитовый порошок (ГП) для пяти вариантов соотношения масс пробы и графитового порошка (пяти значений коэффициента разбавления буфером исследуемого соединения)? Непонятно, почему изменение интенсивности спектральных линий НРЗЭ и РЗЭ на рисунках 23 рассмотрено только с точки зрения изменений температуры плазмы дуги, и не учитывается изменение массы примеси, поступающей в плазму из расплава исследуемого соединения. Используемый спектрометр позволяет легко оценить потерю массы каждого элемента за счет карбидизации для разных концентраций в исследуемой пробе.
- Кривые испарения-возбуждения (рис. 21, 22, 24, 27, 29, 38, 40) такие мелкие, что рассмотреть невозможно.
- Непонятно, почему выбор носителя сделан только по данным для Yb в Lu_2O_3 (рис. 26), почему температуры и электронные концентрации в дуговой плазме рассчитаны только для двух из пяти заявленных соединений-носителей при одинаковой их концентрации 5% NaCl и 5% Ga_2O_3. Почему не был проведён эксперимент с оксидом германия в качестве носителя для химико-спектральной методики (гл. 5)?

В **главе 5** также прослеживается некоторая урезанность и декларативность

представления информации о выборе сорбентов, условий проведения сорбции, о подборе соответствующих реагентов с учетом структурных особенностей их молекул и/или кислот для добавления в растворы ФМ-РЗЭ с целью увеличения степени группового извлечения аналитов. Выполненные эксперименты уникальны. Хотя по разделам этой главы тоже возникает необходимость во множестве уточнений подобных перечисленным выше. Тем не менее, сочетание традиционных приёмов концентрирования примесей при выборе условий использования новых сорбентов для химико-спектральных методик анализа новых материалов обеспечило улучшение пределов определения и повышение точности результатов.

Итоговые параметры разработанных прямых методик дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии для анализа оксида лютеция, оксида церия и РЗЭ-ниобиевой керамики приставлены на страницах 87 (табл. 21) и 92; для химико-спектральных методик ДАЭС для анализа концентратов — в таблицах 42 и 43.

Для всех разработанных методик как существенные замечания следует отметить полное отсутствие:

- описания способа приготовления градуировочных смесей, хотя в **главе 4** градуировочные графики показаны для линий Cr и Sc в Lu_2O_3 на рисунках 28 и 30, для линии Eu 272,78 нм в РЗЭ-Nb керамике (рис. 30).
- информации о способах расчета интенсивности разных спектральных линий аналитов: как учитывали фона для разных линий, как задавали расчет интенсивности — по одному или нескольким пискселям и т.д.
- значений контрольного опыта (холостой пробы) для всех элементов, определяемых в разных объектах анализа.

Как известно, от этих способов и параметров принципиально зависят расчетные метрологические характеристики любых методик количественного химического анализа, в том числе и разработанных для прямого и химико-атомно-эмиссионного вариантов анализа функциональных материалов, содержащих РЗЭ.

В **Гл.6.** продемонстрировано, что по разработанным методикам можно успешно анализировать широкий список ФМ-РЗЭ: исходные и конечные продукты при совершенствовании технологии получения высокочистых Lu_2O_3 и CeO_2, образцы керамики $ErYYbNbO_7$ переменного состава, наноразмерные феррогранаты иттрия состава $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$, твердые растворы оксидов $Ce_{0,9}(Mg,Ni)_{0,1}O_2$.

Сделанные по диссертационной работе замечания следует рассматривать как пожелание автору дальнейшего развития исследований и профессионального роста.

В диссертационной работе А.А Архипенко выносит на защиту **четыре защищаемые положения,** которые отражают научную новизну и практическую значимость выполненного исследования.

Однако формулировка первого защищаемого положения неудачная и не соответствует реальным достижениям, полученным автором в ходе очень большой экспериментальной работы. Методический подход к разработке методик дугового атомно-эмиссионного анализа не изменился по сравнению с традиционной методологией, сформированной в 20 столетии. Тем не менее, результаты, полученные А.А. Архипенко в ходе исследования, действительно являются новыми и оригинальными, как для объектов анализа — новых функциональных материалов, так и современного спектрального оборудования для метода дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии, использованного для определения примесей редкоземельных и нередкоземельных элементов с улучшенными характеристиками точности.

Безусловными **научными достижениями** представленного исследования является комплекс способов снижения матричных и спектральных влияний при анализе новых функциональных материалов, содержащих РЗЭ, при использовании современного спектрального оборудования; выбор и изучение аналитических возможностей комплексообразующих органических сорбентов и условий их применения для группового

извлечения нередкоземельных и редкоземельных элементов из водных растворов сложного состава; получение по разработанным методикам дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии результатов анализа с улучшенными характеристиками точности и сниженными пределами определения.

Достоверность результатов экспериментальных исследований подтверждена оценкой правильности полученных результатов способом «введено-найдено» и сравнением с результатами анализа ФМ-РЗЭ, выполненными методами АЭС-ИСП и АЭС-ИСП.

Личный вклад автора заключается в получении большого массива разноплановых экспериментальных данных, проведении объемных статистических расчетов и высокой публикационной активности.

Апробация. Результаты исследования доложены на семи конференциях.

Оформление диссертации. В целом диссертация и автореферат оформлены с соблюдением существующих ГОСТов и требований ВАК. Содержание автореферата отвечает содержанию диссертации.

Материалы, изложенные в диссертации А.А. Архипенко полностью соответствуют следующим пунктам специальности 1.4.2 – Аналитическая химия: 2 – Методы химического анализа (химические, физико-химические…); 9 – Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения; 8 – Методы маскирования, разделения и концентрирования; 6 – Метрологическое обеспечение химического анализа; 18 – Аналитический контроль технологических процессов.

Заключение. Диссертационная работа А.А. Архипенко «Химический анализ перспективных материалов, содержащих редкоземельные элементы, методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии» обладает внутренним единством, выполнена на современном экспериментальном уровне и является законченной научно-квалификационной работой, которая по актуальности, научной новизне, объему и достоверности полученных результатов, а также обоснованности выводов соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 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 29 марта 2024 г., а её автор – Александра Александровна Архипенко – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Васильева Ирина Евгеньевна,
доктор технических наук, старший научный сотрудник,
главный научный сотрудник группы атомно-эмиссионных методов анализа
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А;
Тел.: +7 (3952) 546428
Эл. почта: vasira@igc.irk.ru

05.05.2025

Подпись Васильева И.Е.
ЗАВЕРЯЮ 05.05.2025
Зав. канцелярией
ИГХ СО РАН

Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе **Архипенко Александры Александровны**

на тему **«Химический анализ перспективных материалов, содержащих редкоземельные элементы, методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии»**,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия»

Фамилия Имя Отчество оппонента	Васильева Ирина Евгеньевна
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.02 – аналитическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор технических наук, аналитическая химия
Ученое звание	Старший научный сотрудник
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
Занимаемая должность	Главный научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А
Телефон	+7(3952)546428
Адрес электронной почты	vasira@igc.irk.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Этапы развития дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в приложении к анализу твердых геологических образцов // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25, № 4. С. 280-295. 2. Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Применимость многомерных градуировок в атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25, № 4. С. 326-330. 3. Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Точность результатов одновременного определения Na, K, Li, Rb и Cs в геохимических объектах методом пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 1. С. 6-19. 4. Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Byambasuren T., Ganbaatar O., Khuukhenkhuu B., Khomutova M.Y. Rational Scheme of Chemical Analysis of Urban Soils for Ecological Monitoring // Advances in Science, Technology & Innovation book series. (ASTI) / H. Chenchouni, H.I. Chaminé, Md.F. Khan, B.J. Merkel, Z. Zhang, P. Li, A. Kallel, N. Khélifi (eds). - IEREK Interdisciplinary Series for Sustainable Development. Springer Nature Switzerland AG, 2022. P. 207-209.

	5. Шабанова Е.В., Зак А.А., Васильева И.Е. Химическая пробоподготовка растительных материалов в системах микроволнового разложения туннельного типа для элементного анализа // Журнал аналитической химии. 2024. Т. 79. № 4. С. 332-351. 6. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бухбиндер Г.Л. Новый стандартный образец вольфрамового концентрата для разработки многоэлементных методик анализа // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 2. С. 33-64.

Васильева Ирина Евгеньевна
Доктор технических наук, старший научный сотрудник,
главный научный сотрудник группы атомно-эмиссионных методов анализа
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А;
Тел.: +7 (3952) 546428
Эл. почта: vasira@igc.irk.ru

05.05.2025

Подпись Васильевой И.Е
ЗАВЕРЯЮ 05.05.2025г
Зав. канцелярией
ИГХ СО РАН