ОТЗЫВ

официального оппонента Ягова Владимира Викторовича на диссертацию Архипенко Александры Александровны на тему «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 (Химические науки)

Дуговой атомно-эмиссионный анализ (ДАЭА) имеет большую историю и давние традиции. Возможность прямого анализа твердых проб в сочетании с высокой чувствительностью и относительно простым аппаратурным оформлением позволяет ДАЭА сохранить позиции, несмотря на конкуренцию со стороны безэлектродных плазменных методов. Развитие техники регистрации спектра многоэлементными твердотельными детекторами и соответствующего программного обеспечения придало новый импульс методу ДАЭА. Новые приборы, в частности, спектрометры ООО «ВМК-Оптоэлектроника», создают новые возможности для применения ДАЭА для анализа перспективных материалов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ). Актуальность тематики, связанной с РЗЭ, в последнее время обострилась до уровня злободневности; соответственно выросло значение сопутствующих областей химического анализа.

Диссертационная работа Александры Александровны Архипенко посвящена исследованию и разработке нового методического подхода к ДАЭА магнитных материалов (ММ), биозамещающих материалов, а также некоторых оксидов и солей РЗЭ, и ряда спектральных и химико-спектральных методик на его основе. В первой главе представлен обзор литературы по методу ДАЭА и его применению в металлургии, биологии, медицине, экологии, геологии, материаловедении и энергетике. Более подробно рассмотрены вопросы определения РЗЭ и примесей в материалах на основе РЗЭ. Автор подчеркивает ограничения действующих ГОСТов и

недостаточное использование потенциала современной аппаратуры в этой области. Проводится сопоставление возможностей прямого и химико-спектрального вариантов ДАЭА. Логичным итогом первой главы является постановка цели и задач исследования. Для проведения исследований выбраны оксиды Lu_2O_3 и CeO_2, используемые в синтезе люминофоров, растворимые соли и ниобаты РЗЭ, отходы ММ на основе самария и неодима, и материалы на основе фосфата кальция, легированные РЗЭ. .

Во второй главе диссертации детально охарактеризованы объекты анализа, требования к ним, описана аппаратура и реагенты, а также приведены результаты рентгенофлуоресцентного анализа, подтвердившие соответствие содержания макрокомпонентов в объектах анализа их предполагаемому составу.

Небольшая по объему, но очень важная по смыслу третья глава диссертации посвящена выбору стратегии анализа. Третья глава – это логическая развилка диссертации. В ней проводится разделение исследуемых материалов на пригодные для прямого ДАЭА и те, для анализа которых необходимо растворение с последующим извлечением и концентрированием целевых примесей.

Четвертая глава посвящена прямому ДАЭА Lu_2O_3, CeO_2 и $ErYYbNbO_7$. Для каждого из трех объектов проводится оптимизация по единой схеме: варьирование геометрии электродов, режима работы генератора, времени экспозиции, содержания спектрального буфера и носителя. Оптимизированные параметры были реализованы в методиках, эффективность которых подтверждена сравнением с результатами анализа методом ИСП-МС.

Пятая глава посвящена химико-спектральному анализу гидратированных хлоридов и нитратов РЗЭ, магнитных материалов, содержащих Sm и Nd, а также гидроксиапатитов (ГА) и трикальцийфосфатов (ТКФ), легированных РЗЭ. Все эти объекты объединяет их непригодность

для прямого ДАЭА, выявленная в третьей главе. Первая задача состояла в селективном извлечении нередкоземельных элементов (НРЗЭ) As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn и Te из растворов, полученных кислотным разложением отходов ММ (SmCo и NdFeB), а также из растворов некоторых солей РЗЭ. Вторая задача – селективное извлечение РЗЭ из раствора, полученного при кислотном разложении ГА и ТКФ. Для решения этих задач были протестированы 5 сорбентов, представляющих собой политиоэфиры или аминотиоэфиры. Для извлечения НРЗЭ предпочтительным оказался полиаминотиоэфир на основе этилендиамина (ЭД), для извлечения РЗЭ из кальций-фосфатного раствора - (1,3,5-дитиазинан-5-ил)уксусная кислота (ДТУК). После оптимизации условий оба сорбента обеспечили селективное извлечение целевых компонентов из кислых растворов на уровне не хуже 95%, что представляется весьма необычным и перспективным результатом. После извлечения сорбент переносили на графитовый электрод и определяли указанные элементы методом ДАЭА. Для каждого сорбента была применена та же схема оптимизации параметров дуги, которую применяли в четвертой главе для твердых проб. Особенно удачным оказался ДТУК, не склонный к выносу из кратера при горении дуги. Вообще, этот сорбент, впервые синтезированный и использованный для извлечения РЗЭ в ходе выполнения диссертационной работы, представляется одной из главных «изюминок» исследования А.А. Архипенко. Как и предыдущая, пятая глава завершается описанием методик и успешным сравнением результатов их применения с данными независимого метода (ИСП-АЭС).

В шестой главе представлены результаты внедрения разработанных методик в практику работы ЦКП ФМИ ВМ ИОНХ РАН. В ней содержатся практические примеры применения предложенного методического подхода: анализ сенсорного материала на основе диоксида церия, наноразмерных феррогранатов иттрия и синтезированных в ИМЕТ РАН образцов легированных ГА и ТКФ. Большой интерес представляют также завершающие главу рисунки 51 и 52, иллюстрирующие роль метода ДАЭА

на разных стадиях многостадийного синтеза функциональных материалов на основе РЗЭ. Далее после выводов, списка авторских публикаций и используемых источников работа завершается двадцатистраничным Приложением, содержащим таблицы с метрологическими характеристиками методик, оформленные в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

Диссертационная работа А.А. Архипенко представляет собой завершенное научное исследование, одним из главных результатов которого стал новый методический подход к ДАЭА, основанный на исследовании кинетики испарения примесных элементов, закономерности изменения величины аналитического сигнала от условий возбуждения пробы, что позволило выбрать оптимизированные для каждого объекта условия анализа, минимизировать матричные влияния, повысить селективность и точность анализа, расширить диапазон определяемых содержаний. Это стало итогом кропотливой экспериментальной работы, включающей такие трудоемкие стадии как подготовка порошковых проб и сорбентов и их нанесение на электрод. Работа также неявно содержит весьма объемную расчетную часть, выполненную средствами программы «Атом», входящей в атомно-эмиссионный комплекс «Гранд Глобула».

По материалам работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, соответствующих требованиям Положения о присуждении ученых степеней в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. Список публикаций А.А. Архипенко также содержит 8 тезисов докладов на отечественных и международных конференциях и один патент на изобретение.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

По тексту диссертации можно сделать следующие замечания.

1. На с.7 указано, что «определение As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te на уровне $n \cdot 10^{-5}$ масс. % в отходах магнитных материалов (ММ) на основе SmCo и NdFeB связано с экологической безопасностью». С точки зрения экологии выбор элементов выглядит не вполне оправданным. В списке присутствуют элементы, которые не отличаются токсичностью и/или не являются типичными примесями в соединениях РЗЭ.

2. На некоторых рисунках (рис. 14, 20-22 и т.п.), посвященных выбору условий анализа, не указано, в каком количестве и каким способом вводили металлы, по линиям которых проводилась оптимизация.

3. Столбчатые диаграммы с интенсивностями линий (рис. 25, 39 и 49) стоило бы нормировать на сигнал «без носителя». Они стали бы нагляднее и немного крупнее.

4. На с.100 диссертации: «…соляной кислоты составляет 0,6 М (что соответствует растворению образцов в 0,1 мл HCl с последующим разбавлением до 10 мл)…» В 0.5 мл HCl?

5. На с.104 диссертации: «…добавляли 10 мл концентрированной HCl. Стакан с раствором накрывали часовым стеклом, помещали на электрическую плитку и кипятили при 200–250°С…». Вероятно, речь идет о температуре нагревательного элемента.

6. В Таблице 33 «Использование метода «введено-найдено»…» не указано, каким методом найдено.

7. Таблица 34 на с.106. содержит аналитические линии короче 200 нм (включая линию 134,98 нм), что вряд ли возможно при работе на воздухе.

Отмеченные замечания носят частный характер и не снижают общую высокую оценку работы.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.2. - Аналитическая химия (отрасль науки – химические) в пунктах 2, 4, 7, 8, 9. Диссертационная работа по новизне, научной 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 (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., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а ее автор, Александра Александровна Архипенко, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. - Аналитическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Ягов Владимир Викторович

Подпись руки Ягова В.В.
удостоверяю
Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН

«15» мая 2025 г.

кандидат химических наук (02.00.04, физическая химия), ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19

тел. +7(495) 939-70-12

e-mail: yagov@geokhi.ru

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	Ягов Владимир Викторович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.04 – Физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	кандидат химических наук
Ученое звание	
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)
Занимаемая должность	ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19
Телефон	+7(499) 137-14-84
Адрес электронной почты	yagov@geokhi.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	**1.** *Ягов В.В.* Катодные нанофосфоры // Журнал аналитической химии. — 2023. — Т. 78. № 7. — С. 662 - 670. DOI 10.31857/S0044450223070149. **2.** *Королева М.В., Ягов В.В., Оленин А.Ю., Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х.* Люминесценция комплексов лантанидов в наноанионитах // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. — 2024. — Т. 518. — С. 41 – 44. DOI: 10.31857/S2686953524050048 **3.** *Ягов В.В., Жирков А.А.* Аналитические возможности капельно-искрового спектрометра при вводе пробы в электролитный анод // Журнал аналитической химии. — 2022. — Т. 77. — № 5. — С. 427–432. DOI 10.31857/S0044450222030136. **4.** *Yagov V.V., Korotkov A.S., Zhirkov A.A., Zuev B.K.* Pulsed Atomization and Excitation Sources with Solution Electrodes for Optical Emission Spectroscopy // Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences. Cham: Springer International Publishing, — 2023. — P. 517 – 523. DOI 10.1007/978-3-031-09883-3_31

	5. *Ягов В.В., Жирков А.А., Мальченкова А.А.* Влияние органических добавок на интенсивность линий металлов в эмиссионном спектре капельно-искрового разряда при вводе пробы в электролитный анод // Журнал аналитической химии. — 2023. — Т. 78. — №8. — С. 703 – 710. DOI 10.31857/S0044450223080170 **6**. *Ягов В.В., Ягова И.В.* Определение гидроксихлорохина методом катодной электрохемилюминесценции // Химико-фармацевтический журнал. — 2021. — Т. 55. — №. 10. — С. 55–58. DOI 10.30906/0023-1134-2021-55-10-55-58. **7**. *Ягов В.В., Ягова И.В., Оленин А.Ю., Королева М.В., Погонин В.И.* Определение фавипиравира методом катодной электрохемилюминесценции // Химико-фармацевтический журнал. — 2024. — Т. 58. — № 10. — С. 60 – 64. DOI 10.30906/0023-1134-2024-58-10-60-64. **8.** *Оленин А.Ю., Ягов В.В.* Использование эффекта возникающей флуоресценции в химическом и биохимическом анализе // Журнал аналитической химии. — 2022. — Т. 77. № 9. — С. 798 – 827. DOI 10.31857/S0044450222090080. **9.** *Жирков А.А., Ягов В.В., Антоненко А.А., Коротков А.С., Зуев Б.К.* Определение минерального состава слюны человека при помощи микроплазменной атомно-эмиссионной спектроскопии // Журнал аналитической химии. 2020. — Т. 75. — № 1. — С. 43 – 47. DOI 10.1134/S004445022001017X. **10**. *Зуев Б.К., Жирков А.А., Ягов В.В., Смирнова И.С., Коротков А.С.* Импульсный источник атомизации и возбуждения с изменяемой геометрией разрядного промежутка в атомно-эмиссионном анализе растворов // Журнал аналитической химии. — 2020. — Т. 75. — № 9. — С. 788–791. DOI 10.31857/S0044450220090224. **11**. *Оленин А.Ю., Коротков А.С., Ягов В.В., Лисичкин Г.В.* Химическое модифицирование поверхности и кинетика окисления водных золей наночастиц серебра // Журнал физической химии. — 2021. — Т. 95. — № 1. С. 107 – 112. DOI 10.31857/S0044453721010210.

Ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук, 02.00.04 – Физическая химия

_____ Ягов В.В.

«15» мая 2025 г.

Подпись руководителя Ягова Владимира Викторовича
удостоверяю
Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН