

**Отзыв официального оппонента**  
на диссертацию Василисы Борисовны Барановской  
«Синергетический эффект комбинирования методов в аналитической химии  
высокочистых веществ и возвратного металлсодержащего сырья»,  
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по  
специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Докторская диссертация В.Б.Барановской посвящена решению актуальной проблемы аналитической химии – совершенствованию методов аналитического контроля веществ и материалов на основе редких и благородных металлов. Следует отметить, что это сегмент аналитической химии не относится к отстающим – до начала работ автора диссертации было сделано много – в первую очередь, отечественными учеными – аналитиками. Именно в этой области прошли апробацию атомно-спектральные, рентгеноспектральные, масс-спектральные, ядерно-физические, химико-спектральные методы анализа. Промышленность редких и благородных металлов развивалась благодаря использованию этих методов. Но развитие современного материаловедения, основанного на применении редких и благородных металлов, проявление уникальных свойств новых функциональных материалов наблюдалось, в первую очередь, только при достижении высокой химической чистоты. Для контроля этой чистоты были необходимы аналитические методы с метрологическими характеристиками, ещё не достигнутыми к началу работы диссертанта. Создание таких методов, их детальное исследование, их трансформация в методики анализа конкретных объектов явилось задачей первостепенной важности.

Для решения такой глобальной проблемы В.Б.Барановская предложила методический подход, включающий исследование группы методов с потенциально перспективными параметрами, их совершенствование, а затем комбинирование в виде единого комплекса для достижения максимального эффекта за счёт полного использования полученных улучшенных

характеристик в каждом методе. Как результат, диссиденту удалось улучшить аналитические характеристики комбинированных методов, отразившиеся в увеличении числа определяемых компонентов и внутреннего межметодного контроля и получения новых свойств, необходимых потребителю.

Для демонстрации возможностей предложенного подхода В.Б.Барановская выбрала два масштабных и актуальных объекта – высокочистые вещества и возвратное сырье на основе редких и благородных металлов.

Диссертация изложена на 330 страницах и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений (отдельный том).

Во введении традиционно представлены актуальность исследования; цели и задачи; положения, выносимые на защиту; научная новизна; теоретическая и практическая значимость. Введение написано четко и убедительно, содержит формулирование основных идей работы, которые раскрываются в содержании диссертации.

Первая глава направлена на обоснование и постановку задачи, характеристику состояния и уровня работ в области применения, качества и аналитического контроля редких, благородных металлов и исходных продуктов для их получения.

В этом разделе охарактеризована классификация редких и благородных металлов, обращено внимание на современные сферы их применения в электронике, лазерной технике авиационной и атомной промышленности, и др. Автор справедливо отмечает, что разнообразие и объемы производства функциональных материалов на основе редких и благородных металлов непрерывно растут одновременно с требованиями к химическому составу этих материалов, особенно к химической чистоте.

После информации об объектах исследования автор представил раздел о современном состоянии контроля их качества. Раздел начинается с исторической справки, из которой видно, что аналитическая химия всегда

была неотъемлемой частью научных исследований и производства редких и благородных металлов. Сначала для этих целей использовались химические методы анализа - титриметрические, гравиметрические, фотометрические, электрохимические. Затем, по мере увеличения масштабов производства и повышения требований к материалам, начинают развиваться атомно-спектральные, рентгеноспектральные, ядерно-физические, масс-спектральные и другие инструментальные методы, обладающие значительно более высокой чувствительностью и производительностью. Достижению высоких параметров способствовали исследования по концентрированию элементов. Информативным, особенно для практического использования, является специальный раздел по стандартизации разработанных методов, которые до сих пор используются в отечественной и международной практике.

В подразделах 1.2.3 и 1.3. автор переходит к рассмотрению путей дальнейшего развития исследований в области анализа чистых и особочистых редких и благородных металлов и возвратного металлсодержащего сырья (ВМС), которым и посвящена диссертационная работа. Эти объекты анализа существенно отличаются друг от друга, поэтому логичным и похвальным явилось желание автора описать особенности этого различия, в том числе, источники ВМС, его состав, трудности анализа. Продемонстрировано неоправданно большое количество аналитических методов, применяемых для этой цели, их длительность и специфичность. Представляет интерес информация по пробоподготовке и методам разделения и концентрирования в аналитическом контроле ВС РБМ. Большое внимание уделяется определению токсичных элементов в возвратном сырье. Информации по этому вопросу мало, и она представляет безусловный интерес.

Завершается глава логичной формулировкой целей и задач диссертационного исследования, которые состоят в следующем.

Выбрать несколько современных методов анализа, потенциально пригодных для решения широкого круга аналитических задач; оценить их возможности и ограничения применительно к намеченным объектам анализа; усовершенствовать выбранные методы в направлении улучшения их метрологических характеристик; провести комбинацию разработанных методов с целью увеличения числа определяемых компонентов, межметодного контроля правильности анализа, повышения точности и чувствительности и получения синергетического эффекта у потребителя за счет выполнения заранее сформулированных требований к материалу.

Вторая глава диссертации посвящена формулированию и реализации общего методологического подхода, позволяющего решить вышеперечисленные задачи.

Первая задача, которую решает автор – это установление чистоты вещества с помощью определения его полного примесного состава. Главные характеристики исследуемых методов при этом – многоэлементность и низкие пределы обнаружения (определения). Для решения задачи в общем виде автор обоснованно выбирает следующие методы (Таблица 2.10) – масс-спектрометрию с различными источниками ионов (искра, тлеющий разряд, индуктивно связанный плазма); атомно-эмиссионную спектрометрию с различными источниками возбуждения (дуга, индуктивно связанный плазма); атомно-абсорбционную спектрометрию с электротермической атомизацией; методы разложения пробы и концентрирования примесей, гармонизированные с методами конечного определения. Затем проводится совершенствование каждого метода применительно к конкретным объектам анализа с оценкой достигнутых аналитических характеристик. С этой целью тщательно выполнена трудоемкая работа по изучению бюджета неопределенности методов анализа с построением диаграмм «причина-следствие». Следует отметить, что при этих исследованиях автором выполнен очень большой объем экспериментальных работ, поэтому сделанные выводы и заключение вызывают доверие.

Требования к составу возвратного сырья отличаются от таковых для чистых веществ – приоритетом здесь являются ценные компоненты, которые нужно определять с высокой точностью; сопутствующие компоненты, требования к определению которых обычно невысокие, и токсичные компоненты, которые должны определяться с высокой чувствительностью. Исследования автора показали, что для решения данной задачи наиболее эффективными являются атомно-спектральные методы с использованием сорбционного концентрирования. Такой вывод подтверждён на примере анализа большого количества разнообразных видов вторичного и техногенного сырья.

Вторая глава заканчивается фундаментальным обобщением результатов комбинирования аналитических методов и оценок полученного синергетического эффекта. Это обобщение оформлено в виде информативных Таблиц 2.8 и 2.9, в которых детально охарактеризованы алгоритмы комбинирования методов при решении различных диагностических задач. В подходе к оценке синергетического эффекта имеются дискуссионные моменты, о которых будет сказано в конце отзыва.

В третьей главе описан вклад автора в решение одной из самых важных проблем метрологии химического анализа – обеспечение метрологической прослеживаемости (или привязки к эталону) с помощью стандартных образцов. Для этой цели в диссертации предложен перспективный подход, заключающийся в применении стандартных образцов высокочистых веществ в качестве индивидуальных молей. Реализация такого приема на практике потребовала проведения специальных многоэтапных исследований. Из коллекций Института химии высокочистых веществ РАН и института Гиредмет были выбраны 40 предварительно проанализированных образцов, кандидатов в стандартные образцы, для которых были проведены межметодные и межлабораторные сличения оценки чистоты. Комбинацией методов был охарактеризован полный примесный состав проб, и на основании полученных результатов были аттестованы стандартные образцы

по суммарной химической чистоте путем вычитания из 100% суммы примесей. Стандартные образцы были официально аттестованы, расфасованы, на них были оформлены соответствующие паспорта.

Одновременно были разработаны стандартные образцы с аттестацией на содержание отдельных примесей. Такие образцы необходимы для контроля правильности определения отдельных технологически важных примесей при одновременном сочетании высокой чувствительности и точности анализа.

Содержание четвертой главы состоит в описании главного практического результата работы – индивидуальных и комбинированных методиках анализа, обеспечивающих исследовательские и технологические работы, а также контроль различных видов возвратного сырья, содержащего редкие и благородные металлы. Здесь автор подчёркивает необходимость жесткого регламентирования документов, обобщающих всю необходимую информацию для воспроизведения методик и содержащую сведения об основных метрологических параметрах и способах их контроля.

В предыдущих главах были охарактеризованы 18 индивидуальных методик. В главе 4 охарактеризованы три комбинированные методики с участием ранее описанных индивидуальных методик:

- определение химической чистоты веществ и материалов;
- определение редких и благородных металлов в автокатализаторах;
- определение благородных, сопутствующих и токсичных металлов в «электронном ломе».

Автором выбраны наиболее востребованные методики, с помощью которых можно было продемонстрировать возможности предложенного подхода по комбинированию методов. Комбинированные методики удачно и всесторонне охарактеризованы в информативных таблицах 4.1 (а,б). Большой практический интерес представляет серия таблиц с информацией о контроле правильности различных объектов с помощью разработанных комбинированных методик.

Отдельно можно отметить масштабную работу по паспортизации техногенных золошлаковых отходов тепловых электростанций России, работающих на каменном угле, демонстрирующую широкие возможности практического применения комбинированных аналитических методов.

Диссертация заканчивается кратким заключением (может быть, слишком кратким) и хорошо, лаконично и четко написанными выводами.

Результаты работы внедрены в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра Гиредмета – центра коллективного пользования научным оборудованием и эколого-аналитического центра «Ансертэко» при НИТУ МИСиС, в рамках работы которых более 200 организаций-пользователей были заказчиками аналитических работ, представленных в диссертации.

По результатам диссертационного исследования опубликовано 27 статей в журналах из Перечня ВАК, получено 4 патента РФ на изобретения, опубликовано более 60 тезисов докладов научных съездов, конференций, семинаров, симпозиумов.

Диссертация выполнена на высоком научно-экспериментальном уровне, хорошо оформлена.

Тем не менее, по содержанию диссертации можно сделать ряд замечаний.

1. Одним из ключевых слов диссертации является синергетический эффект. Хорошо известно, что этот термин в химии используется в случае, если объединенное действие двух реагентов является более сильным, чем сумма действий этих реагентов при их раздельном использовании (например, соэкстракция). Диссертант получает несомненный эффект (увеличение числа определяемых компонентов, самоконтроль правильности, повышение чувствительности и точности) от аддитивности результатов нескольких методов при их комбинировании. Однако о синergии, т.е. о превышении суммарного эффекта над аддитивными

свойствами вряд ли корректно говорить, хотя бы потому, что суммарно эти методы одновременно не используются. Однако необходимо отметить, что термин «синергия» в переводе с греческого означает «совместное действие» и может использоваться и в более широком аспекте, как полезное взаимодействие. С этой точки зрения в настоящее время эффект синергии используют повсеместно, в различных сферах, где есть какое-либо взаимодействие. Это может быть бизнес, искусство и т.п. В данном случае дополнительный эффект за счет комбинирования методов возникает у потребителя при получении дополнительной информации. С таким определением можно согласиться, но конкретным примерам получения дополнительного эффекта у пользователя в диссертации уделено слишком мало внимания.

2. В работе описаны два вида разработанных стандартных образцов высокочистых веществ – по общей химической чистоте и по примесному составу. Области применения первого вида стандартных образцов в диссертации рассмотрены детально, а функции второго - практически не рассмотрены. Кроме того, как пример для оценки общей химической чистоты, в работе приводятся методы кулонометрии и титриметрии, используемые довольно редко. В то же время совсем не упоминаются методы, связанные с измерением подвижности электронов в металлах при низких температурах, остаточное сопротивление и длина свободного пробега. Эти методики, развитые в ИФТТ РАН и ГИРЕДМЕТе, успешно использовались в период создания выставки-коллекции в ИХВВ РАН в корреляции с обзорным анализом методом искровой масс-спектрометрии (оценка методом вычитания из 100%). Интересно было бы получить информацию о судьбе этих измерений в настоящее время.

3. Объём диссертации очень велик. Несомненно, большой интерес представляет информация, приведённая в главе 1. Однако автором выбрана для исследований область высокочистых редких и благородных металлов, поэтому раздел главы 1.1. мог бы быть существенно сокращён, ограничившись ссылками на соответствующую литературу.
4. Диссидентом выполнен огромный объём работы по ревизии, созданию банка данных и реальных стандартных образцов высокочистых веществ. Приведено большое количество сопоставительных результатов анализа различных организаций. Нет сомнений, что аттестационные данные получены путём статистической обработки высококвалифицированными специалистами в соответствии с приведенной ссылкой [156]. Однако, например, при анализе высокочистого Mo результаты по определению Nb отличаются на порядок ( $1 \times 10^{-2}$ ;  $< 5 \times 10^{-5}$ ;  $1,2 \times 10^{-3}$ ), а аттестованное значение составляет  $3 \times 10^{-3}\%$ . Есть вопросы и по некоторым элементам (S, Si), и по значениям для элементов, которые не определялись ни в одной организации. По-видимому, были бы полезны некоторые комментарии к табл. 3.24-3.26, кроме переадресовки читателя к первоисточнику.
5. При прекрасном изложении материала диссертации встречаются некоторые неточности, например, на стр.7 написано: «...отсутствует методология выбора методов..», а на стр. 8: «Существует методологический подход – комбинированные методы, который и положен в основу работы». Так существует (существовал?) или нет? И в чём их отличие?; стр.115 – чем отличаются «гибридные» методы от «химико-спектральных и т.д.»?

Сделанные замечания не затрагивают основных достижений работы и не влияют на положительную оценку диссертации.

Автореферат отражает содержание диссертации.

Оценивая диссертацию в целом можно заключить, что она является **научно-квалификационной работой, в которой предложено решение научной проблемы в области аналитической химии, имеющей важное хозяйственное значение** – разработана методология и создан комплекс комбинированных методов анализа редких, благородных металлов и их возвратного сырья с улучшенными метрологическими характеристиками, а также разработаны научные основы использования высокочистых веществ в качестве эталонов при аналитических измерениях, позволившие применить разработанные методы в научной и производственной сфере. Василиса Борисовна продемонстрировала высокую квалификацию как в постановке актуальной и важной задачи, так и в её воплощении; доскональное знание возможностей современного мирового парка аналитического оборудования, несомненный талант исследователя, способность к критическому, логическому осмыслинию и обобщению результатов, колossalную трудоспособность.

Выполненное В.Б.Барановской исследование соответствует паспорту специальности 02.00.02- аналитическая химия по формуле и областям исследований (п.2,4,6,18,19)

Таким образом, по актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, практической значимости полученных результатов представленная диссертационная работа соответствует критериям, установленным п.9 - п.14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2014 №842, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени, а ее автор В.Б.Барановская достойна присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02- аналитическая химия.

Главный научный сотрудник  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института проблем технологии микроэлектроники  
и особочистых материалов  
Российской академии наук (ИПТМ РАН),  
доктор химических наук (специальность 02.00.02 – аналитическая химия)



С.С.Гражулене

06.02.2017

Подпись главного научного сотрудника экспериментально-

технологической лаборатории Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института проблем технологии микроэлектроники и  
особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН), доктора  
химических наук Светланы Степановны Гражулене, Почтовый адрес:  
142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Ак. Осипьяна д.6; e-mail  
[grazhulene@mail.ru](mailto:grazhulene@mail.ru)

Заверяю

Учёный секретарь ИПТМ РАН

к.ф.-м.н.

06.02.2017г.



О.В.Феклисова

**Сведения об оппоненте**  
 по диссертационной работе Барановской Василисы Борисовны на тему  
**«Синергетический эффект комбинирования методов в аналитической химии  
 высокочистых веществ и возвратного металлсодержащего сырья»**  
 представленной на соискание ученой степени доктора химических наук  
 по специальности 02.00.02 — аналитическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Гражулене Светлана Степановна
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.02- Аналитическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	С.н.с.
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН)
Занимаемая должность	Главный научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 6
Телефон	+7903 2590751
Адрес электронной почты	grazhulene@mail.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. G. Ziyatdinova, A. Gainetdinova, M. Morozov, H. Budnikov, S. Grazhulene, A. Red'kin          Voltammetric detection of synthetic water-soluble phenolic antioxidants using carbon nanotube based electrodes. // J Solid State Electrochem. <b>2012</b>. V.16. P.127–134.</p> <p>2. С.С. Гражулене, А.Н. Редькин, Г.Ф. Телегин          Исследование корреляции между физико-химическими свойствами углеродных нанотрубок и типом катализатора для их синтеза. //ЖАХ. <b>2012</b>. Т. 67. № 5. С. 479–484.</p> <p>3. Ю. Х. Шогенов, Т. А. Кучменко, С. С. Гражулене, А. Н. Редькин. Микровзвешивание паров летучих органических веществ на углеродных нанотрубках в статических условиях. //ЖАХ. <b>2012</b>. Т. 67. №1. С. 24–29.</p> <p>4. С.С. Гражулене, Н.И. Золотарёва, Г.Ф. Телегин, А.Н. Редькин. Атомно-спектроскопические методы анализа природных объектов с использованием углеродных нанотрубок для сорбционного концентрирования микропримесей. //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. <b>2012</b>. Т.78. № 8. С.16-19.</p>

5. Золотарёва Н.И., Гражулене С.С Использование углеродных нанотрубок в дуговом атомно-эмиссионном анализе в качестве спектроскопической добавки.// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **2013.** Т. 79. № 2. с. 23-25.
6. Т. А. Кучменко, Р. У. Умарханов, С. С. Гражулене, С. В. Заглядова, В. М. Шкинев Микроструктурные исследования сорбционных слоёв масс-чувствительных сенсоров для детектирования азотсодержащих соединений //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. **2014.** № 4. с. 9–17.
7. С.С. Гражулене, Г.Ф. Телегин, Н.И. Золотарева, А.Н. Редькин Определение серебра и палладия атомно-спектроскопическими методами после их сорбционного концентрирования на углеродных нанотрубках. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **2015.** т. 81. № 8. с. 5-10.
8. С.С. Гражулене, А.Н. Редькин. Сорбенты на основе углеродных нанотрубок. Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе. Под ред. С.Н.Штыкова. М.: Наука, **2015.** с.375-425.
9. С.С. Гражулене, Г.Ф. Телегин, Н.И. Золотарева, А.Н. Редькин, З.К. Мильникова. Концентрирование токсичных элементов на углеродных нанотрубках для атомно-спектроскопических методов анализа экологических объектов. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **2016.** № 11. с. 21 - 26

Ученый секретарь ИПТМ РАН, д.ф.-м.н.

/А.Н.Редькин/

