

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Лундовской Ольги Владимировны на тему:  
«Разработка комплекса атомно-эмиссионных и масс-спектральных методик анализа кадмия и его оксида», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия

Развитие химии высокочистых веществ немыслимо без разработки чувствительных и прецизионных методов анализа. Кадмий и его оксид высокой чистоты являются ключевыми компонентами полупроводников типа  $A^{II}B^{VI}$ , детекторов медленных нейтронов, гамма- и рентгеновского излучения. Свойства получаемых материалов зависят от концентрации содержащихся в них примесей. В связи с этим постановка задачи диссертационной работы Лундовской О.В. обоснована, а её тема является актуальной.

Цель диссертационной работы состояла в выявлении закономерностей анализа кадмия и его оксида методами атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и разработке комплекса методик определения примесей в наиболее чистых образцах кадмия и его оксида.

Основные результаты, имеющие принципиальную научную новизну, заключаются в создании комплекса инструментальных и комбинированных методик АЭС ИСП и МС ИСП анализа кадмия и его оксида высокой чистоты с целью получения полной информации о примесном составе кадмия и его оксида самой различной степени чистоты.

В результате выполненных автором исследований оптимизированы операционные параметры АЭС ИСП и МС ИСП анализа кадмия и его оксида: мощность индукционного разряда и скорость транспортирующего потока аргона. Обосновано выбраны аналитические линии (методики АЭС ИСП) и изотопы (методики МС ИСП) определяемых элементов. Это позволило повысить соотношение сигнал/фон, и, в результате, понизить пределы обнаружения примесных элементов. Разработанные инструментальные методики анализа кадмия и его оксида позволяют определять более пятидесяти примесных элементов с пределами обнаружения  $2 \cdot 10^{-8}$  -  $4 \cdot 10^{-4}$  % мас., что необходимо для оценки чистоты промышленного кадмия или его

оксида. Эти методики являются на сегодняшний день самыми экспрессными и отличаются простотой осуществления.

Комбинированные методики анализа кадмия основаны на концентрировании микропримесей и предназначены для анализа наиболее чистых образцов кадмия.

Для реализации раздельного поступления кадмия и микропримесей в источник ИСП-возбуждения, впервые предложено оригинальное устройство с ступенчатым электротермическим испарением пробы. Это позволило проводить достоверное определение 19 примесей на уровне  $6 \cdot 10^{-8}$  –  $n \cdot 10^{-6}$  % мас.

Впервые предложено и осуществлено концентрирование примесей вакуумной отгонкой кадмия в герметичной установке. Достигнуты коэффициенты концентрирования примесей на уровне 100-150. Разработанные комбинированные методики АЭС ИСП и МС ИСП анализа позволили проводить определение более сорока элементов на уровне  $2 \cdot 10^{-10}$  до  $4 \cdot 10^{-6}$  % мас. и решить проблему анализа наиболее чистого кадмия.

Практическая значимость. Разработанные инструментальные методики АЭС ИСП и МС ИСП анализа используются для определения примесей в промышленном кадмии и его оксиде. Комбинированные методики АЭС ИСП и МС ИСП определения примесей применимы для анализа кадмия самой высокой чистоты.

Разработанные методики внедрены и использованы для контроля химического состава различных марок кадмия и его оксида, применяемых в качестве прекурсоров в ИНХ СО РАН. Комплекс разработанных методик может быть использован в организациях, занимающихся получением и контролем высокочистых веществ: ИНХ СО РАН (г. Новосибирск), ИХВВ РАН (г. Нижний Новгород), ИОНХ РАН (г. Москва). Принципы разработанных подходов могут быть распространены на анализ других высокочистых летучих элементов, таких как цинк, селен, мышьяк.

Достоверность представленных результатов основана на высоком методическом уровне проведения работы и согласованности полученных экспериментальных результатов с данными других исследований. О значимости основных результатов работы говорит публикация их в ведущих журналах по аналитической химии.

Структура и объем работы. Работа изложена на 121 странице, иллюстрирована 17 рисунками и содержит 26 таблиц. Диссертация состоит из введения, четырех глав, включая литературный обзор по областям применения, способам получения и очистки, методам анализа кадмия и его оксида, экспериментальной части, выводов, списка

цитируемой литературы и приложений. Список литературы содержит 120 работ отечественных и зарубежных авторов.

В литературном обзоре (первая глава) рассмотрены сферы применения кадмия и его соединений, способы получения кадмия высокой степени чистоты, методики анализа кадмия и его соединений. Существующие методики анализа кадмия подразделены на методики без отделения матричного компонента (инструментальные) и методики с отделением основы и последующим концентрированием примесей – комбинированные (отделение посредством электролиза, соосаждения, метода ионного обмена, экстракции и вакуумной отгонки кадмия). Автором были отмечены наиболее эффективные методики КХА кадмия, оценены их достоинства и недостатки. Особое внимание уделено различным вариантам комбинированных методик анализа кадмия. Выводы из литературного обзора позволили обосновать актуальность задач диссертационной работы соискателя.

Во второй главе (Экспериментальная часть) описаны принципы работы с чистыми веществами, рассмотрена процедура доочистки кислот и воды от примесей. Уделено внимание подготовке химической посуды и вспомогательного оборудования к проведению анализа. В этой же главе перечислено использованное оборудование: атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, США), масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP-Qc (Thermo Fisher Scientific, США). В данной главе приведены основные параметры используемого оборудования и рассмотрены процесс введения пробы, получения и регистрации аналитического сигнала. Из приведенных характеристик видно, что с использованием перечисленной техники возможно определение весьма низких концентраций примесей.

Третья глава посвящена разработке инструментальных методик АЭС ИСП и МС ИСП анализа кадмия и его оксида. Для проведения АЭС ИСП и МС ИСП анализа автором выбраны аналитические линии и изотопы элементов-примесей с учетом матричных влияний кадмия. Обосновано подобраны оптимальные операционные параметры индуктивно-связанной плазмы (скорость транспортирующего потока аргона, мощность ИСП). Инструментальная методика АЭС ИСП анализа позволяет определить примесный состав кадмия и его оксида марок от 2N до 5N3. Достигнутые пределы обнаружения 51 примеси составляют  $n \cdot 10^{-7} \%$  –  $n \cdot 10^{-5} \%$  мас. Инструментальная методика МС ИСП анализа позволяет оценить чистоту кадмия и

его оксида марок от 2N до 4N8 по 50 примесям с пределами обнаружения:  $n \cdot 10^{-8} \% - n \cdot 10^{-4} \% \text{ мас.}$  Подтверждение правильности определения примесей проведено методом «введено-найдено» и сопоставлением полученных результатов с данными независимых методов электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с возбуждением в микроволновой плазме. В диссертации убедительно показано, что разработанные инструментальные методики АЭС ИСП и МС ИСП анализа кадмия и его оксида по метрологическим характеристикам не уступают описанным в литературе.

В четвертой главе диссертации описана разработка комбинированных методик анализа кадмия высокой степени чистоты.

Исследовано применение электротермического испарения (ЭТИ) для ввода кадмия в индуктивно-связанную плазму. Впервые разработано оригинальное устройство ЭТИ. Обеспечено раздельное поступление основы и микропримесей в источник возбуждения. Это устранило дополнительную пробоподготовку, повысило экспрессность и надежность определения. Пределы АЭС ИСП обнаружения 19 труднолетучих элементов методом понижены до  $6 \cdot 10^{-8} \% - n \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$

Весьма интересна комбинированная методика анализа кадмия с предварительным концентрированием микропримесей вакуумной отгонкой кадмия. Достигнуты значения коэффициента концентрирования порядка 100-150. Это дало возможность понизить пределы обнаружения 43 элементов методом АЭС ИСП до  $n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$  Применение масс-спектрометрического окончания позволило достигнуть рекордно низких пределов обнаружения 39 элементов –  $n \cdot 10^{-10} - n \cdot 10^{-7} \% \text{ мас.}$  Подтверждение правильности определения примесей проведено методом «введено-найдено». Внутрिलाбораторная прецизионность определения не превышает 17-31 %.

Важнейшие этапы работы, выводы и результаты, представленные в автореферате, полностью отражают содержание диссертации. Основные результаты работы опубликованы в одном зарубежном и двух российских рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science и SCOPUS. Апробация работы проходила на международных и всероссийских конференциях, в материалах которых опубликованы тезисы 11 докладов.

По диссертации имеются замечания:

1. Погрешность погрешности для десяти параллельных измерений составляет 50%. Поэтому представление погрешности двумя значащими цифрами (табл.23,24 и др.) неверно.

2. Аналитические методики должны характеризоваться диапазоном определяемых содержаний с обоснованием значений нижней и верхней границы. В диссертации эти параметры не представлены.

3. Результаты анализа необходимо давать с определенной доверительной вероятностью  $P$ . Диссертант этот важный параметр почему-то опустил.

4. Погрешность результата анализа должна включать неисключенную систематическую составляющую (неопределенность типа В в концепции неопределенности), связанную с погрешностью приготовления образцов сравнения, градуировки, аттестации стандартных образцов, коэффициентов концентрирования и др. В диссертации представлена только прецизионность определения.

5. Эффективность удаления примесей дистилляцией и, соответственно, их концентрирования зависит от скорости испарения основы, выраженной в  $г/см^2 \cdot с$ . Для возможности воспроизведения разработанной автором методики следовало бы указать именно эту величину.

6. На чем основаны преимущества методики АЭС ИСП по сравнению с ранее опубликованными методиками атомно-эмиссионного анализа кадмия и его оксида, основанными на использовании других источников возбуждения спектров эмиссии?

7. Работа, к сожалению, недостаточно выверена и содержит грамматические и стилистические ошибки. Например, «По результатам литературного ???? по количеству...» (с.35), «Кислоты ... коммерчески доступны и содержат примеси не более  $(2-50) \cdot 10^{-5}$  % мас.» (с. 38), «...нагревали на плитке до кипения и кипятят...»(с.40), «...альтернативных способ введения...»(с.50), «Расчеты проводили по формула аналогичным тем, что приведены в разделе 3.1.4.» (с.68-69), « Данный способ обеспечивает... и достаточно просто в реализации» (с. 80-81), «При температуре  $910^{\circ}C$  испаряется около 7% от общего количества кадмия испаряется» (с.82), «Согласно методике [75], возможно определение 31 аналитов...»(с. 101), пределы обнаружения обозначаются разными символами – ПО и принятым  $С_{min}$ . Коэффициент концентрирования представляет собой отношение концентраций. Непонятно почему автор называет эту величину относительной (*относительный* коэффициент концентрирования, с.104).

Отмеченные недостатки носят в основном дискуссионный характер и не снижают общего благоприятного впечатления о диссертационной работе.

В целом по актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация Лундовской О. В. отвечает требованиям пунктов 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, (в действующей редакции от 21 апреля 2016 года № 335), предъявляемым к кандидатской диссертации, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи высокочувствительного анализа кадмия и его оксида, а ее автор - Лундовская Ольга Владимировна - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Заведующий кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВО  
«Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»,  
доктор химических наук, профессор  
Крылов Валентин Алексеевич.  
Специальность 02.00.02 – аналитическая химия  
Почтовый адрес: 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.  
Телефон: +79107988920  
Электронная почта: [k658995@mail.ru](mailto:k658995@mail.ru)

Я, Крылов Валентин Алексеевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

27.01.2020

Подпись Крылова В.А.  
Заведующий кафедрой аналитической химии  
М.Ю. Черноморская Л.Ю. Черноморская  
Тел. 462-30-21