

УТВЕРЖДАЮ

Директор

Федерального государственного

бюджетного учреждения науки
Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых

Российской академии наук

доктор химических наук

 А.Д. Буланов

24 января 2020 года

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Лундовской Ольги Владимировны

**«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**

Представленная на отзыв диссертационная работа О.В. Лундовской посвящена разработке комплекса атомно-эмиссионных и масс-спектральных методик анализа кадмия и его оксида. Кадмий и его оксид широко применяются в современной науке и технике. Высокочистый кадмий является ключевым компонентом функциональных материалов, используемых для получения полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$, детекторов, регистрирующих гамма и рентгеновское излучение, фотоэлектрических ячеек. Высокочистый оксид кадмия – прекурсор для синтеза кристаллов вольфрамата кадмия, которые перспективны для использования в качестве сцинтилляционных материалов для рентгеновской томографии, при детектировании медленных нейтронов.

Известны методики элементного анализа кадмия и его оксида, большая часть из которых разработана во второй половине XX века и основана на использовании спектральных приборов предыдущих поколений. Для решения этой задачи использовались высокочувствительные методы анализа: масс-спектральные, атомно-эмиссионные, атомно-абсорбционные в инструментальном и

комбинированном (с разделением и концентрированием примесей) вариантах. Следует отметить, что известные современные ИСП-АЭС и ИСП-МС методы анализа кадмия и его оксида имеют сравнительно узкий круг определяемых примесей и их потенциал далеко не раскрыт. Необходимо совершенствовать известные и разрабатывать новые методики анализа, характеризующиеся большим набором и диапазоном концентраций определяемых примесей, экспрессностью, универсальностью, высокими метрологическими характеристиками.

С этих позиций диссертационная работа О.В. Лундовской, направленная на разработку комплекса новых информативных атомно-эмиссионных и масс-спектральных с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП, МС-ИСП) методик анализа кадмия и его оксида является актуальной и обоснованной.

Диссертация изложена на 121 странице, состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка цитируемой литературы (120 ссылок) и двух приложений, содержит 18 рисунков и 26 таблиц.

Первая глава посвящена литературному обзору, который сделан достаточно профессионально и рационально, учитывая большое количество методов, методик анализа исследуемых объектов. Сначала автор рассмотрел характеристики объектов исследования, области их применения и соответствующие требования к методам анализа. Известные методики анализа кадмия подразделены на инструментальные (без отделения матричного компонента) и комбинированные с концентрированием примесей (отделение матрицы путём электролиза, соосаждения, ионного обмена, экстракции, вакуумной отгонки). В качестве обобщения в конце обзора в таблице 2 приведены основные аналитические характеристики многоэлементных (более 10 определяемых примесей из одной навески) методик анализа кадмия и его соединений. Вполне логично сделан вывод о перспективности для анализа кадмия и его оксида использовать возможности атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в инструментальном и комбинированном вариантах, которые к настоящему времени реализованы далеко не полностью, используя положительный накопленный опыт по пробоподготовке в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Информативно выглядит и вторая глава, с которой начинается экспериментальная часть диссертации. В этой главе описана организация работы с чистыми веществами, химическая посуда, используемые реактивы, аналитическое оборудование, многоэлементные стандартные растворы сравнения и др. Для снижения уровня загрязнений автор использовал закрытые боксы, посуду из инертного материала, доочистку реактивов и воздуха. Исследования проводили на современном серийно выпускаемом оборудовании: атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, Великобритания) и масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP-Qc (Thermo Fisher Scientific, США), электротермический ввод кадмия в ИСП осуществляли при помощи приставки, разработанной ВМК «Оптоэлектроника» (Новосибирск). Условия работы и оборудование соответствуют поставленным задачам.

Третья глава посвящена разработке и оценке аналитических возможностей инструментальных АЭС-ИСП и МС-ИСП методик анализа кадмия и его оксида чистотой 2N – 4N с минимальной пробоподготовкой без концентрирования примесей. Автор детально изучил влияние матрицы в растворе на аналитические сигналы примесей, выбрал оптимальное значение концентрации матрицы, аналитические линии (изотопы), условия анализа для определения большой группы примесей. В результате разработаны инструментальные методики анализа кадмия и его оксида: экспрессная методика АЭС-ИСП анализа, позволяющая определять 51 примесь с пределами обнаружения на уровне 10^{-7} – 10^{-5} % мас.; экспрессная методика МС-ИСП анализа, позволяющая определять 49 примесей с пределами обнаружения на уровне 10^{-8} – 10^{-3} % мас. Несомненным достоинством диссертации является проверка правильности результатов анализа. Правильность результатов анализа подтверждена способом «введено-найдено», методом добавок, сравнением результатов анализа металлического кадмия с введёнными примесями и полученных независимым методами, результатами анализа государственного стандартного образца кадмия (ГСО 1124-77). В таблицах проведено сопоставление характеристик разработанных методик с литературными данными. Автором объективно отмечены возможности и ограничения разработанных методик, область их применения. Методики просты в исполнении, не требуют сложной

пробоподготовки, экспрессны и характеризуются сравнительно низкими пределами обнаружения примесей без использования концентрирования аналитов. Несомненным их достоинством является широкий круг определяемых примесей, значительно превышающий возможности опубликованных ранее методик.

В четвёртой глава представлена разработка комбинированных АЭС-ИСП и МС-ИСП методик анализа кадмия с концентрированием примесей для достижения низких пределов их обнаружения. Отделение матрицы от примесей реализовано двумя способами: 1) электротермическим испарением (ЭТИ), позволяющим разделить во времени поступление кадмия и примесей в ИСП; 2) сублимацией кадмия в вакууме через плёнку его оксида. В результате проведённых исследований при ЭТИ примеси были разделены на три группы: для которых наблюдаются частичные или полные потери на стадии пиролиза; которые поступают в ИСП без значимых потерь; тугоплавкие или карбидообразующие элементы, аналитические сигналы которых не были зарегистрированы при нагреве графитовой кюветы до 2400 °С. В результате разработана ЭТИ ИСП АЭС методика, позволяющая одновременно определять 20 примесей с пределами обнаружения 10^{-8} – 10^{-5} % мас. При использовании сублимации кадмия в вакууме через плёнку собственного оксида коэффициент концентрирования составил 100-150. В сочетании с последующим АЭС-ИСП и МС-ИСП определением примесей разработаны методики: АЭС-ИСП с пределом обнаружения 43 примесей 10^{-8} – 10^{-6} % мас.; МС-ИСП с пределом обнаружения 41 примеси 10^{-10} – 10^{-7} % мас.

В заключении определены области применения комплекса методик, их отдельные преимущества, практическое применение и перспективы расширения исследований на объекты, обладающие схожими физико-химическими свойствами.

Итак, в диссертации О.В. Лундовской предложен, исследован и разработан комплекс усовершенствованных АЭС-ИСП и МС-ИСП методик анализа кадмия и его оксида, позволяющий определять широкий круг примесей с низкими значениями пределов обнаружения. Методики реализованы на распространённом современном серийно выпускаемом аналитическом оборудовании. По сравнению с ранее известными методики характеризуются расширенным кругом определяемых примесей, низкими пределами обнаружения ряда аналитов, оптимизированными стадиями подготовки проб, позволяют рационально использовать возможности

аналитического оборудования, время и трудозатраты химика-аналитика в зависимости от степени чистоты анализируемой пробы.

Научная новизна включает разработанные и усовершенствованные методики с улучшенными характеристиками, результаты изучения влияния матрицы при инструментальном анализе методами АЭС-ИСП и МС-ИСП, новые данные о поведении некоторых примесей при концентрировании и вводе примесей в индуктивно связанную плазму электротермическим испарением.

Практическая значимость. Методики внедрены в практику аналитической лаборатории ИНХ СО РАН и используются для контроля качества прекурсоров и материалов разной степени чистоты и назначения от различных производителей, позволяют рационально использовать ресурсы лаборатории. Рекомендуется дальнейшее использование результатов работы в ИХВВ РАН, ИОНХ РАН, ИРЕА, НИТУ МИСиС, ИМЕТ РАН, МГУ, ИПТМ РАН и других организациях, занимающихся химическим анализом веществ и материалов на основе кадмия.

В целом диссертация выполнена тщательно, достигнуты высокие аналитические результаты, отметить в ней сколько-нибудь существенные недостатки трудно.

Тем не менее, по диссертационной работе имеется ряд вопросов и замечаний.

1. В многочисленных экспериментах по проверке правильности результатов анализа (способом «введено-найдено», кадмий с введёнными примесями) табл.7, 8, 13, 19, 20, 23, 24 в столбцах «введено», «содержание в образце» значения приведены без характеристики погрешности. Несмотря на то, что визуально результаты совпадают, полезно их сопоставить по критерию (например, t -критерию).

2. На стр. 50 в подразделе *«Использование альтернативных способов введения высокочистых образцов в ИСП при атомно-эмиссионном определении примесей»* рассмотрены только недостатки традиционного способа ввода пробы, про альтернативные не сказано ни слова. Здесь можно было наряду с пневматическим распылением, охарактеризовать электротермическое испарение, лазерную абляцию, пробоотбор с искровым разрядом.

3.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы О.В. Лундовской.

Опубликованные 3 статьи в российских и зарубежном рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science, а также автореферат достаточно полно отражают основные научные результаты диссертации.

Диссертация О.В. Лундовской, являясь самостоятельным завершённым научным исследованием, по объёму материала, актуальности и новизне соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а её автор Лундовская Ольга Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на семинаре ИХВВ РАН по проблеме «Химия высокочистых веществ» 24.01.2020 г.

Отзыв подготовил

Пименов Владимир Георгиевич

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Заведующий лабораторией аналитической химии высокочистых веществ, ведущий научный сотрудник

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук (ИХВВ РАН)

24.01.2020 г.

Пименов Владимир Георгиевич

603951, г. Нижний Новгород, БОКС-75, ул. Тропинина, д. 49

(831) 462-77-50

pim@ihps.nnov.ru

Подпись Пименова В.Г. заверяю
Учёный секретарь ИХВВ РАН
доктор химических наук

Лазукина О.П.