

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию 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

Актуальность работы.

Получение, анализ и исследование свойств высокочистых веществ являются одним из приоритетных направлений развития современной науки. По мере повышения чистоты веществ проявляются их новые свойства. Общеизвестными примерами являются: повышение химической устойчивости железа с повышением его чистоты и увеличение пластичности титана с уменьшением в нем примеси кислорода. Таким образом, проявление практически важных свойств химических элементов появляется только с определенного уровня их чистоты и является примером успешного развития различных областей новой техники – атомной, электронной и многих других областей. Определение чистоты веществ по содержанию основного компонента невозможно в принципе, поскольку ограничено точностью определения основного компонента различными методами. Общепринятым является определение чистоты по содержанию примесей в анализируемом веществе. И чем больше число определяемых примесей, тем больше приближение вещества к определению «высокочистое».

Кадмий высокой степени чистоты используется для получения полупроводниковых материалов типа $A^{II}B^{IV}$, различных детекторов, а также перспективных преобразователей электромагнитного излучения.

Оксид кадмия высокой степени чистоты – один из компонентов для получения оптических материалов для детектирования медленных нейтронов, использования в лазерной технике и рентгеновской томографии. Общеизвестны свойства кадмия и для снижения потока тепловых нейтронов, используемые в атомной энергетике.

Определение большого числа разнообразных примесей в кадмии высокой степени чистоты с использованием одноэлементных методов анализа (атомная абсорбция, фотометрия, люминесценция, различные виды электрохимических методов анализа) ограничено, в первую очередь, их чувствительностью, а во-вторых, использование различных реагентов для

разложения анализируемого вещества приводит к неконтролируемому его загрязнению разнообразными примесями. В этой связи наиболее перспективными для определения чистоты кадмия и материалов на его основе являются многоэлементные высокочувствительные методы анализа, в первую очередь, атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия. Развитие современного приборостроения и внедрение в аналитическую практику атомно-эмиссионных и масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой ставит задачу адаптации ранее разработанных методик с использованием искомых приборов к современным реалиям.

В связи с этим диссертационная работа Лундовской О.В., посвященная разработке методик атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического определения примесей в кадмии и его оксидах, является *актуальной*.

Объем и структура диссертационной работы.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, изложена на 121 странице машинописного текста, содержит 26 таблиц и 18 рисунков, состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 121 наименований, 2 приложения.

Во введении приведена актуальность диссертационной работы, степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, защищаемые положения.

В первой главе (литературный обзор) приведены данные о сферах применения кадмия и его соединений, методы получения кадмия высокой степени чистоты, рассмотрены основные методы и подходы к определению примесей в кадмии и его соединениях. Достоинством литературного обзора является последовательность изложения основных подходов и процедур, опубликованных в литературе, при этом структура литературного обзора органически связана со структурой экспериментальной части.

Критическое рассмотрение опубликованных данных по методам определения примесей в кадмии и его соединениях позволило соискателю аргументировано сделать заключение по литературному обзору о перспективности использования многоэлементных методов анализа — атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии для контроля чистоты кадмия и его соединений.

Вторая глава диссертации посвящена описанию работы с чистыми реактивами, методам очистки реактивов и посуды для последующей работы.

Детально описаны используемые в работе приборы - атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6500 Duo, в том числе устройство для электротермического ввода проб в ИСП, и масс спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP-Qc и параметры их работы.

Третья глава посвящена разработке методик прямого (инструментального) атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой определения примесей в чистом кадмии и его оксиде. Приведены данные о влиянии концентрации кадмия, мощности плазмы, скорости потока раствора на величину аналитического сигнала определяемых примесей. Сопоставлены свойства химических элементов и их поведение в условиях определения. Детально описаны разработанные методики определения примесей в кадмии и его оксиде.

Четвертая глава посвящена разработке комбинированных методик определения примесей в кадмии, сочетающих предварительное концентрирование примесей отгонкой матрицы в варианте электротермического испарения и вакуумной отгонки с последующим атомно-эмиссионным и масс-спектрометрическим определением.

Положительным моментом являются заключения сделанные автором по каждой главе экспериментальной части, в которых детально рассмотрены преимущества и недостатки разработанных методик, в том числе с точки зрения свойств химических элементов и их поведения в условиях определения, проведено сопоставление полученных результатов с ранее опубликованными методиками.

Научная новизна исследований и полученных результатов.

Проведены систематические исследования по влиянию концентрации матричного компонента кадмия, скорости подачи раствора, мощности плазмы на величину аналитического сигнала при атомно-эмиссионном и масс-спектрометрическом с индуктивно связанной плазмой определении примесей в кадмии и его оксиде.

Предложены подходы к разработке комбинированных методик сочетающих предварительное отделение матрицы в варианте электротермического испарения и вакуумной отгонки перед последующим определением примесей атомно-эмиссионным и масс-спектрометрическими методами.

На основании проведенных исследований выбраны оптимальные условия определения примесных элементов в кадмии и его оксиде и проведено сопоставление свойств химических элементов и пределов их обнаружения.

Практическая значимость работы

Разработаны методики прямого (инструментального) атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического определения примесей в кадмии и его оксиде, комбинированные методики, включающие предварительное концентрирование примесей электротермической и вакуумной отгонкой матрицы с последующим их атомно-эмиссионным и масс-спектрометрическим определением.

Разработанные методики позволяют значительно расширить круг определяемых примесей и снизить пределы их обнаружения.

Выработан ряд рекомендаций по оптимизации условий атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического определения примесей в кадмии и его оксиде, основанных как на аппаратных функциях приборов, так и химическом поведении примесных элементов в условиях определения.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на достаточно хорошем уровне с использованием современных методов анализа и приборов. Для определения примесных элементов в кадмии и его оксиде использованы методы атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Объем проведенных исследований достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Применяемые реактивы, приборы и методы исследования соответствуют намеченной цели и задачам. Для оценки правильности полученных результатов по определению содержания элементов-примесей использованы традиционные способы: метод «введено-найденно», анализ стандартных образцов состава, сопоставление полученных результатов с результатами, полученными другими независимыми методами анализа. Разрабатываемые подходы и полученные результаты сопоставлены с литературными данными, на которые в тексте диссертации имеются соответствующие ссылки.

Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, в части исследования примесного состава кадмия высокой степени чистоты и его оксида, оптимизации условий их определения, метрологической оценки измерений, положенных в основу методики определения содержания микропримесей, не вызывают возражений, имеют определенную научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют ее содержанию, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученные в диссертационной работе Лундовской О.В. результаты имеют важное теоретическое и практическое значение в области анализа высокочистых веществ методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Особое значение имеет использование предварительной электротермической отгонки матрицы для концентрирования и последующего определения примесей. Данный подход может быть использован и для определения примесей в других матрицах, имеющих низкие температуры испарения.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в аналитических лабораториях занимающихся контролем качества высокочистых веществ, например в Институте химии высоко чистых веществ (Г. Нижний Новгород), Институте неорганической химии (г. Новосибирск), Институте общей и неорганической химии РАН (г. Москва).

Результаты исследования представляют несомненный интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений, занимающихся определением микрокомпонентов в различных объектах методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в базу цитирования Web of Science. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 11 тезисах докладов.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа логично и последовательно изложена, аккуратно оформлена.

По диссертационной работе следует сделать следующие замечания:

1. При выборе оптимальных условий определения примесей не рассмотрено влияние вязкости растворов на величину аналитического сигнала при возрастании концентрации кадмия в растворе (рис.4, стр. 54 диссертации).
2. На зависимостях величины аналитического сигнала для различных элементов от мощности плазмы наблюдаются экстремумы в достаточно узком ее диапазоне и расположены при различных значениях мощности плазмы (рис. 8 и 9 на стр. 57 и 58 диссертации), но причины данного явления не рассмотрены. Например, на рис. 9 при увеличении мощности плазмы интенсивность возрастает, что собственно и должно происходить в соответствии с распределением Больцмана, и достигает максимального значения при 1050 Вт. Дальнейшее увеличение мощности плазмы до 1150 Вт приводит к резкому снижению величины аналитического сигнала. Такое возможно при определении элементов на атомных линиях, когда увеличение мощности плазмы приводит к образованию атомных ионов. Однако, из рис. 12 (стр. 69 диссертации) следует, что заметное образование атомных ионов наблюдается при мощности плазмы более 1300 Вт.
3. При проверке правильности разработанных АЭС-ИСП и МС-ИСП методик методом «введено-найдено» (стр.59 и 71 диссертации) добавка вводилась на уровне $2 \cdot \text{PrO}$, что не является корректным, поскольку ошибка (воспроизводимость или повторяемость) определения на уровне предела обнаружения значительна, и на ее фоне невозможно определить систематическую составляющую. Добавку необходимо делать при концентрациях определяемых элементов, для которых ошибка определения незначительна или достоверно установлена, например, на уровне или выше минимально определяемой концентрации.
4. Не для одной из разработанных методик не указана минимально определяемая концентрация элементов-примесей, а эта характеристика более важной, чем предел обнаружения. В таблице 11 (стр. 63 диссертации) представлены пределы обнаружения элементов для разработанной АЭС-ИСП методики, которые сопоставлены с пределами обнаружения достигаемыми по другим методикам и представлены ссылки

- на ГОСТы. Однако, в ГОСТах указывается не предел обнаружения, а диапазон определяемых содержаний, нижней границей которого является минимально определяемая концентрация, а не предел обнаружения.
5. Насколько оправдано использование в качестве внутреннего стандарта скандия в методе АЭС-ИСП, поскольку скандий присутствует в калибровочных растворах и анализируемых образцах.
 6. Некорректно использовать в качестве стандартов в методике ЭТИ-АЭС-ИСП определения примесей металлического кадмия высокой степени чистоты с добавкой стандартных водных растворов элементов. В диссертации указано, что кадмий металлический и кадмий из азотнокислых растворов атомизируется при разных температурах, что автор связывает с образованием оксида кадмия. В таком случае, элементы-примеси также будут атомизироваться по-разному из азотнокислых растворов и металлического кадмия. Кроме того, различные элементы-примеси атомизируются при различных температурах и некоторые вместе с матрицей кадмия, как автор учитывала это при разработке комбинированной методики ЭТИ-АЭС-ИСП.
 7. Отличается количество рисунков и литературных источников приведенных в диссертации и автореферате.

Заключение

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки работы. Диссертационная работа Лундовской Ольги Владимировны «Разработка комплекса атомно-эмиссионных и масс-спектральных методик анализа кадмия и его оксида» производит благоприятное впечатление, является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему. Работа выполнена на высоком уровне, содержит большой экспериментальный материал и проработки научной новизны и практической значимости. На основании выполненных автором исследований решена задача разработки методик прямого (инструментального) атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического определения примесей в кадмии высокой чистоты и его оксиде, в том числе включая различные варианты концентрирования примесей отгонкой матрицы в варианте электротермического испарения и вакуумной отгонки. По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа

«Разработка комплекса атомно-эмиссионных и масс-спектральных методик анализа кадмия и его оксида» соответствует критериям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Лундовская Ольга Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
старший научный сотрудник
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный
университет»

22.01.2020 г.

Лосев Владимир Николаевич



ФГАОУ ВО СФУ	
Подпись	<i>Лосев В.Н.</i>
закрываю	
Начальник общего отдела	<i>Лосев В.Н.</i>
27	01 20

тел. раб. +7(391)206-20-10
тел. моб. 8-913-537-77-29
E-mail: losevvn@gmail.com
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»