

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВО «ЛГТУ»,

доцент П.В. Сараев

3 августа 2021 г.

Отзыв ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Липецкий государственный технический университет» (ЛГТУ)
на диссертацию Гусельниковой Татьяны Яковлевны

«Спектральные методики анализа высокочистого германия и его оксида с различными способами концентрирования примесей», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02. - аналитическая химия

Диссертация Т.Я. Гусельниковой посвящена разработке и совершенствованию спектральных методик анализа высокочистого германия и его оксида, в том числе с предварительным концентрированием микропримесей различными способами. Для этих целей соискатель использовал методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) или с возбуждением в дуге постоянного тока (АЭС ДТП), а также метод масс-спектрометрии с возбуждением и ионизацией в индуктивно связанной плазме (МС-ИСП), являющиеся в настоящее время наиболее распространенными и активно развивающимися современными методами многоэлементного анализа.

В настоящее время германий и материалы на его основе находят широкое применение в радиоэлектронике и электротехнике, для изготовления линз для ИК-оптики, фотодиодов, фоторезисторов и т.д. Расширение областей применения германия сопровождается ужесточением требований к чистоте исходных веществ, увеличением перечня микропримесей, которые необходимо контролировать на каждом этапе производства. Поэтому требуется постоянное развитие высокочувствительных и многоэлементных методик анализа особо чистых веществ. Такие задачи могут быть решены с применением современного аналитического оборудования, а также специальных методов пробоподготовки, направленных на снижение пределов обнаружения микропримесей путем их предварительного концентрирования.

Целью диссертационной работы является разработка и совершенствование информативных спектральных инструментальных методик и методик с использованием различных способов концентрирования примесей отгонкой матрицы для анализа германия и его оксида чистотой 8N.

Несмотря на широкий набор методов аналитического контроля, многие проблемы в этой области остаются нерешенными или решенными неудовлетворительно - это касается перечня определяемых компонентов и точности анализа. Изучаемые материалы являются достаточно сложными объектами исследования из-за трудностей переведения образцов в раствор, сильного матричного эффекта германия при определении достаточно низких концентраций примесных элементов, необходимости предварительного концентрирования для снижения предела обнаружения микропримесей в связи с ужесточением требований, предъявляемых к особо чистым веществам. Поэтому кандидатскую диссертацию Т.Я. Гусельниковой по разработке и совершенствованию спектральных инструментальных методик следует признать **чрезвычайно актуальной в научном и прикладном аспектах.**

Научная новизна диссертации обусловлена рядом позиций и сомнения не вызывает. Предложен новый подход к анализу высокочистых веществ, включающий разнообразные способы пробоподготовки в сочетании с многоэлементными спектральными методами анализа, позволяющий расширить перечень определяемых микропримесей, снизить предел обнаружения примесных элементов. Существенно усовершенствована процедура пробоподготовки, обеспечивающая снижение пределов обнаружения примесей. Показано, что применение метода внутреннего стандарта и адекватных стандартных образцов в комбинированных методиках анализа способствует существенному снижению матричного эффекта, позволяет проводить их определение с высокой точностью и надежностью.

О теоретической и практической значимости диссертации свидетельствует разработанный автором комплекс методик, позволяющий получить максимальную информацию об элементном составе образцов германия и материалов на его основе различной степени чистоты (68 определяемых элементов). Разработанные методики - определения редкоземельных металлов (кроме Pm), металлов платиновой группы (кроме Os), I, S, Th, Tl и U в германии и его оксиде с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-6}$ - $3 \cdot 10^{-5}$ % мас. методом АЭС ИСП; анализа германия и его оксида чистотой до 5N5, позволяющей проводить определение 48 элементов-примесей с пределами обнаружения от $6 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ % мас. методом МС ИСП; МС ИСП методики с использованием реакционно-столкновительной ячейки с He в режиме дискриминации по кинетической энергии для определения аналитов с полиатомными интерференциями - As, Fe, Ga, Ni, V, Sc, Sr Y и Zr в германии и его оксиде с пределами обнаружения от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ % мас.; АЭС ИСП методики анализа с предварительным концентрированием примесей отгонкой германия упариванием после кислотного растворения для определения 9 аналитов: Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Th, Tl и U в германии и его оксиде с пределами обнаружения $7 \cdot 10^{-7}$ - $8 \cdot 10^{-6}$ % мас.

предназначены для анализа различных образцов от исходного сырья для выращивания различных кристаллов, поликристаллического германия, до готовой продукции, а также для оценки качества очистки высокочистого германия.

Диссертационная работа изложена на 155 страницах печатного текста, включает 12 рисунков, 32 таблицы. Состоит из введения и 4 глав, включающих обзор литературы, 3 глав экспериментальной части, выводов, библиографического списка, включающего 169 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов и приложения.

Рассмотрим эти разделы работы.

Во **Введении** обоснованы актуальность выбранной темы исследования, цели и задачи исследования, положения, составляющие научную новизну и практическую значимость, а также положения, выносимые на защиту. Кратко охарактеризован общий методологический подход к исследованию, структура диссертации, апробация полученных результатов и публикации по теме диссертации.

В главе 1, посвященной обзору литературы, представлены общие сведения о соединениях германия, изложены требования ГОСТ и ТУ к чистоте материалов на основе германия. Обсуждаются различные методы исследования примесного состава германия, при этом акцентировано внимание на инструментальных методиках анализа соединений германия. Отмечено, что методы ААС и МС применяется относительно редко, что связано в первом случае со значительным неселективным поглощением в парах матрицы при атомизации исследуемой пробы, а во втором со значительным матричным влиянием, требующим использования сильно разбавленных растворов, что приводит к снижению чувствительности определения примесей. Более подробно описаны многоэлементные методики АЭС с различным возбуждением спектра – ДДП, ИСП. Показано, что для снижения матричного эффекта германия и улучшения метрологических характеристик применяются такие приемы, как метод внутреннего стандарта, применение адекватных образцов сравнения, буферирование, проведение отгонки матрицы. В методе МС-ИСП для снижения матричного эффекта перспективно использование метода внутреннего стандарта и реакционно-столкновительной ячейки. Подробно обсуждены способы предварительного концентрирования примесей. Рассмотрены способы отгонки матрицы путем упаривания после кислотного растворения, отгонки в среде газообразного реагента в автоклаве или проточном реакторе. Показано, что самые низкие пределы обнаружения примесей наблюдаются в методе МС ИСП. Однако при концентрировании микропримесей и оптимизации инструментальных параметров при применении метода АЭС также возможно добиться сопоставимой с методом МС чувствительности. Следует отметить умение диссертанта выполнять критический анализ большого числа литературных источников - обзор характеризуется глубиной и высокой степенью

обобщения. Выводы, представленные в заключении к обзору литературы, представляют собой критическое рассмотрение проблемы анализа высокочистого германия и материалов, что позволило Гусельниковой Т.Я. наметить перспективу для создания общего методологического подхода к комбинированию методов анализа и пробоподготовки в аналитическом контроле высокочистых веществ на основе германия.

В главе 2 приведены основные характеристики применяемых при выполнении исследования химических реактивов, описаны способы их очистки, необходимые для работы с высокочистыми веществами. Приведены характеристики основного и вспомогательного оборудования, используемого при выполнении экспериментальных исследований. Представлен спектр использованных соискателем современных методов анализа и набор аппаратуры лучших зарубежных и российских фирм: АЭС ИСП спектрометр iCap-6500 Duo (Thermo Scientific, США); МС ИСП спектрометр iCap-Qc (Thermo Fisher Scientific, США); АЭС ДПТ установка, включающая спектрограф PGS-2 (Carl Zeiss Jena, Германия), твердотельный термостат Dry Block Heater 2 (Ika, Германия), микроволновая система пробоподготовки Mars 5 (CEM, США).

Третья глава посвящена описанию методических особенностей и изучению условий анализа германия и его оксида методами АЭС ИСП и МС ИСП. При разработке методики АЭС ИСП ориентировались на определение в германии и его оксиде нераспространенных примесей: редкоземельных элементов (кроме Pm), металлов платиновой группы (кроме Os), I, S, Th, U, совместному одновременному определению которых ранее не уделялось внимания. Для построения градуировочных зависимостей использовали адекватные образцы сравнения. Выбор аналитических линий для определения примесных элементов проводили с учетом влияния на интенсивность сигнала матричного компонента и спектральных наложений. Определение микропримесей осуществлялось методом внутреннего стандарта, позволяющего учитывать изменение интенсивности аналитических линий определяемых элементов и снижающего погрешности анализа. При выборе внутреннего стандарта учитывали вероятность его присутствия в пробе и спектрального наложения на его линии. Кроме того, эффективность линий внутреннего стандарта оценивали методом «введено-найденно». Было установлено, что $\lambda_{234,861}$ нм является подходящим внутренним стандартом для Ce, Dy, Er, Eu, Ho, I, Ir, La, Lu, Nd, Pd, Pr, Pt, Rh, Ru, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb, а $\lambda_{353,170}$ нм для Th, Tl и U. Разработанная методика позволяет определять в пробе 25 элементов, тогда как ранее методом АЭС ИСП определяли только 4 элемента.

При разработке методики определения в германии и его оксиде 48 элементов-примесей методом МС ИСП с учетом пределов обнаружения и коэффициентов

чувствительности выбрана концентрация германия, проявляющая минимальное матричное влияние. Для устранения спектральных полиатомных интерференций исследована возможность применения реакционно-столкновительной ячейки с He в режиме дискриминации по кинетической энергии. Установлено, что использование реакционно-столкновительной ячейки позволило существенно расширить список определяемых примесных элементов за счет As, Fe, Ga, V, Y и снизить предел обнаружения в 2-10 раз трех элементов Ni, Sc и Sr.

В четвертой главе изучены особенности спектрального анализа с предварительным концентрированием примесей. Исследованы три варианта отгонки германия в виде тетрахлорида, в том числе путем упаривания после кислотного растворения в твердотельном термостате, в среде газообразного реагента в условиях микроволнового нагрева, а также в среде газообразного реагента в проточном реакторе. Показано преимущество двух первых вариантов. Примеси определяли методом АЭС ИСП или АЭС ДПТ. Методика АЭС ИСП анализа позволяет определять 50 аналитов с пределом обнаружения от $6 \cdot 10^{-8}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ % мас. и $s_r = 3-21$ %. В АЭС ДПТ методике определяют 46 микропримесей с пределами обнаружения от $5 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ % мас. и $s_r = 2-28$ %. Сравнение количества определяемых элементов по разработанным и известным методикам свидетельствует об определении значительно большего количества технологически важных примесей – В, Вi и Р. Пределы обнаружения методик сопоставимы у Al, Au, Be, Cd, Co, Cr, Er, Fe, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Mn, Nb, Pb, Sn, Te, Ti, Zn и Zr. Примерно в 10 раз ниже при использовании АЭС ДПТ для Ag, Cu, Ga и In. Предел обнаружения для As, Ce, Dy, Eu, Hg, Li, Mg, Sc, Sm, Ta, Tb, Y и Yb в 3-70 раз ниже при анализе методом АЭС ИСП. При проведении концентрирования в проточном реакторе для отгонки потери аналитов применен метод «введено – найдено». По своей новизне, надежности аттестации данный раздел работы заслуживает самой высокой оценки.

Диссертация заканчивается **«Заключением и основными выводами»**, которые сформулированы обоснованно, лаконично, с охватом наиболее важных результатов работы.

По материалам диссертации опубликовано **3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в Перечень ВАК**, и 14 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Все разделы работы выполнены на высоком научно-экспериментальном уровне.

Вместе с тем, к работе имеется ряд замечаний, не влияющих на общую положительную оценку работы:

1. Не совсем правильно сформулировано название главы 1, это Обзор литературы, а не Литературный обзор.

2. Расплывчато сформулирована **Научная новизна работы**. Вместо перечисления выполненных автором исследований, правильнее было бы привести результаты, полученные при проведении этих исследований, которые являются новыми с научной точки зрения. Такой подход к формулированию научной новизны не позволяет четко определить научные достижения этой, несомненно, интересной и актуальной работы. Аналогичные замечания относятся и к разделу **Теоретическая и практическая значимость работы**, сформулированному расплывчато и в некоторых пунктах повторяющему раздел **Научная новизна работы**.

3. В обзоре литературы (стр. 18) подраздел «Области применения германия. Требования к чистоте материалов», вероятно ошибочно, заканчивается абзацем «В диссертационной работе будут рассмотрены наиболее информативные методики анализа германия и его оксида – инструментальные и с предварительным концентрированием. Изучены различные способы устранения и учета матричного влияния, применяемые в АЭС и МС методах. Исследована эффективность существующих способов концентрирования примесей отгонкой германия».

4. В работе говорится о разработанных методиках инструментального **количественного** химического анализа, а для характеристики результатов исследований приводятся только предел обнаружения элементов, являющийся **качественной** характеристикой. Вероятно, для характеристики методик, предназначенных для количественного анализа, было бы лучше привести предел количественного определения. Поскольку диссертация называется «Спектральные методики анализа высокочистого германия и его оксида с различными способами концентрирования примесей», хотелось бы видеть и другие метрологические характеристики разработанных методик.

5. Для характеристики эффективности концентрирования обычно применяются значения степени извлечения и коэффициента концентрирования. Поэтому не совсем понятно, почему автор для оценки эффективности концентрирования не использует эти характеристики, а сравнивает предел обнаружения элементов по разработанной гибридной методике с данными, полученными по опубликованной ранее методике.

Все замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации в целом и, скорее, являются пожеланиями соискателю ученой степени на будущее.

Диссертация написана технически грамотным языком, оформлена в соответствии с действующими нормативами. **Автореферат отражает содержание диссертации.**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Т.Я. Гусельниковой является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с анализом высокочистых веществ, имеющей важное значение для аналитической химии. Выполненное Т.Я. Гусельниковой исследование соответствует паспорту специальности 02.00.02-аналитическая химия по формуле и областям исследований (п.2,4,8,9). Таким образом, по актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, практической значимости полученных результатов представленная диссертационная работа соответствует критериям, п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 01.01.2018 г.), предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени, а ее автор Т.Я. Гусельникова достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02- аналитическая химия.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании кафедры химии ЛГТУ (протокол №11 от 09.07.2021 г.). За предложенное заключение проголосовали единогласно.

Доктор химических наук, профессор

Профессор

Кафедра химии

ФГБОУ ВО Липецкий государственный технический университет

Ермолаева Татьяна Николаевна

398600, г. Липецк,
ул. Московская, 30
тел. (4742)328131
e-mail: etn@stu.lipetsk.ru

Подпись д.х.н., проф. Ермолаевой Т.Н. заверяю
Нач. отдела делопроизводства, архива и контроля за исполнением документов ЛГТУ
Алексеева Л. А.

