

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Фадеевой Дарьи Анатольевны по теме «Анализ стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te и их прекурсоров методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – аналитическая химия

### Актуальность темы

Халькогенидные (ХГ) стекла систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te являются перспективными оптическими материалами. Важнейшие функциональные свойства стекол, такие как диапазон прозрачности, показатель преломления, температура стеклования и т.п., зависят от содержания матричных и примесных компонентов. Обычно состав стекол задается на стадии приготовления шихты, однако в процессе синтеза и очистки стеклообразующих расплавов он может измениться. Поэтому аналитический контроль элементного состава конечных материалов является важной задачей. Метрологические и эксплуатационные характеристики известных методик анализа ХГ стекол не удовлетворяют современным повышенным требованиям из-за матричных помех, отсутствия адекватных стандартных образцов, высокой инструментальной составляющей неопределенности. Метод ИСП-АЭС привлекателен возможностью детектировать широкий круг элементов с необходимой чувствительностью. Однако, анализ ХГ стекол с наилучшими для этого метода показателями точности не является тривиальной задачей вследствие сложности пробы. Для ее решения необходимо разработать, исследовать и испытать специфические подходы к подготовке проб и градуировочных растворов, оптимизации параметров спектрометра и способа измерений. Лишь после тщательной валидации анализ может применяться в технологии изготовления ответственных изделий из ХГ стекол. Этим несомненно актуальным аспектам аналитической химии посвящена



представленная к защите диссертационная работа, а решаемая задача имеет важное научное и практическое значение.

### **Научная новизна**

Научная новизна состоит в том, что диссертант впервые показал в какой степени может быть уменьшена неопределенность результатов определения макро- и микроэлементов методом ИСП-АЭС в ХГ стеклах, благодаря современным способам растворения этих твердых объектов, приготовления градуировочных смесей и градуировки в относительных концентрациях.

Другой значимый научный результат связан с установлением срока годности оригинальных градуировочных смесей As-S, As-Se, Ge-Se-Te, созданных диссертантом специально для анализа ХГ-стекол. Они сохраняют свои аналитические параметры в течение трех лет.

И, наконец, диссертант экспериментально продемонстрировал достигнутый им высокий уровень «химической стерильности» при работе с особо чистыми компонентами, обеспечивающий достижение рекордных показателей точности, правильности и пределов определения примесей  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  % мас.

### **Практическая значимость**

Разработаны новые, более эффективные методики комплексного аналитического контроля состава халькогенидных стекол и их прекурсоров для АЭС-ИСП.

### **Личный вклад**

Диссертант лично выполнил диссертационное исследование.

### **Достоверность**

Результаты диссертации достоверны. Это обеспечено грамотно проведенной валидацией разработанных методик, в том числе, с привлечением комплекса независимых методов аналитического контроля, таких как ЭТААС, РФА, АЭС-ДР, гравиметрия и титриметрия.

Результаты диссертации обсуждались на отечественных и международных научных конференциях и опубликованы в рецензируемых



журналах. Уровень публикаций отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.2 «Аналитическая химия» по следующим пунктам:

п. 2 «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.)»,

п. 4 «Методическое обеспечение химического анализа»,

п. 6 «Метрологическое обеспечение химического анализа»,

п. 9 «Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения».

### **Оценка содержания**

Диссертация Фадеевой Д.А. состоит из введения, 4-х глав, выводов, списка литературы (131 источник) и двух приложений. Она изложена на 166 страницах текста, включая 24 рисунка, 41 таблицу и 2 приложения.

Первая глава - это литературный обзор, посвященный методам анализа стекол и их прекурсоров, достижениям в данной области аналитической химии, зависимостям свойств стекол от их химического состава; требованиям, предъявляемым к содержанию матричных и примесных элементов в стеклах, используемых для создания оптических устройств. На основании представленных сведений формулируется цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе дано описание используемого в работе оборудования, реактивов и материалов.

Третья глава посвящена разработке методик определения макросостава халькогенидных стекол систем As-Se, As-S, Ge-Se-Te методом АЭС-ИСП. На основании обзора существующих стандартных образцов стекол автором было принято обоснованное решение о разработке новых более адекватных образцов специально для ХГ-стекол. Автору удалось приготовить высококачественные наборы первичных градуировочных растворов для



определения макрокомпонентов в ХГ стеклах. Стандартная неопределенность отношения молярных концентраций в них не превышает 0,0005 – для двухкомпонентных образцов и 0,005 – для трехкомпонентных.

Проведена оптимизация условий измерений, исследовано влияние суммарной концентрации макрокомпонентов в растворах на точность определений. Стоит отметить квалифицированный подход Д.А. Фадеевой к оценке бюджета неопределенности. Ею рассмотрены практически все влияющие факторы и оценен их вклад в конечный результат. Оказалось, что наиболее существенны краткосрочные изменения аналитического сигнала. Они были скомпенсированы использованием в качестве аналитического сигнала не абсолютных, а относительных интенсивностей спектральных линий аналита. Примененные методические подходы позволили вывести неопределенности результатов на уровень 0.1 – 0.2 мол. % при  $P=0.95$ , и тем самым удовлетворить требованиям, предъявляемым к точности определения макрокомпонентов в ХГ стеклах для волоконной оптики.

В четвертой главе описывается разработка методик анализа ХГ стекол и их прекурсоров на примеси. Подобраны приемлемые способы подготовки проб с учетом риска внесения загрязнений и потерь определяемых элементов. Исследованы оптимальные параметры спектрометра для достижения необходимых низких пределов определения примесей. Показаны какими должны быть значения концентрации матрицы в конечных пробах. Изучено матричное влияние на сигналы примесей и обосновано решение проводить анализ растворов стекол с концентрацией матрицы 5 – 10 мас. %. В итоге разработаны требуемые методики определения более 40 примесных элементов в стеклах и их прекурсорах на уровне  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  % мас.

Итоговые выводы отражают основные достижения диссертационного исследования.

#### **Замечания по диссертационной работе**

Замечания связаны с тем, что в тексте диссертации не даны пояснения по следующим моментам.



1. На стр. 64, 84 в табл. 3.8 и 3.17 приведены условия определения матричных элементов в ХГ стеклах. При этом часть параметров оптимизировали экспериментально (например, время интегрирования сигнала, время стабилизации спектрометра, мощность плазмы, концентрация макрокомпонентов в распыляемых в плазму растворах), а такие параметры, как вспомогательный поток аргона, давление аргона на входе в распылитель, скорость подачи раствора в пневматический распылитель, способ обзора плазмы выставляли, исходя из рекомендаций фирмы-производителя спектрометра. Насколько обоснован выбор параметров по умолчанию, и каково их влияние на точность результатов?

2. В п. 3.1.3.4 на стр. 57 представлено исследование дрейфа отношения интенсивностей спектральных линий аналита во времени. Так, на рис. 3.4 видно, что стабилизация этого отношения для мышьяка происходит не синхронно. Одному достаточно 20 минут, а другому требуется до 40 мин. Чем это обусловлено?

3. В п. 3.2.1 приведены условия приготовления первичных градуировочных растворов системы Ge-Se-Te. Совместно растворяли навески особо чистых простых веществ в смеси азотной и фтористоводородной кислот. Однако, германий при взаимодействии с фтористоводородной кислотой может образовывать летучий фторид  $\text{GeF}_4$ . Насколько значимы были потери германия в виде летучего фторида?

### **Общая оценка работы**

Диссертация Фадеевой Д.А. на тему «Анализ стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te и их прекурсоров методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой» и ее автореферат написаны грамотным языком в современном научно-техническом стиле и аккуратно оформлены. Автореферат полностью отражает суть работы. Диссертация является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно на высоком научном уровне с использованием современного



сложного аналитического оборудования. Поставленные задачи диссертантом успешно решены и цель исследования достигнута.

Диссертация отвечает всем требованиям ВАК РФ, изложенным в п. 9 Положения ВАК РФ «О присуждении ученых степеней», (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор, Фадеева Дарья Анатольевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – аналитическая химия.

Официальный оппонент, доцент кафедры  
общей физики Института физики  
Казанского (Приволжского) федерального университета,  
кандидат физико-математических наук  
по специальности 01.04.05 «Оптика», доцент

«29»\_\_09\_\_2022 г.  Захаров Юрий Анатольевич

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный  
университет», Институт физики  
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

Тел.: +7(843)233-77-11, моб. 89053193670, e-mail: [zaha1964@yandex.ru](mailto:zaha1964@yandex.ru)

Я, Захаров Юрий Анатольевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

