

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Пелипасова Олега Владимировича на тему:
«Исследование и разработка источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов»,
представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.11.07 – Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы

Современные атомно-эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой для анализа растворов позволяют одновременно определять до 70 элементов Периодической системы Менделеева в одной пробе за время <1 минуты с пределами обнаружения на уровне единиц мкг/л и линейным диапазоном определяемых концентраций до 4-7 порядков, а также способны анализировать высокоминерализованные до 20-30 % пробы. Однако для их работы требуется аргон особой чистоты, расход которого составляет 10-20 л/мин. Одного стандартного 40 литрового баллона высокого давления при этом расходе газа хватает примерно на 6 часов непрерывной работы.

Однако для проведения анализа растворов в удаленных лабораториях, куда затруднена доставка аргона, а также для снижения эксплуатационных затрат существующих лабораторий требуются спектрометры с источниками возбуждения спектров, которые имели бы близкие к индуктивно-связанной плазме аналитические характеристики, но в качестве рабочего газа использовали бы воздух или азот, получаемый из воздуха современными генераторами азота на месте проведения анализа. В связи с этим, весьма актуальной является поставленная в диссертационной работе О.В. Пелипасова задача исследования и разработки источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы атмосферного давления и создание на его основе спектрометра для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов.

Структура диссертации и оценка её содержания

Диссертация изложена на 203 страницах, из них 192 страницы основного текста, включая 102 рисунка, 15 таблиц, и 7 страниц с приложениями. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Положительно можно отметить обширный список из 208 литературных источников, исчерпывающе характеризующий уровень науки и техники по теме диссертации.

Во введении отражена актуальность темы исследования, определены цель и задачи работы, сформулированы научная новизна, значимость и обоснованность работы, личный вклад и основные защищаемые положения.

В первом разделе обоснован выбор цилиндрического СВЧ резонатора с установленным внутри диэлектрическим элементом, как универсального и перспективного ИВС азотной микроволновой плазмы с близким к индуктивно-связанной плазме параметрами – объемом и формой. Для этого проведено сравнение различных способов возбуждения плазмы с использованием электрического, магнитного и комбинированного (электрического и магнитного) поля частотой 2450 МГц, приведены их основные достоинства и недостатки. Даны ссылки на публикации с подробным описанием конструкций и аналитических характеристик существующих источников плазмы. Приведены возможные теоретические механизмы, описывающие возбуждение и ионизацию плазмообразующего газа, а также определяемых элементов пробы. Обсуждаются результаты моделирования состава азотной плазмы и аргоновой плазмы с расчетом их энталпии.

Второй раздел посвящён теоретическому анализу работы цилиндрического СВЧ резонатора с установленным внутри диэлектрическим кольцом и созданного ИВС на его основе. Описаны основные элементы конструкции ИВС, позволяющего получить форму и размер плазмы, оптимальные для нагрева мелкодисперсного аэрозоля и возбуждения его эмиссионного спектра. Также описаны методы повышения эффективности возбуждения плазмы. Приведены критерии выбора типа волны, возбуждающей плазму и результаты моделирования СВЧ поля в цилиндрическом резонаторе с установленным внутри ДЭ для повышения эффективности возбуждения МП.

Систематизированы требования к плазменной горелке для получения плазмы с пространственным разделением излучения плазмообразующего газа и излучения пробы для достижения максимально возможных в МП значений отношения сигнал/фон. Описаны полученные в трехщелевой кварцевой горелке зоны МП, обусловленные различными процессами взаимодействия СВЧ поля, потоков газа и аэрозоля пробы.

В третьем разделе разработке и исследованию экспериментального образца спектрометра «Гранд-СВЧ» на основе созданного источника возбуждения спектров с азотной микроволновой плазмой и спектрального прибора «Гранд». Проведено исследование влияния параметров ИВС, к которым относятся: подводимая к МП мощность, расход охлаждающего, промежуточного, распылительного потока газов и пробы на интенсивность спектральных линий анализируемых элементов и определение их оптимальных значений. Описан характер распределения интенсивностей спектральных линий элементов и фона МП.

Определены аналитические характеристики созданного экспериментального образца спектрометра: ПО, правильность, воспроизводимость, диапазон определяемых концентраций, а также влияние матричных (Na, Bi) элементов с различными потенциалами ионизации на интенсивность аналитических линий.

Приведены параметры МП, такие как: температура атомов и молекул, полученная с использованием методов ее определения по относительным

интенсивностям спектральных линий атомов и вращательных линий молекулярных полос двухатомных молекул; а также концентрация электронов с помощью уравнения Саха.

В четвёртом разделе приводятся примеры использования разработанного оптического спектрометра с созданным ИВС при анализе неорганических растворов.

В заключении изложены основные научные и практические результаты работы, полученные в ходе диссертационного исследования.

Диссертация включает два акта о внедрении результатов кандидатской диссертации Пелипасова О.В., в том числе на АО «Сибирский химический комбинат», г. Северск, где используется разработанный соискателем спектрометр «Гранд-СВЧ» для одновременного многоэлементного определения основных элементов (актиноидов) и примесей (редкоземельных элементов, щелочных и щелочноземельных металлов, металлов, неметаллов) в водных растворах азотной кислоты при разработке методик измерений для гидрометаллургической технологии переработки смешанного нитридного уран-плутониевого топлива на модуле переработки отработавшего ядерного топлива опытно-демонстрационного энергокомплекса.

Научная новизна полученных результатов заключена в следующем:

1. Путём компьютерного моделирования проведено исследование ряда конструкций СВЧ резонаторов, позволившее выбрать цилиндрическую форму резонатора с установленным внутри диэлектрическим элементом и их размеры. Предложено использовать диэлектрический элемент из СВЧ керамики МСТ-10 с относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 10$ для уменьшения размеров резонатора и получения волны H_{011} с продольной ориентацией магнитного поля. Показано, что в резонаторе такой конструкции возможно получение азотной микроволновой плазмы тороидальной формы, в которой обеспечивается наиболее полное (в классе источников возбуждения спектров с микроволновой плазмой) протекание процессов испарения, возбуждения и ионизации вводимой пробы.
2. Экспериментально исследована пространственная структура микроволновой плазмы (распределение зон излучения аналитического сигнала пробы и фона), возбуждаемой в цилиндрическом СВЧ резонаторе с волной H_{011} , в зависимости от подводимой к плазме электрической мощности, расхода плазмообразующего, промежуточного и распылительного потоков газа, а также расхода пробы. Показано, что для достижения максимального отношения сигнал/фон и снижения пределов обнаружения необходимо использовать центральную (аналитическую) зону плазмы при аксиальном (осевом) способе наблюдения, причем для линий с энергией возбуждения > 7 эВ объемный расход газа распылителя должен быть 0.45 л/мин, а для линий с энергией возбуждения < 7 эВ – 0.6 л/мин.
3. Экспериментально достигнут больший на порядок величины динамический диапазон определения элементов при использовании одной

спектральной линии (5 порядков) в классе спектрометров с азотной микроволновой плазмы за счёт обеспечения полноты протекания процессов испарения, возбуждения и ионизации пробы благодаря увеличенным объему и температуре микроволновой плазмы.

4. Достигнута максимальная минерализация пробы 10 % мас., при которой сохраняется стабильность азотной микроволновой плазмы, получаемой в СВЧ резонаторе с волной H_{011} и трех-щелевой кварцевой горелке. Показано, что для обеспечения полноты протекания процессов испарения, возбуждения и ионизации при анализе проб с минерализацией до 10 % мас. необходимо увеличивать подводимую к микроволновой плазме мощность до 1700 Вт и снижать объемный расход газа распылителя до 0.45 л/мин.

Новизна результатов подтверждена приоритетными научными публикациями и патентом РФ № 2 702 854.

Защищаемые положения диссертации соответствуют цели и задачам научного исследования. При выполнении диссертации решена важная научно-техническая задача создания источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов. Созданный экспериментальный образец оптического спектрометра «Гранд-СВЧ» на основе разработанного ИВС по совокупности таких характеристик, как: спектральное разрешение, минимальное время анализа одной пробы, диапазон линейности градуировочного графика, влияние матричных элементов, общая минерализация раствора, превосходит известные решения мировых производителей.

Внедрение в производство этого спектрометра позволит решить задачу импортозамещения зарубежных оптических спектрометров с азотной микроволновой плазмой.

Практическая значимость полученных результатов

Разработанный ИВС в составе оптического спектрального прибора высокого разрешения «Гранд» выпускается в виде экспериментального промышленного образца «Гранд-СВЧ» компанией ВМК-Оптоэлектроника (г. Новосибирск) для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов, о чём в работе представлен Акт о внедрении. Аналитические характеристики спектрометра «Гранд-СВЧ»: диапазон линейности градуировочного графика составляет 5 порядков концентраций с использованием одной спектральной линии с расширением до 7 порядков с применением дополнительной линии меньшей интенсивности, что соответствует диапазону спектрометров с индуктивно-связанной плазмой и превышает диапазон существующих зарубежных спектрометров Agilent MP-AES (4 порядка); максимальная минерализация пробы составляет 10 % мас. (против 2-3 % мас. у Agilent MP-AES); долговременная стабильность аналитического сигнала, измеренного в течение 6 часов без использования внутреннего стандарта, составляет не более

2 % ОСКО; скорость анализа одной пробы составляет не более 1 минуты; значения пределов обнаружения не уступают спектрометрам Agilent MP-AES и сравнимы с современными спектрометрами с индуктивно-связанной плазмой с радиальным обзором. Разработанный спектрометр «Гранд-СВЧ» является средством измерения концентраций определяемых элементов в растворах, так как он относится к комплексам атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС, зарегистрированным в Государственном реестре средств измерений РФ.

Экспериментальный образец спектрометра «Гранд-СВЧ» используется для одновременного многоэлементного количественного и качественного экспресс-анализа содержания основных элементов (актиноидов) и примесей (редкоземельных элементов, щелочных металлов, щёлочноземельных металлов, металлов и неметаллов) в водных растворах азотной кислоты при разработке проектов методик измерений для гидрометаллургической технологии переработки смешанного нитридного уран-плутониевого топлива на модуле переработки отработанного ядерного топлива опытно-демонстрационного энергокомплекса Сибирского химического комбината (г. Северск, Томской области), о чём также представлен Акт о внедрении.

Результаты работы О.В. Пелипасова могут быть использованы в научных институтах, а также в аналитических лабораториях для решения ряда задач.

Достоверность и обоснованность результатов работы обеспечена положительным опытом применения экспериментального образца оптического спектрометра с разработанным ИВС.

Результаты диссертации О.В. Пелипасова в должной мере опубликованы в рецензируемых научных изданиях. Из 26 научных работ, опубликованных по теме диссертации, 7 статей входят в журналы Перечня ВАК РФ. Кроме того, соискатель является автором 1 патента РФ на способ.

По работе имеется замечание.

В качестве одной из основных мотиваций проведенной исследовательской работы указано стремление приблизить характеристики созданного прибора с ИВС на основе МП к соответствующим характеристикам спектрометров с ИВС на основе ИСП, для работы которых необходим дорогой сверхчистый аргон. При этом ИВС на основе МП хорошо работает с азотом, получаемым современными генераторами из воздуха на месте проведения анализа, что кардинальным образом снижает эксплуатационные расходы. В ходе выполнения диссертационной работы соискатель продемонстрировал весьма глубокий уровень владения сложной физикой низкотемпературных плазменных высокочастотных и сверхвысокочастотных разрядов в многоатомных газовых смесях. При этом в диссертации отсутствует объяснение фундаментальных причин невозможности реализовать эффективно работающий ИВС с высокочастотным разрядом в азоте.

Указанное замечание не влияют на мою общую положительную оценку работы.

Заключение

Диссертационная работа написана ясным языком без грамматических ошибок и опечаток, демонстрирует высокий исследовательский уровень автора. Общее оформление не вызывает замечаний. Автореферат соответствует содержанию диссертации, его оформление также не вызывает вопросов. Тематика и содержание диссертации О.В. Пелипасова соответствует паспорту специальности 05.11.07 – Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы.

Диссертация Пелипасова О.В. является самостоятельной, завершенной исследовательской работой, в которой содержится решение важной научно-технической задачи разработки источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов, результаты диссертации рекомендуются к внедрению. По важности полученных результатов, их научной новизне и практической значимости диссертация удовлетворяет всем требованиям «Положения о присуждении учёных степеней» ВАК Российской Федерации (Постановление Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Пелипасов Олег Владимирович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.11.07 – Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы.

Багрянский Петр Андреевич, доктор физико-математических наук наук, Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (ИЯФ СО РАН), заместитель директора,

Почтовый адрес места работы: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева 1, email: p.a.bagryansky@inp.nsk.su,
рабочий телефон: +7 (383) 329-47-72

Багрянский П.А.
09.12.2020 г.

Подпись зам. директора ИЯФ СО РАН Багрянского П.А. заверяю,
ученый секретарь ИЯФ СО РАН, к.ф.-м.н.

Аракчеев А.С.