

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Дьяченко Артёма Александровича

«Разработка масс-спектрометра для изотопного анализа лития на базе технологии «МС-платформа» с источником ионов ЭРИАД», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.2 - "Приборы и методы экспериментальной физики"

В настоящее время соединения лития нашли массовое применение в атомной промышленности как добавка к теплоносителю первого контура водо-водяных реакторов, обеспечивающая стабильность работы этого типа реакторов. Однако литий имеет два изотопа,  ${}^6\text{Li}$  и  ${}^7\text{Li}$ , причем  ${}^6\text{Li}$  является сильным поглотителем нейтронов. Присутствие сильного поглотителя нейтронов в рабочей зоне реактора снижает эффективность работы водо-водяных реакторов. Для предотвращения этого применяются соединения лития должны быть обогащены по изотопу  ${}^7\text{Li}$ . Процесс изотопного обогащения требует специализированных средств и методов высокоточного экспресс-контроля изотопного состава, основным методом такого контроля является масс-спектрометрия. В то же время, на данный момент не существует коммерческих приборов, специализированных для решения данной задачи. Учитывая сказанное, тема диссертации А.А. Дьяченко является актуальной и значимой.

Традиционный подход к изотопному анализу нелетучих соединений, а именно поверхностная термоионизация, предполагает предварительный ввод пробы в высокий вакуум, что делает этот метод медленным, а значит и малопригодным для оперативных измерений. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой во много лишена этих недостатков, но испытывает ряд затруднений при применении в изотопном анализе из-за наличия продуктов плазмохимических реакций и необходимости отделения их от целевых компонент в спектре. Предложенный соискателем новый подход, использующий мягкий метод ионизации – электрораспыление в сочетании с атомизацией получаемых ионов в источнике, во многом свободен от этих недостатков. Он обладает высоким потенциалом развития и в перспективе может быть использован для решения достаточно широкого круга задач. Это указывает на высокую научную значимость проведенных исследований.

Традиционно для измерения изотопного состава используются магнитные статические масс-анализаторы, хотя и делались попытки использовать для этой цели квадрупольные и времяпролетные приборы; последние особенно привлекательны тем, что позволяют одновременно записывать весь масс-спектр со всеми изотопными пиками данного элемента. Разработанный при участии автора магнитный масс-анализатор, «подвешенный под ускоряющее напряжение» с одновременной регистрацией всех изотопных пиков также представляет большой интерес с точки зрения

развития относительно простых масс-спектрометров, обладающих при этом высокими аналитическими характеристиками.

В качестве научной новизны работы можно отметить несколько моментов:

1. Впервые в масс-спектрометрическом изотопном анализе был использован метод ионизации ЭРИАД; в качестве анализируемого образца использовался литий. Применение метода ЭРИАД позволило резко повысить экспрессность выполнения анализов без потери точности в сравнении с общепринятым методом поверхностной термоионизации, и значительно уменьшить их стоимость.
2. Впервые разработан изотопный масс-спектрометр, построенный по технологии «МС-платформа», когда все значимые элементы ионно-оптической схемы, масс-анализатор, источник и приемник ионов, размещены на единой платформе в единой вакуумной камере.
3. Впервые в изотопном анализе использован масс-анализатор «подвешенный» под ускоряющее напряжение, что стало возможным благодаря применению технологии «МС-платформа». Это существенно повысило стабильность и надежность работы прибора по сравнению с традиционной схемой питания масс-анализатора.
4. Впервые в изотопном анализе лития использована двухколлекторная система для одновременного измерения ионных токов изотопов лития, что резко повышает точность измерения.

Показана возможность использования разработанного масс-спектрометра для измерения концентрации бериллия в жидких пробах с использованием лития в качестве внутреннего стандарта, позволившая измерять ее в динамическом диапазоне от  $10^{-4}$  до  $10^{-7}$  М.

Практическая значимость заключается в том, что был разработан, изготовлен и оттестирован специализированный масс-спектрометр МИ-20 в двух модификациях, обеспечивающий измерение изотопного отношения солей лития с точностью  $\sim 0.1\%$ , причем литий может быть в химической форме электролита или быть захваченным краун эфирами, что важно при технологическом контроле процесса обогащения. Применение метода ЭРИАД для ионизации позволяет проводить анализ в очень сжатые сроки – в течение 15-20 минут, по сравнению с такими методами, как поверхностная ионизация. Создан прибор с чисто магнитным масс-анализатором. Такая конструкция позволила упростить и удешевить его создание по сравнению с масс-анализатором с двойной фокусировкой.

Показано, что данный масс-спектрометр может быть использован для определения концентраций бериллия в технологических растворах с применением лития в качестве внутреннего стандарта.

Как и любая диссертация, рецензируемая работа не свободна от недостатков. Приведу основные:

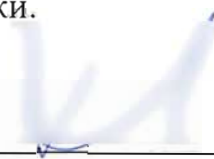
1. Очень «беден» литературный обзор. В некоторых параграфах обзора присутствует всего одна ссылка. Это существенно затрудняет сравнение полученных автором результатов с имеющимся уровнем.
2. Стр.35 На рис.2.3.1 приведен участок масс-спектра с рядом элементов. Отсутствуют какая-либо информация о происхождении этого спектра. Если спектр опубликован, то нужно привести соответствующую ссылку, если же он получен автором диссертации, но необходимо представить описание соответствующего эксперимента.
3. Автором заявлено, что первоначальный вариант ионно-оптической схемы представлял собой масс-спектрометр с двойной фокусировкой в геометрии типа Маттауха-Герцога и п.3.3 посвящен описанию этого варианта. Но, в дальнейшем, автор от него отказывается, не приводя никаких экспериментальных данных. Описанная, но не использованная автором схема повисает в воздухе – в диссертации она не нужна.
4. На стр. 83 автором заявлено, что точность определения отношения изотопов лития составляет 0.03% при времени единичного измерения 1000 сек. Но как видно из рис.4.1.2, локальный разброс полученных, даже с учетом дрейфа, отношений интенсивностей изотопов лития скорее близок к 0.2%, чем к 0.1%. А наличие немоного дрейфа еще больше увеличивает эту ошибку, поскольку в реальном анализе кусочно-линейная интерполяция невозможна – экспериментатор не знает когда дрейф изменит свое направление. Поэтому представленная в диссертации точность 0.03% вызывает большие сомнения. С моей точки зрения реальная точность изотопного анализа Li находится в диапазоне 0.1 – 0.2 %.
5. Автором показано, что с помощью ЭРИАД, кроме детектирования изотопов лития, возможно определение Be. Однако в работе отсутствуют соответствующие аналитические параметры, в частности, предел обнаружения Be в растворе, да и не ясно чем он определяется. Но если для Li концентрационный предел обнаружения не очень и важен, поскольку, при измерении изотопных соотношений, концентрацию Li в растворе можно менять в широких пределах, то для Be – предел обнаружения – главный аналитический параметр. В настоящее время существует множество методов определения Be, как масс-спектральных так и спектральных с пределами обнаружения  $\ll$  ppb. Судя по представленным экспериментальным данным, предел обнаружения, полученный автором значительно выше. В любом случае необходимо сравнивать полученные результаты с имеющимся уровнем. В связи с этим не ясен смысл включения Be в диссертационную работу тем более, что Be присутствует в масс-спектре, полученном, по-видимому, другими авторами с помощью ЭРИАД (рис.2.3.2).

Эти замечания несколько смазывают впечатление от диссертационной работы Артёма Александровича, однако не меняют ее общую положительную оценку. С учетом полученных результатов и объема проведенных исследований, диссертация оценивается как весомый научный и технический труд, способный оказать вклад в развитие масс-спектрометрии.

Тема диссертации и характер выполненных работ и исследований полностью соответствует специальности 1.3.2. – Приборы и методы экспериментальной физики.

Результаты проделанной работы достаточно полно изложены как в публикациях в рецензируемых журналах, так и в докладах. Автореферат отражает основные положения и выводы диссертационной работы.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что диссертация Дьяченко Артема Александровича является завершенной научно-исследовательской работой, соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук согласно пунктам 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013, ред. 11.09.2021. Автор диссертации Дьяченко Артем Александрович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.2. – Приборы и методы экспериментальной физики.

Официальный оппонент 11.01.2023  Ганеев Александр  
Доктор физико-математических наук Ахатович  
(специальность: 02.00.02, аналитическая химия), профессор,  
Руководитель группы спектрометрии ООО «Люмэкс»,  
Ведущий научный сотрудник  
института химии Санкт-Петербургского  
государственного университета

ООО «Люмэкс», ул. Обручевых, 1, литера Б, Санкт-Петербург, 195220 +

Телефон/факс: +7-921-9070801

Электронная почта: a.ganeev@spbu.ru

*Гаринь А.А. Ганеев*  
*Заверяю!*  
*Директор*  
*ООО «Люмэкс»*

