

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
24.1.029.01 (Д002.034.01) НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ АНАЛИТИЧЕСКОГО
ПРИБОРОСТРОЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИАП РАН),
Г. САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «30» января 2023 г. № 2

о присуждении Дьяченко Артему Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Разработка масс-спектрометра для изотопного анализа лития на базе технологии «МС-платформа» с источником ионов ЭРИАД» по специальности 1.3.2 (01.04.01) – Приборы и методы экспериментальной физики принята к защите 11.11.2022 г., протокол № 16, диссертационным советом 24.1.029.01 (Д002.034.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (ИАП РАН), 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д.31-33, лит. А, приказ 714/нк от 02.11.2012 г.

Соискатель: Дьяченко Артем Александрович, 1994 года рождения, окончил в 2018 году магистратуру ФГАОУВО СПбПУ Петра Великого по направлению подготовки 16.04.01 «Техническая физика» на кафедре Физическая электроника, в 2022 г. окончил очную аспирантуру Института аналитического приборостроения по направлению 01.04.01 «Приборы и методы экспериментальной физики» по профилю 1.3.2 «Приборы и методы экспериментальной физики». В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории Экологической масс-спектрометрии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт аналитического приборостроения Российской академии наук».

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт аналитического приборостроения Российской академии наук», г. Санкт-Петербург.

Научный руководитель: Галль Николай Ростиславович, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института аналитического приборостроения РАН.

Официальные оппоненты:

1) Ганеев Александр Ахатович, доктор физико-математических наук, профессор, руководитель группы спектрометрии ООО "Люмэкс", ведущий научный сотрудник института химии Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ), представил на диссертацию и автореферат **положительный отзыв**, в котором содержатся следующие замечания:

1. «Бедность» литературного обзора, существенно затрудняющая сравнение полученных автором результатов с имеющимся уровнем.
2. Отмечено, что на 35 странице на рисунке 2.3.1 приведен участок масс-спектра с рядом элементов, однако отсутствует информация о его происхождении, если он был получен автором, также отсутствует ссылка, если спектр был опубликован.
3. Автором было заявлено, что первоначальный вариант ионно-оптической схемы представляет собой масс-спектрометр с двойной фокусировкой в геометрии типа Маттауха-Герцога и п.3.3 посвящен описанию этого варианта. Однако 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% кажется сомнительной. С точки зрения оппонента реальная точность изотопного анализа Li находится в диапазоне 0.1-0.2%.
5. В диссертации показано, что с помощью ЭРИАД, кроме детектирования изотопов лития, возможно определение бериллия. Однако в работе отсутствуют соответствующие аналитические параметры, в частности, предел обнаружения бериллия в растворе. Оппонентом отмечено, что в настоящее время существует множество методов определения бериллия, как масс-спектральных, так и спектральных, с пределом обнаружения много меньше 1 ppb. Из представленных в диссертации данных следует, что предел обнаружения, полученный соискателем, выше. В тексте работы нет сравнения полученных результатов с имеющимся уровнем, что делает неясным смысл включения бериллия в диссертационную работу, особенно при том, что он присутствует в спектре, полученном ранее и представленном в диссертации.

2) Якубович Ольга Валентиновна, кандидат геолого-минералогических наук по специальности геохимия и геохимические методы поиска полезных ископаемых,

доцент кафедры геохимии института наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета, представила на диссертацию и автореферат **положительный отзыв**, в котором содержатся следующие замечания:

1. Оппонент считает неясным, как остаточное давление в вакуумной камере масс-анализатора сказывается на величине фона системы регистрации, а также предусмотрен ли контроль вакуума в системе анализатора.
2. Также оппонент отмечает, что не указана чувствительность прибора. В частности, возможно ли определение изотопного состава лития в растворах, где его содержание на уровне единиц ppb.
3. На 83 странице автор диссертации пишет: “скорость смены пробы положительно сказывается на точности”. Какие представления стоят за этим утверждением?
4. В научной новизне диссертации сказано “впервые в изотопном анализе лития использована двухколлекторная система ...”. Но это утверждение не совсем верно. В геологии для изотопного анализа лития уже давно используются мультиколлекторные масс-спектрометры типа Neptune (MC-ICP-MS).
5. В первой и второй главах рассматриваются разные методы ионизации вещества, но не рассматривается метод SIMS, который в настоящий момент используется для высокоточного изотопного анализа лития.

Ведущая организация Федеральное государственное унитарное предприятие Экспериментальный завод научного приборостроения со специальным конструкторским бюро Российской академии наук **в своем положительном заключении**, утвержденном генеральным директором ФГУП ЭЗАН, доктором технических наук, Бородиным А.В., подписанном Кузьминым Денисом Николаевичем, кандидатом технических наук, заместителем генерального директора, главным инженером ФГУП ЭЗАН, указала, что диссертация Дьяченко А.А. соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а соискатель заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.2 (01.04.01), и отметила следующие замечания:

1. После формулы 1.2.1.1 дается расшифровка обозначений, однако в ней отсутствуют сами символы, присутствующие в формуле.
2. В разделе 2.4.2 диссертации подробно изложена ионно-оптическая теория, однако в третьей главе теоретической оценки описанных масс-анализаторов не приведено.
3. Насколько надежным является использованное уплотнение вакуумной камеры описанного масс-спектрометра? Каков предельный вакуум, рабочий вакуум?
4. Насколько долговечными и надежными являются системы регистрации, в основе которых лежат ВЭУ-7 или дублет МКП?
5. Подписи к некоторым изображениям не видны.

Соискатель имеет **13** публикаций, из них по теме диссертации **11**, в том числе **6 (шесть)** опубликованных работ в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК РФ и Международные библиометрические базы SCOPUS и/или Web of Science, из которых **4 (четыре)** по теме диссертации, а также **7 (семь)** публикаций в материалах всероссийских и международных научных конференций.

К наиболее значительным работам, отражающим основное содержание диссертации, относятся:

1. **А.А. Дьяченко**, Н.М. Блашенков, Н.С. Самсонова, Л.Н. Галль, А.А. Семенов, А.В. Лизунов, Н.Р. Галль, «Масс-спектрометрическое наблюдение иона C^+ при электрораспылении с атомизацией в источнике», Письма в Журнал технической физики, 2019, №18, С.45-52, DOI: 10.21883/PJTF.2019.18.48240.17899

(Переводная версия: **A.A. D'yachenko**, N.M. Blashenkov, N.S. Samsonova, L.N. Gall, A.A. Semenov, A.V. Lizunov, N.R. Gall, «Mass-Spectrometric Observation of C^+ Ions during Electrospray with In-Source Atomization», Technical Physics Letters, 2019, Vol. 45, №. 9, pp. 955–957. DOI: 10.1134/S1063785019090220)

2. Н.С. Самсонова, Н.М. Блашенков, **А.А. Дьяченко**, А.А. Семёнов, А.В. Лизунов, Н.Р. Галль, «Газодинамический интерфейс типа “сэндвич” для измерения элементного состава пробы методом ЭРИАД (электроспрей с атомизацией в источнике)», Приборы и техника эксперимента, 2019, №5, С.65-70. DOI: 10.1134/S0032816219050252.

3. **А.А. Дьяченко**, Н.М. Блашенков, Н.С. Самсонова, Л.Н. Галль, А.А. Семенов, А.В. Лизунов, Н.Р. Галль, О.А. Беляева, «Особенности регистрации аналитического сигнала бериллия методом масс-спектрометрии ЭРИАД при различных способах пробоподготовки», Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2020; Т.86, №7, С.7-11. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-7-7-11

(Переводная версия: **A. A. Dyachenko**, N. M. Blashenkov, N. S. Samsonova, L. N. Gall, A. A. Semenov, A. V. Lizunov, N. R. Gall, and O. A. Belyaeva, «Beryllium Analytical Signal using ERIAD Mass-Spectrometry for Various Sample Preparation Methods», Inorganic Materials, 2021, Vol. 57, No. 14, pp. 27–30, DOI: 10.1134/S0020168521140041)

4. **А.А. Дьяченко**, Н.М. Блашенков, А.С. Бердников, Л.Н. Галль, Н.С. Самсонова, А.А. Семенов, Н.Р. Галль, Специализированный масс-спектрометр для определения изотопного состава лития методом ЭРИАД (электрораспыление с атомизацией в источнике ионов). Письма в ЖТФ, 2022, Т. 48, №13, С.3-6. DOI: 10.21883/PJTF.2022.13.52734.18919

На автореферат диссертации поступили следующие отзывы:

1. От Кулешовой Татьяны Эдуардовны, кандидата физико-математических наук, научного сотрудника Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Агрофизический научно-исследовательский институт».

Замечания и вопросы:

- Какое время необходимо для промывки распылительной системы до полного исчезновения следов лития в масс-спектре (пункты 3 и 5 методики на стр. 9)? Хотелось бы увидеть более четкое сравнение экспрессности с существующими методами анализа, сколько времени занимает детектирование с применением поверхностной ионизации или электронного удара?
- Чем отличаются пробы краун-эфиров N1 и N2 (стр.9)? Почему для N1 наблюдается обеднение изотопом ^7Li , а N2 не отличается от стандарта?
- Есть некоторая путаница с последовательностью нумерации рисунков – на стр. 11 масс-спектр смеси хлоридов лития и бериллия, видимо, представлен на рис. 8, а не рис. 7. В связи с чем наблюдается значительная разница в виде масс-спектров для смеси хлоридов (рис. 8) и нитратов (рис. 9а) лития и бериллия?
- Не приводится расшифровка сокращений (ЭРИАД, МКП, ВЭУ), присутствуют орфографические ошибки, на стр. 5 более понятно применение термина «метод электронной ионизации» вместо «электронный метод ионизации» в некоторых местах отсутствуют точки и окончания фраз (например, стр. 5 строка 17-18, стр. 10 строка 3).

2. От Рутькова Евгения Викторовича, доктора физико-математических наук, ведущего научного сотрудника Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

Замечания:

- Неправильно проставлено обозначение рисунка 3б. По всей видимости, вместо этого должно быть указано 2б.
- Неясно, в чем разница между спектрами на рисунках 8 и 9а. Почему формы пиков на них отличаются? Получены ли они при работе с одинаковыми растворами?

3. От Лапушкина Михаила Николаевича, кандидата физико-математических наук, старшего научного сотрудника Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

Замечание:

- Выбор ломаной кривой в качестве аппроксимационной функции вызывает некоторые сомнения. Возможно, следует более подробно изучить влияние дрейфа прибора на измерения стандарта и образца.

4. От Сыроева Алексея Александровича, доктора физико-математических наук, профессора Отделения нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике офиса образовательных программ Федерального государственного автономного образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»».

Замечание:

- Как замечание автор отзыва отметил встречающиеся в тексте автореферата жаргонные и неустоявшиеся выражения, которых следует избегать.

5. От Соловьева Константина Вячеславовича, кандидата физико-математических наук, доцента федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Замечания:

- В автореферате отсутствуют сравнительные значения разрешающей способности рассматриваемых систем МИ20 LowMass и МИ20 LowMass-M, но говорится о существенно меньшем значении указанной характеристики у второго из них. Выбор прибора LowMass-M в качестве приоритетного справедливо обусловлен простотой его конструкции. В то же время сравнение масс-габаритных характеристик (в том числе длины ионно-оптического тракта) обоих устройств имело бы смысл проводить для конструкций, обладающих примерно равной разрешающей способностью, соответствующей требованиям решаемой задачи.
- На стр. 12 указано на неприменимость сульфата бериллия в масс-спектрометрии ЭРИАД и прогнозируются те же проблемы относительно сульфата алюминия. Непонятно, что помешало автору провести соответствующую экспериментальную проверку, выявив полезную закономерность.
- В автореферате имеется некоторое количество опечаток, в том числе досадный сбой в нумерации рисунков.

6. От Попова Игоря Алексеевича, кандидата физико-математических наук, доцента, доцента департамента молекулярной и биологической физики МФТИ, заведующего лабораторией молекулярной медицинской диагностики МФТИ.

Замечание:

В тексте автореферата содержится множество терминов, незнакомых не специалисту в данной профильной области, что осложняет восприятие работы

Все отзывы на автореферат диссертации положительные.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их большим опытом работы в областях физической электроники, масс-спектрометрии, разработке, конструированию масс-спектрометров и применению их для проведения исследований, что подтверждается публикациями, в которых рассматриваются вопросы, связанные с тематикой диссертационного исследования соискателя.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

впервые в масс-спектрометрическом изотопном анализе был **использован** метод ионизации ЭРИАД, что **позволило** резко повысить экспрессность выполнения анализов без потери точности в сравнении с общепринятым методом поверхностной термоионизации;

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;

впервые для повышения стабильности и надежности изотопного анализа **использован** масс-анализатор с измененной традиционной схемой питания, а именно, «подвешенный» под ускоряющее напряжение, что стало возможным благодаря применению технологии «МС-платформа»;

разработана методика проведения измерения изотопного состава лития на данном приборе, позволяющая проводить анализ в течение 20 минут, в качестве анализируемого образца использовался хлорид лития и краун-эфир, обладающие изотопно-избирательной сорбцией к нему; погрешность определения изотопного отношения составила порядка 0.1%.

установлено, что относительные эффективности регистрации ионов лития и бериллия при использовании метода ионизации ЭРИАД близки и отличаются на величину около 15%.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что применительно к проблематике диссертации эффективно, с получением обладающих новизной результатов:

на примере лития **показано**, что применение метода ионизации ЭРИАД позволяет эффективно извлекать ионы химических элементов из раствора, как в случае анализа неорганических солей, так и сложных соединений, в частности, краун-эфиров.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Разработан, изготовлен и оттестирован специализированный масс-

спектрометр МИ-20 в двух модификациях, обеспечивающий измерение изотопного отношения солей лития с точностью, востребованной атомной промышленностью (~0.1%), причем литий может быть представлен в растворе, как в форме электролита, так и быть захваченным краун-эфирами, что важно при технологическом контроле процесса обогащения.

Применение метода ЭРИАД для ионизации лития позволяет проводить анализ в очень сжатые сроки – в течение 15-20 минут, по сравнению с такими методами, как поверхностная ионизация, требующая для проведения анализа нескольких часов.

Создан упрощенный вариант прибора с магнитным масс-анализатором, что позволило повысить надежность измерений за счет снижения требований к юстировке прибора по сравнению с масс-анализатором с двойной фокусировкой.

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

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что научные положения, выводы и результаты, содержащиеся в диссертационной работе, подтверждаются использованием общеизвестных, апробированных и обоснованных методов проведения ионно-оптических расчетов (в том числе расчетов методом Монте-Карло); использованием корректных методик изотопного анализа и общепринятых методов статистической обработки результатов, воспроизводимостью получаемых экспериментальных данных для серии образцов. Результаты эксперимента согласуются с данными, полученными другими научными группами исследователей, где возможно сравнение.

Основные результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Третьей международной конференции со школой молодых ученых «Физика — наукам о жизни», Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2019; IX съезде Всероссийского масс-спектрометрического общества, Москва, 14-18 октября 2019 года; Всероссийском симпозиуме с международным участием «Физика и химия процессов и материалов: от идей к современной технике и технологии», Санкт-Петербург, 26–28 апреля 2021 г.; IV Съезде аналитиков России, Москва, 26-30 сентября 2022 года; III Иbero-Американской конференции по масс-спектрометрии, Рио де Жанейро, 10-15 декабря 2022 года. На X съезде Всероссийского масс-спектрометрического общества в 2021 году описанный в диссертационной работе прибор по результатам открытого конкурсного отбора был отмечен премией Александра Макарова за лучшую разработку молодого ученого в области масс-спектрометрии.

Личный вклад соискателя заключается в следующем:

проведение ионно-оптических расчетов масс-анализаторов, моделирование движения заряженных частиц в источнике ионов;

разработка и проектирование основных элементов ионно-оптической системы специализированного изотопного масс-спектрометра, включая источник ионов, масс-анализатор, вакуумную систему и приемник ионов;

написание и отладке программного обеспечения для управления работой прибора, а также его юстировка и настройка;

разработка и испытание экспериментальной методики проведения измерения изотопного состава лития в виде солей неорганических кислот, а также захваченного краун-эфирами, разработка методов статистической обработки данных для компенсации эффектов дрейфа, а также апробация методики определения концентрации бериллия в растворах с применением лития в качестве внутреннего стандарта;

верификация и объяснение причин обнаружения ионов атомарного углерода в масс-спектре;

участие в написании и подготовке к публикации статей по теме диссертационного исследования.

На заседании 30 января 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Дьяченко Артему Александровичу ученую степень кандидата технических наук.

Для проведения тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 18 докторов наук, участвовавших в заседании, из 21 человека входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета
д.т.н., профессор

В.Е. Курочкин

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.ф.-м.н.

А.Л. Буляница

Дата оформления заключения
30 января 2023 г.

М.П.

