

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ИАиЭ СО РАН,

чл.-корр. РАН

Бабин Сергей Алексеевич

«31 марта» 2020 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук (ИАиЭ СО РАН)

Диссертация «Исследование и разработка источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов» выполнена в лаборатории 05 «Оптических информационных систем» ИАиЭ СО РАН.

В 2012 году Пелипасов О.В. окончил Физико-технический факультет Новосибирского государственного технического университета (НГТУ) по направлению «Физика». В 2015 году окончил аспирантуру НГТУ по специальности 05.11.07 – «Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы». Начиная с 2010, является сотрудником тематической группы 05-1.

Научный руководитель – доктор технических наук Лабусов Владимир Александрович, заведующий лабораторией 05 «Оптических информационных систем» ИАиЭ СО РАН.

Диссертация «Исследование и разработка источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов» была рассмотрена на межлабораторном объединённом семинаре учебно-научного центра «Квантовая Оптика» и «Информационные технологии и системы» 27 февраля 2020 года.

На семинаре присутствовали:

Шалагин Анатолий Михайлович, академик РАН, ИАиЭ СО РАН
Бабин Сергей Алексеевич, чл.-корр. РАН, ИАиЭ СО РАН
Каблуков Сергей Иванович, проф. РАН, ИАиЭ СО РАН
Лабусов Владимир Александрович, д.т.н., ИАиЭ СО РАН
Шапиро Давид Абрамович, д.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН
Ерофеев Василий Иванович, к.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН
Зарубин Игорь Александрович, к.т.н., ИАиЭ СО РАН
Пен Евгений Федорович, к.т.н., ИАиЭ СО РАН
Белай Олег Владимирович, к.т.н., ИАиЭ СО РАН
Семенов Захар Владимирович, к.т.н., ИАиЭ СО РАН
Лобач Иван Александрович, к.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН
Перминов Сергей Вадимович, к.ф.-м.н., ИФП СО РАН
Заякина Светлана Сергеевна, д.т.н., ИГМ СО РАН
Шавекин Алексей Сергеевич, м.н.с., ИГМ СО РАН

Полякова Евгения Валерьевна, к.х.н., ИНХ СО РАН
Гаранин Виктор Геннадьевич, к.х.н., ООО «ВМК-Оптоэлектроника»
Путьмаков Анатолий Николаевич, вед. инженер, ИАиЭ СО РАН
Литвинцев Валентин Игнатьевич, вед. инженер, ИАиЭ СО РАН
Борисов Антон Валерьевич, инженер, ИАиЭ СО РАН
Бурумов Иван Дмитриевич, ИАиЭ СО РАН

и другие сотрудники ИАиЭ СО РАН, всего 26 человек, в том числе 6 соавторов.

В обсуждении работы приняли участие академик РАН Шалагин А.М., чл.-корр. РАН Бабин С.А., проф. РАН Каблуков С.И., д.ф.-м.н. Шапиро Д.А., к.ф.-м.н. Ерофеев В.И., д.т.н. Заякина С.Б., к.х.н. Полякова Е.В. и другие. Вопросы касались физики процесса возбуждения микроволновой азотной плазмы и ее отличие от аргоновой плазмы, полученной температуры плазмы и методов её измерения, погрешностей измерения концентраций элементов Периодической системы Менделеева, сравнения полученных результатов с мировыми достижениям. Высказанные замечания касались используемой терминологии, а также несколько затянутого введения.

По результатам рассмотрения диссертации «Исследование и разработка источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов» принято следующее заключение:

Актуальность

В настоящее время атомно-эмиссионная спектрометрия является одним из наиболее информативных и оперативных многоэлементных методов анализа веществ и материалов. Этот метод широко используется при контроле технологических процессов и готовой продукции в металлургии, машиностроении, геологии, экологии, медицине, атомной промышленности и других областях.

Появление доступных оптических спектрометров с аргоновой индуктивно-связанной плазмой привело к широкому внедрению этих приборов в аналитические лаборатории по всему миру. Современные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой позволяют одновременно определять до 70 элементов в одной пробе за время <1 минуты. Метод обеспечивает линейный диапазон определяемых концентраций до 4-7 порядков и позволяет анализировать высокоминерализованные до 20-30 % пробы. К недостаткам таких спектрометров можно отнести их высокую стоимость (от 100 тыс. \$) и высокие эксплуатационные расходы, связанные, в основном, с затратами на покупку аргона особой частоты, 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.

В представленной работе для решения практических задач, связанных с проведением анализа растворов в удаленных лабораториях, а также снижения эксплуатационных затрат существующих лабораторий, была предпринята попытка разработки альтернативного источника возбуждения спектров, для работы которого используется не дорогостоящий высокочистый аргон из баллонов, а азот, получаемый современными генераторами азота из воздуха на месте проведения анализа. Таким источником является микроволновая азотная плазма (2450 МГц – разрешенная частота) тороидальной формы, размером близким к индуктивно-связанной плазме, в которой обеспечивается полнота протекания процессов испарения, возбуждения и ионизации пробы.

Основная цель диссертационного исследования Пелипасова О.В. сформулирована как исследование и разработка источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы атмосферного давления и создание на его основе спектрометра для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- Провести обзор известных методов возбуждения микроволновой плазмы с использованием электрической, магнитной составляющей поля и комбинированного (электрического и магнитного) поля частотой 2450 МГц исходя из необходимости получения такой конфигурации микроволновой плазмы, при которой обеспечивается наиболее полное (в классе источников возбуждения спектров с микроволновой плазмой) протекание процессов испарения, возбуждения и ионизации вводимой пробы. Выбрать конфигурацию поля СВЧ волны, а также тип плазмообразующего газа для формирования такой плазмы.
- Провести компьютерное моделирование формы и размера СВЧ резонатора с целью получения в нем азотной микроволновой плазмы тороидальной формы. Создать на основе полученных результатов СВЧ резонатор и источник возбуждения спектров растворов.
- Построить экспериментальный образец спектрометра на базе оптического спектрального прибора «Гранд» с целью изучения характеристик созданного источника возбуждения спектров на основе микроволновой азотной плазмы, а также для решения задач атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов.
- Исследовать влияние параметров созданного источника возбуждения спектров (электрической мощности; расхода охлаждающего, промежуточного газов и газа распылителя; скорости подачи пробы) на интенсивность спектральных линий пробы и фона плазмы. Определить оптимальные значения этих параметров, обеспечивающих снижение пределов обнаружения, расширение диапазона линейности градуировочного графика, снижение влияния матричного состава пробы. Измерить температуру и электронную концентрацию плазмы при оптимальных значениях.
- Определить аналитические характеристики (пределы обнаружения, диапазон линейности градуировочного графика, степень влияния матричного состава пробы) экспериментального образца спектрометра и сравнить их с характеристиками зарубежных спектрометров с микроволновой плазмой Agilent MP-AES.
- Исследовать эффективность применения экспериментального образца спектрометра при решении задач атомно-эмиссионного анализа растворов: определение содержания элементов Периодической системы Менделеева в воде; определение сурьмы и мышьяка в водных растворах с использованием метода генерации гидридов; определение примесей редкоземельных элементов в растворе урана после его экстракции.

Личное участие соискателя

В ходе выполнения работ Пелипасовым О.В. поставлена задача анализа теоретических и экспериментальных данных об источниках возбуждения спектров с микроволновой плазмой, применяемых в атомно-эмиссионном анализе растворов с точки зрения такой формы и размера плазмы, в которой обеспечивается наиболее полное (в классе источников возбуждения спектров с микроволновой плазмой) протекание процессов испарения, возбуждения и ионизации вводимой пробы. Для решения данной задачи сделан выбор и обоснование волны типа H_{011} для возбуждения микроволновой плазмы тороидальной формы, а также поставлена задача моделирования СВЧ резонатора, в котором возможно создать такую плазму. Разработана конструкция СВЧ резонатора и исследованы его параметры. Определены аналитические характеристики (пределы обнаружения, диапазон линейности градуировочного графика, степень влияния матричного состава пробы) экспериментального образца спектрометра.

При непосредственном участии автора на основе разработанного источника возбуждения спектров с азотной микроволновой плазмой и спектрального прибора «Гранд» создан и испытан экспериментальный образец спектрометра «Гранд-СВЧ».

При выполнении диссертационной работы Пелипасов О.В. проявил себя квалифицированным научным сотрудником, способным самостоятельно решать задачи и проводить исследования на высоком научном уровне.

Новизна

В диссертации получены следующие основные научные результаты:

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), возбуждаемая 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 большой на порядок величины динамический диапазон определения элементов при использовании одной спектральной линии (5 порядков) в классе спектрометров с азотной микроволновой плазмой за счёт обеспечения полноты протекания процессов испарения, возбуждения и ионизации пробы благодаря увеличенному 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.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов работы обеспечена применением приборов, внесенных в Государственный реестр средств измерений РФ, и государственных стандартных образцов растворов элементов, а также сопоставимыми результатами математического моделирования с экспериментальными данными.

Результаты диссертации подтверждены положительным опытом применения созданного экспериментального образца спектрометра с микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» в Сибирском химическом комбинате (г. Северск) и предприятии «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск).

Практическая значимость

Результаты диссертации имеют практическую значимость. Физико-технические решения, разработанные при создании источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы, включая методы формирования тороидальной азотной плазмы атмосферного давления, определения её параметров и их оптимизации, а также одновременного определения элементов в диапазоне 5-7 порядков концентрации, составляют новый арсенал технических и измерительных средств для инженерных применений в области экспериментальной оптической спектроскопии.

На основе созданного источника возбуждения спектров с азотной микроволновой плазмой и спектрального прибора «Гранд» (рабочий спектральный диапазон – 190-780 нм, спектральное разрешение 10 пм в области 190-350 нм и 30 пм в области 350-780 нм) разработан экспериментальный образец оптического спектрометра с микроволновой плазмой для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов «Гранд-СВЧ». Аналитические характеристики спектрометра: 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 спектрометров с микроволновой плазмой Agilent MP-AES (4 порядка); максимальная минерализация пробы составляет 10 % мас. (против 1 % 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 является средством измерения концентраций определяемых элементов в растворах, т.к. он относится к комплексам атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС, зарегистрированным в Государственном реестре средств измерений РФ.

Соответствие специальности

Диссертационная работа соответствует специальности 05.11.07 «Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы», так как тематика и методы исследования соответствуют паспорту специальности в части технических наук.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Результаты работ по теме диссертации были доложены на следующих конференциях и семинарах:

«Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (Новосибирск, 2013-2018 г.г.); IX Международной конференции «International Conference on Plasma Assisted Technologies (ICPAT)» (Санкт-Петербург, 2014 г.); конференции по фотонике и оптическим технологиям (Новосибирск, 2014 г.); VII Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии (Плётс, 2014 г.); X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды (Углич, 2016 г.); Интерэкспо ГЕО-Сибирь (Новосибирск, 2018 и 2019 г.г.); XI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды (Пермь, 2019 г.); III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2019 г.).

Результаты диссертационной работы достаточно подробно отражены в 7 опубликованных печатных работах в рецензируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК РФ, и 1 патенте РФ. Количество опубликованных печатных работ в журналах, соответствующих специальности 05.11.07 «Оптические и оптико-электронные

приборы и комплексы», в полном объеме удовлетворяет требованиям ВАК РФ на соискание ученой степени кандидата наук:

1. Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Семёнов З.В. Идентификация молекулярных полос в атомно-эмиссионных спектрах, зарегистрированных анализаторами МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. Т. 78, № 1-II. – С. 44-49.
2. Путьмаков А.Н., Пелипасов О.В., Максимов А.Ю., Боровиков В.М., Чернов К.Н. Разработка источника СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. Т. 81, № 1-II. – С. 117-121.
3. Пелипасов О.В., Путьмаков А.Н., Чернов К.Н., Бурумов И.Д., Селюнин Д.О., Боровиков В.М. Спектрометр с источником микроволновой плазмы для одновременного многоэлементного атомно-эмиссионного анализа растворов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. Т. 83, № 1-II, – С. 108-114.
4. Пелипасов О.В., Путьмаков А.Н. Анализ моторных масел с использованием спектрометра «Экспресс» и источника микроволновой плазмы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. Т. 85, № 1-II, – С. 91-95
5. Пелипасов О.В., Лохтин Р.А., Лабусов В.А., Пелевина Н.Г. Аналитические возможности спектрометра «Гранд» при анализе растворов с использованием индуктивно-связанной плазмы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. Т. 85, № 1-II, – С. 82-85.
6. Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Чернов К.Н., Боровиков В.М., Бурумов И.Д., Селюнин Д.О., Гаранин В.Г., Зарубин И.А. Спектрометр с микроволновой плазмой «ГРАНД-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа // Аналитика и контроль. – 2019. Т. 23, № 1. – С. 24-34.
7. Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н. Атомно-эмиссионный спектрометр с азотной микроволновой плазмой «ГРАНД-СВЧ» // Аналитика. – 2020. Т. 10, № 2. – С. 140-146.
8. Пат. 2702854 Рос. Федерация. Способ определения содержания элементов и форм их присутствия в дисперсной пробе и её гранулометрического состава / Ващенко П.В., Гаранин В. Г., Дзюба А.А., Лабусов В.А., Пелипасов О.В. /№2019108939; заявл. 27.03.2019; опубл. 11.10.2019. Бюл. № 29.

Диссертация «Исследование и разработка источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов» Пелипасова Олега Владимировича рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.11.07 «Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы».

Председатель семинара
Академик РАН



Шалагин А.М.