

УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», доктор физико-математических наук, профессор

Булатов М.Ф.

« 2 » _____ 2015 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Дьякова Алексея Олеговича

«Расширение аналитических возможностей Зеemanовской ААС с ЭТА на новом принципе линеаризации динамического диапазона», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности

02.00.02 - «Аналитическая химия»

Несмотря на всё разнообразие аналитической химии диссертации по этой дисциплине можно условно разделить на три вида – посвященные аналитическому обеспечению исследуемого объекта (веществ и материалов) и сочетанию этих двух направлений. Автор данной работы выбрал первое направление – совершенствование метода атомно-абсорбционной спектрометрии, а конкретно Зеemanовской атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА).

Автор справедливо указывает на большие потенциальные возможности данного метода и отмечает в качестве одного из его ограничений малый линейный диапазон градуировочного графика. Это ограничение отражается на возможностях использования водных стандартов при калибровке, применения метода добавок и использование нелинейной градуировки. Кроме того, автор считает необходимым создание ускоренной процедуры оценки предела обнаружения метода.

Таким образом, цель диссертации А.О. Дьякова – увеличение правильности и производительности ААС-ЭТА за счет расширения линейного диапазона измерений и ускорение процедуры оценки предела обнаружения – следует признать актуальной.

Работа традиционно начинается с литературного обзора. Правда, тема обзора выбрана достаточно узкой – это градуировочные кривые в Зеemanовской атомно-абсорбционной спектроскопии. Обычно в таких обзорах рассматриваются кратко

другие характеристики метода анализа, возможные объекты исследования, но, в принципе, это дело вкуса. Другое дело – что количество рассмотренных в обзоре работ невелико – 57, и большинство из них опубликовано более 15 лет назад. В литературном обзоре детально рассмотрены физические основы Зеемановской ААС, факторы, влияющие на форму концентрационной кривой, вопросы немонохроматичности линий излучения и поглощения, самообращение аналитической линии, неоднородность распределения атомов в поглощающем слое, вопросы расширения динамического диапазона в ААС, использование альтернативных линий и ряд других вопросов. Обзор написан профессионально, четко, лаконично. Он охватывает все основные проблемы, которым посвящена диссертация, достаточно полно характеризует фундамент, на котором она строится. Правда, обычно обзор заканчивается постановкой задачи исследования – в данной диссертации этого не сделано. По-видимому, автор считает, что эта задача сформулирована в начале работы, что в значительной мере соответствует действительности.

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальной оценке влияния различных факторов на параметры Зеемановской концентрационной кривой. С целью оценки неоднородности распределения атомов в печи вдоль ее вертикальной оси были изготовлены графитовые диафрагмы для отверстий в контактах, через которые луч света от спектральной лампы проходит в атомизатор. Измерения проводились на резонансной длине волны серебра – 328,1 нм. Оценка неоднородности распределения атомов в поперечном сечении атомизатора сделана на основе сравнения характеристических масс для различных зон атомизатора. Установлено, что концентрации атомного пара в верхней и нижней зонах печи отличаются в 1,5 раза. Исследовано также влияние неоднородности излучения в лампах полного катода.

Особое внимание уделено соискателем исследованию в спектре источника излучения неабсорбируемой особенности одноэлементных и многоэлементных ламп полого катода, высокочастотной лампы, ламп с неоном и аргоном, источники сплошного спектра. Такое комплексное исследование источников излучения в атомной абсорбции выполнено, пожалуй, впервые. Показано, что основным фактором, влияющим на кривизну градуировочных зависимостей, является

наличие в спектре источника света неабсорбируемого излучения. Во всех случаях снижение доли неабсорбируемого излучения (уменьшение спектральной ширины щели, уменьшение силы тока, использование оптимального источника света) приводит к снижению степени кривизны градуировочного графика и увеличению уровня обращения. Автор делает обоснованный вывод, что предварительный выбор источника излучения и условий анализа позволяет снизить возможное негативное влияние неабсорбируемого излучения на достигнутые аналитические характеристики.

Главы 3 и 4 посвящены проблеме линеаризации градуировочных графиков в Зеемановской ААС с ЭТА. Автор описывает преимущества линейной калибровочной зависимости, рассматривает работы предшественников в этой области, указывает возможные теоретические и методические решения. Затем детально описан алгоритм линеаризации, предложенный ранее научным руководителем работы профессором Б.В. Львовым. На основании этой информации соискателем были проведены экспериментальные исследования. Показано, что использованный расчетный алгоритм обеспечивает удовлетворительную линеаризацию лишь в условиях, когда основной вклад в кривизну графиков вносит неабсорбируемая радиация от источника света, попадающая на детектор, а не самопоглощение аналитической линии. Показано также, что для элементов с несколькими близлежащими резонансными линиями (в частности, для Ni) этот прием не может быть использован. Такой подход, как отмечено в работе, в еще большей неэффективен для тех элементов, у которых кривизна калибровочных кривых связана с зависящими от массы химическими эффектами.

На основании изложенного соискатель решил усовершенствовать алгоритм расчета с тем, чтобы сделать его более универсальным и пригодным к условиям реального анализа. Алгоритм включает теоретическое обоснование, выбор калибровочного раствора и процедуру проведения измерений, включая ее экспериментальную оценку. В целом, эксперименты подтвердили возможность надежной линеаризации калибровочных кривых с помощью предложенного двухпараметрического описания концентрационной кривой. Оценка предложенного и разработанного алгоритма линеаризации завершается его

опробованием в условиях реального анализа, хотя реальным анализом этот эксперимент назвать трудно, т.к. здесь идет о приготовлении синтезированных растворов, а не о действительно реальном объекте анализа. В целом алгоритм показал надежную работу при минимальных затратах времени на калибровку. Данный алгоритм линеаризации оказался устойчивым к наличию неселективного поглощения и изменению формы импульса абсорбции.

Анализу реальных проб тканей животного происхождения посвящен раздел диссертации 4.7. По данному разделу можно сделать и основное замечание по диссертации в целом. С нашей точки зрения, в диссертации по техническим наукам нужно было уделить больше внимания ее прикладным аспектам – рассмотреть потенциальные объекты анализа, регламентируемые аналиты, метрологические требования и разработать хотя бы одну методику анализа, демонстрирующую достигнутые результаты. К сожалению, раздел 4.7 написан в излишне общем виде, он содержит только данные по определению меди. Но и эти данные, судя по приведенным публикациям, получены другими исследователями, а соискатель в число соавторов не входит. Можно надеяться, что в дальнейшей работе А.О. Дьяков уделит проблеме применения своих научных достижений необходимое внимание.

И, наконец, в главе 5 автором в результате теоретического и экспериментального исследования фотометрической погрешности измерения малых сигналов предложен и разработан простой метод, позволяющий с помощью полуэмпирического выражения упрощенно оценивать пределы обнаружения следовых содержаний аналитов.

Таким образом, автором диссертации проведена теоретическая и экспериментальная оценка влияния различных факторов на кривизну градуировочных графиков в Зеемановской ААС с ЭТА. Показано, что основным фактором, влияющим на степень кривизны градуировочных зависимостей, является наличие в спектре источника света неабсорбируемого излучения. Предложен алгоритм линеаризации калибровочных кривых во всей области изменения абсорбционного сигнала. Развита упрощенный способ оценки предела обнаружения применительно к атомно-абсорбционному анализу.

В диссертации дано новое решение актуальной задачи. Работа выполнена на высоком научно-экспериментальном уровне. Автореферат отражает содержание диссертации. Результаты работы рекомендуется использовать в аналитических лабораториях, применяющих метод Зеemanовской ААС с ЭТА. Работа соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор Алексей Олегович Дьяков заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Работа обсуждена и одобрена на заседании Научно-технического совета отделения Качества и аналитики АО «Гиредмет» "29" января 2015 г., протокол № 4.

Руководитель испытательного
аналитико-сертификационного
центра института «Гиредмет»,
доктор химических наук,
член-корр.РАН



Ю.А. Карпов

Учёный секретарь НТС Гиредмета по
качеству, кандидат технических наук



В.Б. Барановская

Адрес: 119017, г.Москва,
Б.Толмачевский пер., дом 5, стр. 1,
Тел. +7(495) 953-87-91,
E-mail: karpov@giredmet.ru