

В диссертационный совет Д 501.001.88 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» от Ганеева Александра Ахатовича

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Зайцева Сергея Михайловича на тему: «Анализ стале́й методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии с применением термодинамического моделирования спектров плазмы», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

О себе сообщаю следующие сведения:

1. Ганеев Александр Ахатович, гражданин РФ.
2. Доктор физико-математических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия, профессор кафедры сенсорики.
3. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики».
4. 190000, г. Санкт-Петербург, Гривцова пер., д. 14-16, лит. А; тел. +7 (812) 595-41-48
e-mail: ganeevaa@lumex.ru
<http://sens.ifmo.ru/>
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:

1. A.A.Ganeev, A.A.Ivanenko, N.B.Ivanenko, M.A.Kuzmenkov, E.M. Jakovleva, A.Skudra, M.N.Slyadnev. DIRECT AND RAPID ANALYSIS OF AMBIENT AIR AND EXHALED AIR IN ZEEMAN SPECTROMETER BY MEANS OF AEROSOLS ELECTROSTATIC PRECIPITATION INTO THE ATOMIZER FURNACE. // *J. Anal. and Bioanal. Chem.* V. 381, 2005, P.713-720.
2. А.А.Ганеев, С.А.Супрунович. Новые возможности газоразрядной атомизации для анализа растворов и воздуха. // *Вестник СПбГУ. Сер. 4*, 2005, вып.1, С. 127-129.
3. А.А. Ганеев, М.А. Кузьменков, С.В. Потапов, А.И. Дробышев, М.В.Воронов, Время-пролетная масс-спектрометрия с ионизацией пробы в импульсном разряде в полом катоде для анализа твердотельных проводящих образцов. // *Масс-спектрометрия*, 2005, Т.2, С. 2297-2304.
4. Ганеев А.А., Дробышев А.И., Кузьменков М.А., Потапов С.В., Воронов М.В. Анализ твердотельных образцов с ионизацией пробы в импульсном разряде в комбинированном полом катоде и времяпролетным детектированием ионов. // *Масс – спектрометрия*. 2006, Т.3, №3, С.185-192.
5. Ганеев А.А., Носова Е.Б., Иваненко Н.Б.,Иваненко А.А., Молодкина Е.В., Яковлева Е.М. Атомно-абсорбционное определение селена в крови, сыворотке крови и моче. // *Экологическая химия*. 2006. Т.15,вып.2, С..124-129.
6. Носова Е.Б., Иваненко Н.Б.,Иваненко А.А., Молодкина Е.В., Яковлева Е.М., Ганеев А.А. Прямое и оперативное определение Cd, Pb, Se в выдыхаемом воздухе. Корреляции между содержанием определяемых элементов в крови и выдыхаемом воздухе. // *Экологическая химия*, 2006,Т.15,вып.4,С.261-266.

7. А.А.Большаков, А.А.Ганеев, В.М.Немец. Перспективы аналитической атомной спектроскопии. // *Успехи химии*. 2006, Т.75, С. 322-338.
8. А.А. Ганеев, М.А. Кузьменков, В.А. Любимцев, С.В. Потапов, А.И. Дробышев, С.С. Потемин, М.В.Воронов. ИМПУЛЬСНЫЙ РАЗРЯД В ПОЛОМ КАТОДЕ С ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ИОНОВ ВО ВРЕМЯПРОЛЕТНОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИ АНАЛИЗЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ. // *ЖАХ*, 2007, Т.62. С.444-453.
9. А.А. Ганеев, А.Р. Губаль, С.В. Потапов, Р.В. Тюкальцев, А.Злоторович, Дискриминация газовых компонентов и кластеров во времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом, // *Масс-спектрометрия*, 2009, Т.6, С.67 -76.
10. А.А. Ганеев, А.Р. Губаль, С.В. Потапов, Р.В. Тюкальцев. Анализ кремния с помощью время-пролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом Люмас-30. // *Масс-спектрометрия*, 2009, Т.6, N 4. С.289 -294.
11. А.Р. Губаль, А.А. Ганеев, С.В. Потапов, Р.В. Тюкальцев, Безэталоный анализ во времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом. // *ЖАХ*, 2009, Т.64, С.715-723.
12. M.Voronov, A.Ganeev. Model of microsecond pulsed glow discharge in hollow cathode for the mass spectrometry // *Spectrochim Acta*. 2009. Vol. 64B. P. 416-426.
13. "Атомно-абсорбционный анализ", А.А.Ганеев, С.Е.Шолупов, А.А.Пупышев, С.Е.Погарев, А.А.Большаков, изд-во Лань, СПб, 2011, 303 с.
14. А.А.Ганеев, А. Р. Губаль, В.И. Мосичев и др. Определение азота в сталях с помощью времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом Люмас-30 // *Масс-спектрометрия*. 2011, Т.8, С. 39-44.
15. Н.Б.Иваненко, А.А.Ганеев, Н.Д.Соловьев, Л.Н.Москвин. Определение микроэлементов в биологических жидкостях // *ЖАХ*.2011, Т.66, С.900-915
16. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потапов С.В., Усков К.Н. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА В СУХИХ ОСТАТКАХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ // *Масс-спектрометрия*. 2012, Т.9, С.23-28.
17. А.А. Ганеев, А.Р. Губаль, К.Н. Усков, С.В. Потапов. Аналитическая масс-спектрометрия с тлеющим разрядом // *Известия академии наук*. 2012, N 4, С.748-762.
18. N.B.Ivanenko, N.D.Solovyev, A.A.Ivanenko, A.A.Ganeev Application of Zeeman Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with High-Frequency Modulation Polarization for the Direct Determination of Aluminum, Beryllium, Cadmium, Chromium, Mercury, Manganese, Nickel, Lead, and Thallium in Human Blood // *Arch Environ Contam Toxicol*. Статья опубликована online на сайте springerlink.com. Официальная дата online публикации 7 августа 2012. Для цитирования можно использовать цифровой идентификатор DOI 10.1007/s00244-012-9784-1.
19. Alexander Ganeev, Anna Gubal, Valentin Mosichev, Nikolay Pershin, Sergey Petrov, Sergey Potapov, and Kirill Uskov // *Lumas_30 Time_of_Flight Mass Spectrometer with Pulsed Glow Discharge for Direct Determination of Nitrogen in Steel. ISSN 1061_9348, Journal of Analytical Chemistry, 2011, Vol. 66, No. 14, pp. 1411-1416. © Pleiades Publishing, Ltd., 2011.Original Russian Text © Alexander Ganeev, Anna Gubal, Valentin Mosichev, Nikolay Pershin, Sergey Petrov, Sergey Potapov, Kirill Uskov, 2011, published in Zhurnal Mass_spektrometria, 2011, 8(1), pp. 39-44.*
20. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потапов С.В., Усков К.Н.ЭФФЕКТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ С ВЫСОКИМ ПОТЕНЦИАЛОМ ИОНИЗАЦИИ ПАКЕТОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ИМПУЛЬСНОМ ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ С ВРЕМЯПРОЛЕТНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ИОНОВ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОСЛОЙНОГО АНАЛИЗА ХЛОРА В СТАЛЯХ// *Масс-спектрометрия*. 2012. Т. 10, № 2. С. 165-173.
21. A. A. Ganeev, A. R. Gubal, S. V. Potapov, S. E. Pogarev, S. E. Sholupov, K. N. Uskov, and I. S. Ivanov. Elimination of Water Interference in Pulsed Glow Discharge Time-of-Flight Mass

Spectrometry *J. Anal. Chem.*, **68**, 1205 (2013)

22. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потапов С.В., Усков К.Н. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА В СУХИХ ОСТАТКАХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ // Масс-спектрометрия. 2012, Т.9, С.23-28.

23. A. A. Ganeev, A. R. Gubal, K. N. Uskov, and S. V. Potapov Analytical glow discharge mass spectrometry. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, Vol. 61, No. 4, pp. 752—767, April, 2012.

24. N.B.Ivanenko, N.D.Solovyev, A.A.Ivanenko, A.A.Ganeev Application of Zeeman Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with High-Frequency Modulation Polarization for the Direct Determination of Aluminum, Beryllium, Cadmium, Chromium, Mercury, Manganese, Nickel, Lead, and Thallium in Human Blood // *Arch Environ Contam Toxicol*. Статья опубликована online на сайте springerlink.com. Официальная дата online публикации 7 августа 2012. Для цитирования можно использовать цифровой идентификатор DOI 10.1007/s00244-012-9784-1.

25. Иваненко Н.Б., Иваненко А.А., Соловьев Н.Д., Наволоцкий Д.В., Павлова О.В., Ганеев А.А. Определение Al, Be, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Se И Tl в цельной крови без предварительного разложения методом атомно-абсорбционной спектроскопии // *Биомедицинская химия*. 2014. Т.60, С.378-388.

26. G. Revalde, S. Sholupov, A. Ganeev, S. Pogarev, V. Ryzhov, A. Skudra. Use of radiation sources with mercury isotopes for real-time highly sensitive and selective benzene determination in air and natural gas by differential absorption spectrometry with the direct Zeeman effect // *Analytica Chimica Acta*. 2015, V. 887, P. 172–178. DOI:10.1016/j.aca.2015.07.021

27. Aleksandr Ganeev, Oksana Bogdanova, Iliia Ivanov, Boris Burakov, Natalia Agafonova, Boris Korotetski, Anna Gubal, Nikolay Solovyev, Evgenia Iakovleva and Mika Sillanpää. Direct determination of Uranium and Thorium in minerals by time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge. *RSC Advances*, 2015, DOI: 10.1039/C5RA13312B. V.5. 80901-80910.

28. A A Ganeev, A R Gubal, S V Potapov, N N Agafonova, V M Nemets, "Mass spectrometric methods for direct elemental and isotopic analysis of solid materials", *RUSS CHEM REV*, 2016, **85** (4), 427–444 DOI: [10.1070/RCR4504](https://doi.org/10.1070/RCR4504)

Доктор физико-математических наук
по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Подпись доктора физико-математических наук Ганеева А.А. удостоверяю: *А.А. Ганеев*



10.2016

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу
Зайцева Сергея Михайловича

Анализ статей методом лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии с применением термодинамического моделирования спектров плазмы

Представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 аналитическая химия.

С.М.Зайцев представил диссертационную работу, посвященную разработке методологии идентификации (в первую очередь автоматической) линий определяемых элементов и определению содержания этих элементов в условиях сильного перекрытия с компонентами основы для метода ЛИЭС.

Отмечу, что проблемы идентификации линий излучения в сложных многокомпонентных спектрах ЛИЭС является одной из основных не решенных до конца проблем этого метода, поэтому актуальность этой задачи не вызывает сомнений.

Одним из главных элементов новизны и, пожалуй, самым существенным достижением Сергея Михайловича является создание алгоритма идентификации линий, основанного на использовании относительно простой, но эффективно работающей модели источника излучения. В этой модели используются очень серьезные допущения – стационарность, однородность температуры и ряд других, которые в реальной ситуации или не реализуются или реализуются с большими оговорками. Тем не менее, автором показано, что варьируя параметры этой модели можно построить модельный спектр, который не очень сильно отличается от экспериментального. А на основе этого спектра (используя еще и деконволюцию) удастся провести достаточно качественную идентификацию линий излучения. Для решения этой задачи автору пришлось провести большую подготовительную работу – создать базу данных линий излучения, в которую включены штарковские сдвиги, провести точную калибровку спектрометра, учесть функцию пропускания спектрометра и его аппаратную функцию.

Относительно новым элементом в рецензируемой работе является использование широких щелей спектрометра. Автором показано, что подобный

подход позволяет, несмотря на существенное ухудшение разрешения спектрометра, достичь требуемых достаточно низких пределов обнаружения при определении углерода в сталях на линии C I 833.51 нм.

Еще одним важным достижением диссертанта является созданием рабочих методик определения Mn, Cr, Si, C, Al, Ti, V а также углерода в сталях методом ЛИЭС, что открывает возможность дистанционного онлайн контроля состава сталей при их производстве. Подобная возможность без сомнения будет востребована промышленностью. В этой связи практическая значимость представленной работы несомненна.

В то же время, как и любая диссертация, работа С.М.Зайцева не свободна от недостатков:

1. Настоящая работа представлена на соискание степени кхн по специальности «аналитическая химия» и автором предпринята попытка сформулировать аналитическую задачу. Получилось: *Устранение матричных влияний и спектральных помех, повышение воспроизводимости измерений и чувствительности при количественном анализе сталей с помощью ЛИЭС*. Но поскольку какая-либо конкретика в этой формулировке отсутствует, то сложно оценить – удалось автору достичь поставленной цели или нет. Для анализа сталей ЛИЭС уже использовалась, и были получены определенные метрологические характеристики – пределы обнаружения, правильность, прецизионность, динамический диапазон и др. Также были разработаны алгоритмы для автоматической идентификации спектров, в частности с использованием базы данных для ЛИЭС [S.Rock, A.Marcano, Y.Markushin, C.Sabanayagam, N.Melikechi. *Appl. Optics*, **47**, G99 (2008)]. В связи с этим неясно насколько автору удалось (и удалось ли?) улучшить метрологические параметры метода при использовании предложенного им подхода. То же самое относится к точности и достоверности идентификации линий излучения.

2. Значительная часть работы посвящена подбору аналитической функции, описывающей аппаратную функцию. Однако непонятно, почему нельзя было использовать численную аппроксимацию аппаратной функции, полученной для изолированной линии излучения.

3. На стр.101 приведена оценка атомной температуры в ртутной ВЧ лампе, которая сделана на основе выражения (62). Однако это выражение справедливо при наличии локального термодинамического равновесия, которое в первом приближении присутствует в разряде высокого давления, но отсутствует в ВЧ

разряде низкого давления. В разряде низкого давления атомная, ионная и электронная температуры вырождены, поэтому использование подобного подхода сильно завышает атомную температуру.

4. В диссертации доминирует описательный подход, затрудняющий оценку достигнутых автором результатов.

Отмечу, что в диссертации присутствует большой экспериментальный материал, детальное описание разработанных автором программ и моделей. Выполнена очень большая и весьма сложная работа. Проведенный объем исследований и полученные результаты без сомнения достаточны для кандидатской диссертации. Все основные положения диссертационной работы С.М.Зайцева опубликованы в журналах рекомендованных ВАК, в том числе в *Anal. Chem*, *JAAS*, *Spectrochim. Acta*.

Несмотря на сделанные замечания, считаю, что по актуальности, объему исследовательской работы и полученных результатов, научной новизне и практической значимости диссертационная работа **Анализ сталей методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии с применением термодинамического моделирования спектров плазмы**, соответствует п.9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденного Постановлением Правительства РФ N 842 от 24 сентября 2013 года, автореферат отражает основное содержание диссертации, а ее автор - Зайцев Сергей Михайлович заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия.



Ганеев Александр Ахатович

д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры сенсорики

21.10.2016

Адрес: 197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д.49, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики», факультет лазерной и световой инженерии
кафедра сенсорики.

Тел: +7-921-9070801

E-mail: ganeev@lumex.ru

