

Отзыв официального оппонента на диссертацию В.В. Панчука «Развитие ядерной гамма-резонансной и рентгеновской спектроскопии на основе хемометрических подходов», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.2 – Приборы и методы экспериментальной физики

Диссертационная работа Панчука Виталия Владимировича посвящена развитию методов обработки экспериментальных данных в рентгеновской и мессбауэровской спектроскопии с целью улучшения метрологических характеристик и аналитических возможностей этих методов. В качестве предлагаемых подходов автор предлагает хемометрические алгоритмы, которые уже доказали свою эффективность в различных спектроскопических, хроматографических, электрохимических и др. методах анализа для решения задач классификации, кластеризации и улучшения качества получаемых результатов количественного анализа. Однако хемометрические методы пока достаточно ограничено применяются в рентгеновской и мессбауэровской спектроскопии. Поэтому, учитывая широкую распространенность этих методов в исследовательской практике, тема исследования, которая направлена на устранение этого пробела, несомненно, является **актуальной**.

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа написана на 242 страницах, включает 55 рисунков, 27 таблиц. Диссертация содержит введение, восемь глав с основным текстом, заключения и списка цитируемой литературы по исследуемой тематике, содержащего 272 источника.

Во введении дана характеристика работы, сформулирована цель и решаемые задачи.

Первая глава является обзором литературы, в котором освещены области применения мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии и определены тенденции их развития. Сформулированы основные подходы для улучшения аналитических характеристик и возможностей этих методов, среди которых

наиболее перспективным автор считает применение методов обработки многомерных данных к рентгенофлуоресцентным и мессбауэровским данным. Свое мнение автор подтверждает многочисленными литературными источниками.

Вторая и третья главы посвящены разработке способов количественного и качественного анализа методом мессбауэровской спектроскопии, основанных на применении как одномерных, так и многомерных методов обработки данных. На примере анализа реальных объектов автором показаны преимущества обоих подходов. Так одномерная линейная регрессия в сочетании с традиционной обработкой мессбауэровских спектров позволяет определять содержание резонансных атомов с минимальными погрешностями, а метод многомерного разрешения кривых позволяет проводить серийную обработку большого числа мессбауэровских спектров с целью извлечения качественной и количественной информации об исследуемых образцах. Кроме того в первой главе предложена методология оптимизации мессбауэровского эксперимента для сокращения времени измерений.

В четвертой главе предложен способ определения содержания примесных элементов методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (ЭД-РФА) в условиях сильных интерференционных эффектов. Предлагаемый способ, основанный на применении ПЛС-регрессии для обработки ЭД-РФА спектров, был апробирован на анализе смесей лантанидов и продемонстрировал в несколько раз более высокую точность при определении содержания целевых аналитов по сравнению с применяющимися ранее в РФА способами анализа. Более того точность и чувствительность ЭД-РФА в сочетании с ПЛС при решении данной аналитической задачи были сопоставимы с результатами, полученными более дорогим и сложным методом – РФА с полным внешним отражением.

Пятая глава посвящена способу преобразования экспериментальных данных между различными аналитическими инструментами, основанными на различных физических принципах. Такое преобразование необходимо для возможности использования единой математической модели (классификационной или регрессионной), совместно с данными различного типа и формата. Принципиальная возможность такого преобразования была продемонстрирована на примере определения содержания меди, кобальта и никеля в водных растворах с

использованием рентгенофлуоресцентных и спектрофотометрических данных. Показано, что ПЛС-модель, построенная на РФА спектрах может быть успешно применена для определения содержания аналитов по спектрофотометрическим данным. В конце главы даются ссылки на подтверждения работоспособности подхода на других спектроскопических и электрохимических данных.

В шестой главе предложен способ определения степени окисления железа с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Для классификации (определения степени окисления) однофазных образцов использовались такие хемометрические методы как МГК, SIMCA и кБС. Показано, что использование спектральной области, содержащей РФА линии железа, дает лучшее разделение по степеням окисления анализируемых образцов по сравнению с использованием параметров отдельных линий в качестве исходных данных. Определение содержания доли аналита в различных степенях окисления осуществлялось с помощью ПЛС-регрессии. На примере анализа образцов руд показано, что точность определения содержания может достигать 2.5%. В заключение главы автор утверждает, что предложенный подход может быть расширен и на другие элементы.

Седьмая глава посвящена способу построения регрессионных многомерных моделей для определения содержания целевых аналитов в многокомпонентных смесях с сильными интерференционными эффектами с использованием малого (до трех) числа градуировочных образцов. Предлагаемый подход основан на применении многомерного разрешения кривых с корреляционными ограничениями (CC-MCR). Показано, что предлагаемый подход позволяет получить сопоставимую с ПЛС точность, при этом для построения ПЛС модели потребовалось 28 образцов, а для построения CC-MCR модели всего три.

В восьмой главе описан оригинальный метод фильтрации шумов в спектрах, основанный на ПЛС-регрессии. Эффективность метода продемонстрирована на примере сглаживания мессбауэровских и рентгенофлуоресцентных спектров. Показано, что предлагаемый метод по качеству фильтрации превосходит наиболее популярные в настоящее время фильтры (Совицкого-Голлея, Фурье фильтрацию и штрафованных наименьших квадратов, PenLS).

В заключении приводятся основные полученные во время исследования результаты, которые позволяют сделать вывод о том, что цель диссертации достигнута.

Автореферат диссертации отражает ее содержание.

Основные результаты, их новизна и достоверность.

Научная новизна полученных результатов, связанных с нахождением новых математических подходов к обработке данных в мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии, не вызывает сомнений. В диссертации предложены новые способы проведения качественного и количественного анализа методом мессбауэровской спектроскопии. Разработана общая схема определения содержания следовых количеств металлов в водных растворах методом энерго-дисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа с применением хемометрических подходов, включающая в себя новый дизайн градуировочных смесей. Экспериментально подтвержден и обоснован способ конвертации экспериментальных данных между методами, основанными на различных физических принципах. Разработан способ определения степени окисления элементов на основе хемометрической обработки рентгено-флуоресцентных данных. Впервые продемонстрирована возможность применения ПЛС - регрессии для фильтрации шумов в спектрах. **Достоверность и обоснованность** полученных результатов обеспечивается использованием современного оборудования для получения экспериментальных данных, применением референсных образцов и методов, статистической обработкой получаемых результатов и корректностью применяемых алгоритмов обработки данных.

Практическая значимость

Практическая значимость разработанных в диссертации подходов не ограничивается конкретными объектами, которые использовались для демонстрации их возможностей. Предложенные способы обработки данных могут применяться на практике для анализа широкого круга объектов. Уникальный способ конвертации экспериментальных данных, полученных с помощью спектрометров, основанных на различных физических принципах, позволит

создавать универсальные градуировки для определения содержания аналитов с помощью разнообразных аналитических инструментов. Следует отметить, что некоторые, найденные в ходе исследования решения, такие как перенос данных, многомерная регрессия с малым числом калибровочных образцов и фильтрация сигналов, найдут широкое применение в других спектрометрических методах.

Вопросы и замечания

К диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания.

1. Были ли проведены работы по влиянию мешающих ионов при проведении количественного анализа с построением градуировочной зависимости на легкодоступных образцах сравнения, отличающихся по составу от анализируемых? Как проводился выбор реальных образцов руды в этом случае?
2. Метод MCR не единственный метод выделения спектров индивидуальных источников из сигнала смеси. Метод независимых компонент способен решить ту же задачу даже в случае существенного перекрытия сигналов отдельных компонент. Можно ли ожидать улучшения метрологических характеристик методик при использовании этого метода моделирования спектров?
3. Автореферат, рисунок 2b,c. Почему концентрационный профиль четвертого компонента имеет отрицательные интервалы? Было бы логичным наложить ограничение неотрицательности в этом случае.
4. Глава 4. Для определения лантанидов в работе были использованы два экспериментальных метода - РФА-ЭД и РФА-ПВО. Возможно ли ожидать повышение точности количественного анализа при одновременном ПЛС моделировании обоих наборов данных. Была ли апробирована эта методика на реальных объектах?
5. Какое максимальное число компонент можно выделить из спектров РФА методом MCR? Существуют ли другие ограничения при работе с этим методом?
6. Глава 7. Сколько образцов было измерено для построения модели идентификации степени окисления железа методом SIMCA? На графике МГК счетов представлено только 12 объектов. Достаточно ли это количества для SIMCA?

7. В выводах к работе хотелось бы видеть непосредственные количественные характеристики полученных результатов. Например, во сколько раз уменьшилась погрешность при использовании ПЛС-сглаживания, во сколько раз увеличилась точность анализа следовых количеств аналита в многоэлементных образцах с сильными интерференционными помехами и т.д.

Заключение

Диссертационная работа Панчука В.В. является законченным научным исследованием, объединенным общей целью и логично изложенным. Полученные в работе результаты, связанные с применением новых методов обработки в мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии могут рассматриваться как существенные для развития этих методов и найдут широкое применение. Диссертация связана с исследованиями в области разработки методов математической обработки экспериментальных результатов, и тем самым, соответствует специальности 1.3.2 – Приборы и методы экспериментальной физики. В целом диссертационная работа «Развитие ядерной гамма-резонансной и рентгеновской спектроскопии на основе хемометрических подходов» соответствует требованиям п. 9-11,13,14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842, а ее автор, Панчук Виталий Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.2 – Приборы и методы экспериментальной физики.

Официальный оппонент,
Профессор ФГБОУ ВО
«СГУ имени Н.Г. Чернышевского»,
доктор химических наук



Монахова Юлия Борисовна

Тел: +7 (8452) 51 - 69 - 53

E-mail: yul-monakhova@mail.ru

Почтовый адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

