

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета Грачевой Елены Валерьевны на диссертацию Сораиа Аиден на тему: «Определение легких элементов и коррекция матричных эффектов в рентгенофлуоресцентном анализе на основе хемометрических подходов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Диссертационная работа, представленная С. Аиден, посвящена развитию широко распространенного в аналитической практике метода определения элементного состава объектов, а именно рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), в частности, повышению точности анализа и расширению его аналитических возможностей в области определения легких элементов за счет математической обработки результатов с применением хемометрических подходов.

Тема диссертационного исследования соответствует специальности 1.4.2 «Аналитическая химия» и направлению исследования «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др).», п.2.

Целью диссертационной работы являлась разработка способов количественного анализа экспериментальных результатов при помощи хемометрических подходов, которые позволили бы определять содержание легких элементов и проводить анализ образцов с сильными матричными эффектами. Для достижения поставленной цели были исследованы возможности и ограничения различных хемометрических методов обработки экспериментальных данных, полученных для образцов сложного химического состава (руды, стали, пластмассы); предложен новый способ учета матричных эффектов для увеличения точности анализа; разработан подход для определения легких элементов, основанный на хемометрической обработке диапазона спектров, ответственных за сигнал рассеянного рентгеновского излучения.

Актуальность настоящей работы связана с популярностью РФА, как экспрессного способа установления элементного состава в различных областях, например, в геологии, материаловедении, биологии, почвоведении, экологии и т.д. Поскольку, несмотря на свои преимущества, РФА (особенно в наиболее распространенном варианте с энергетической дисперсией) имеет ряд ограничений, связанных с определением легких элементов, а также при анализе образцов сложного состава страдает от матричных эффектов, существенно снижающих точность анализа, то предложенные в работе математические подходы обработки полученных результатов очевидно представляют собой существенный вклад в развитие метода. В работе предложены подходы, позволяющие устранить описанные ограничения за счет применения современных методов обработки данных, что потенциально позволит расширить аналитические возможности РФА.

Научная новизна настоящей работы заключается в получении следующих результатов (формулировки соискателя):

1. Систематически изучены возможности линейных и нелинейных хемометрических методов (ПЛС, ИНС и k -БСР) для учета матричных эффектов в РФА. На примере

определения содержания аналитов в образцах сложного состава (стали и руды) выявлены основные преимущества и ограничения исследуемых методов обработки данных.

2. Путем сравнения результатов анализа, полученных различными методами обработки данных, показано, что традиционный метод коррекций по интенсивностям позволяет более эффективно учитывать матричные эффекты по сравнению с исследованными хемометрическими алгоритмами.

3. Предложен новый алгоритм обработки данных для количественного анализа в РФА. Предлагаемый алгоритм объединяет преимущества традиционного метода учета матричных эффектов (КИ) и метода ПЛС.

4. Показано, что использование метода ПЛС для обработки спектров рассеяния моно- и полихроматического рентгеновского излучения позволяет определять содержание легких элементов в образцах пластмасс.

Экспериментальная часть настоящей работы состоит из двух разделов. Первый представляет собой исследование возможностей хемометрических методов, таких как проецирование на латентные структуры (ПЛС), искусственные нейронные сети (ИНС) и регрессия на основе k ближайших соседей (k -БСР), для учета матричных эффектов, которые существенно влияют на точность анализа в РФА. Возможности и ограничения этих методов были исследованы на двух типах объектов сложного состава – рудах и сталях, что обеспечивает общность сделанных выводов. В результате проведенных исследований предложен метод учета матричных эффектов сочетающий в себе преимущества хемометрического метода ПЛС и традиционного способа учета матричных эффектов (коррекции по интенсивностям). Показано, что предложенный метод превосходит по точности каждый из этих методов по отдельности. Второй раздел посвящен разработке способа определения легких элементов (водорода, углерода и кислорода) в углеводородных материалах (пластмассах). Предложенный в работе метод основан на хемометрической обработке области рассеяния первичного рентгеновского излучения в РФА спектре. Показано, что помимо определения содержания легких элементов предлагаемый подход позволяет определять физические свойства пластмасс, такие как плотность, коэффициент линейного теплового расширения и долю водопоглощения. Предложенные в работе способы анализа обуславливают общую практическую ценность и актуальность данного исследования.

Результаты, полученные в работе, в общем характеризуются внутренней согласованностью, соответствием литературным данным, и могут быть признаны в достаточной степени достоверными. Это подтверждается большим числом проанализированных объектов каждого типа, применением современного научного оборудования, корректным применением математических алгоритмов и статистической обработкой полученных данных.

Изложенные в работе результаты получены соискателем лично или при его непосредственном участии. Личный вклад автора включает сбор и анализ литературных данных по теме исследования, планирование и выполнение работ в части получения аналитических экспериментальных данных и их обработки различными хемометрическими методами, обсуждение полученных результатов с научным руководителем и написание проектов статей. В случае использования соискателем

результатов научных работ, выполненных в соавторстве, в диссертации отмечается это обстоятельство соответствующими ссылками.

Текст диссертации написан хорошим, довольно ясным языком с относительно небольшим количеством опечаток, материал довольно логично систематизирован. Однако, из текста диссертации остается неясным следующее:

1. Стр. 115. Непонятно, что имеет в виду автор под выражением «данные высокой размерности».
2. Два набора исследуемых объектов – стали и руды с одной стороны, и пластмассы, с другой – представляют собой химически принципиально разные структуры, обладающие принципиально разным химическим составом и внутренним строением. Насколько корректно переносить модели обработки с одного набора объектов на другой?
3. Стр. 117. Расшифровка термина EDXRF отсутствует в списке сокращений.
4. Стр. 118. В списках авторов статей «D. Kirsanov» упомянут дважды.
5. Чем обусловлен факт, что обзор литературы частично представляет собой хрестоматийные данные?
6. Стр. 128. Непонятно, что имеет в виду автор под выражением «...эффектами, обусловленными физическими состояниями, вызывающими разницу в глубине одного конкретного образца по отношению к другому».
7. Упоминание синхротронного излучения на стр. 140 выпадает из контекста работы, в которой не рассматриваются особенности рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием этого вида возбуждения.
8. Каким образом проводился независимый анализ состава исследуемых объектов для подтверждения полученных при помощи хемометрических расчетов результатов по содержанию определяемых элементов?
9. Стр. 169. Почему SiO_2 рассматривается, как элемент? Каким образом в образцах реальных руд и сталей мог появиться K_2O ?
10. Стр. 178. Каким образом учитывался состав красителей в составе исследуемых образцов пластмасс?
11. Стр. 182. Насколько корректным является исключение 16% результатов (7 из 43) в качестве выбросов? При каком уровне соответствия или несоответствия общей тенденции результаты рассматривались, как выбросы?

По материалам настоящей работы опубликованы 3 (три) статьи в международных научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. Публикации с достаточной степенью полноты отражают содержание диссертации. Результаты работы прошли апробацию на четырех международных профильных конференциях.

Таким образом, диссертационная работа Сораиа Аиден на тему «Определение легких элементов и коррекция матричных эффектов в рентгенофлуоресцентном анализе на основе хемометрических подходов» по формальным признакам соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения

ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», и соискатель Сораиа Аиден заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Председатель диссертационного совета
Доктор химических наук, доцент,
Профессор кафедры общей и неорганической химии
Института химии СПбГУ

Грачева Е.В.

07.07.2022

Личную подпись
Е.В. Грачева
заверяю
И.О. начальника отдела кадров №2
И.И. Константинова

07.07.2022

