



ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Аиден Сорайи на тему «Определение легких элементов и коррекция матричных эффектов в рентгенофлуоресцентном анализе на основе хеометрических подходов» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Диссертационная работа Сорайи Айден посвящена решению актуальной задачи аналитической химии, заключающейся в разработке способов количественного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с применением современных хеометрических подходов к обработке спектральных данных. Применение методов хеометрики в РФА является достаточно новым направлением, а их использование в большинстве случаев ограничивается решением довольно простых задач кластеризации посредством иерархического кластерного анализа и метода главных компонент. Сравнительно недавно появились работы, демонстрирующие высокий потенциал методов многомерной регрессии в решении аналитических задач с помощью РФА, однако, таких работ немного и систематических исследований по целому ряду проблем в этой области не проведено. В связи с этим, актуальными представляются рассмотренные в работе задачи: изучение возможностей коррекции матричных эффектов и определения легких элементов с применением хеометрических методов в РФА; разработка способа обработки РФА данных для количественного анализа объектов сложного состава, таких как образцы сталей, руд и пластмасс; а также разработка новых способов определения легких элементов (водорода, углерода и кислорода) основанных на хеометрической обработке спектров рассеяния рентгеновского излучения от моно- и полихроматических источников. Выбор данных задач для исследований, проведенных в диссертационной работе С. Аиден, представляется важным и обоснованным, поскольку в перспективе позволит существенно расширить аналитические возможности метода РФА. Матричные эффекты – основная проблема РФА, когда речь идет о количественном анализе образцов. Используемые в настоящее время для коррекции таких эффектов методы фундаментальных параметров (ФП) и коррекции по интенсивности (КИ) не всегда позволяют добиваться желаемых результатов и требуют трудоемких вычислений. Более того, определение легких элементов ($Z < 11$) невозможно в традиционных вариантах реализации РФА, поскольку энергии характеристических линий этих элементов довольно низки.

Научная новизна и практическая значимость работы не вызывают сомнений, поставленные автором задачи были детально исследованы, полученные результаты подробно описаны.



Диссертация работа Сорайи Айден хорошо и аккуратно оформлена, хотя и содержит некоторое количество неточностей и опечаток. Материал изложен ясным и доступным языком, в достаточной степени иллюстрирован. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и терминов, списка литературы, включающего 183 ссылки, и 4 приложений. Во введении, наряду с обоснованием актуальности выбранной темы исследований, формулировкой цели и поставленных задач, описанием научной новизны, практической значимости и основными положениями, выносимыми на защиту, дана апробация работы, а также перечислены публикации автора по теме работы. Высокий уровень работ диссертантки, опубликованных в ведущих международных журналах по спектроскопической тематике хочется отметить отдельно.

В первой главе диссертации автор проводит обзор литературных данных, где подробно описаны физические основы рентгеновской флуоресценции, проведено сравнение двух наиболее популярных вариантов реализации РФА – WDXRF и EDXRF, а также рассмотрены способы осуществления количественного анализа в рентгеновской спектрометрии и традиционные методы учета матричных эффектов, приведены детальные сведения по теории рассеяния рентгеновского излучения. Отдельный раздел посвящен описанию различных хемометрических методов, применяемых для обработки РФА данных.

Во второй главе обобщены и описаны использованные в работе хемометрические методы анализа примененные для кластеризации (метод главных компонент, МГК), и методы многомерной калибровки: линейный метод проекции на латентные структуры (ПЛС), и нелинейные регрессия по к-ближайшим соседям (к-БСР) и искусственные нейронные сети (ИНС). Описаны способы оценки точности прогнозирования с применением тестового набора данных и перекрёстной валидации. Собственно подробности экспериментов даны в последующих двух главах, в которых автор приводит описание полученных результатов и их обсуждение.

Глава 3 посвящена описанию применения хемометрических методов для коррекции матричных эффектов на примере репрезентативных наборов образцов руд и сталей, в которых влияние матрицы на количественное определение конкретных элементов известно априори. Показано, что эффективность хемометрических инструментов зависит от набора данных и особенностей матричных эффектов. Линейные и нелинейные методы многомерного регрессионного анализа ведут себя по-разному: для тех случаев, где матричные эффекты невелики линейный метод ПЛС справляется с задачей количественного определения целевых элементов. В ряде более сложных случаев рекомендовано отдать предпочтение нелинейным методам искусственных нейронных сетей и регрессии по к-ближайшим соседям, поскольку метод

линейной регрессии без коррекции эффектов показал неудовлетворительные результаты, а традиционный метод фундаментальных параметров в некоторых рассмотренных образцах проявил себя хуже, чем хемометрические подходы. Наконец, был предложен комбинированный метод коррекции по интенсивностям с проецированием на латентные структуры, КИ-ПЛС, сочетающий в себе преимущества отдельных методов. Предложенный комбинированный подход был опробован в рудах и сталях для определения ряда элементов и показал наивысшую точность количественного анализа по сравнению с методами КИ и ПЛС, что на мой взгляд является одним из наиболее важных достижений диссертационной работы С. Аиден. Кроме того, предложенный КИ-ПЛС метод проще для использования на практике, поскольку в отличие от традиционного метода коррекции по интенсивностям не требует подбора отдельного уравнения для каждого конкретного анализата.

В главе 4, с использованием в качестве источника аналитической информации рассеянного рентгеновского излучения (обычно отбрасываемого при обработке спектров, как не содержащего селективных сигналов от отдельных элементов), автором была показана возможность количественного определения легких элементов, водорода и углерода, а также некоторых физических свойств для образцов различных коммерческих пластиков. Важным достижением является демонстрация значительного улучшения результатов анализа при совместной обработке спектров, полученных с использованием монохроматического рентгеновского излучения от трубок с Cu и Mo анодами, а также измерений при трех различных углах падения излучения (0.5° , 1° и 2° , соответствующих углам рассеянного излучения в 90.5° , 91° , и 92°). Более того, была показана возможность повышения точности количественной оценки различных элементов и физических свойств пластиков посредством оптимизации моделей построенных с использованием всех образцов и определения «выбросов» с помощью графика «рычаговость против остаточной Y-дисперсии». Дополнительно в разделе 4.2 главы 4 была исследована возможность определения легких элементов и физических свойств пластмасс на обычных EDXRF спектрометрах фиксированной геометрии без монохроматизации первичного возбуждающего излучения. В разделе 4.3 проводится сравнение результатов монохроматического и полихроматического EDXRF излучения и отмечается сопоставимое качество моделей для обоих типов излучения. Полученные результаты представляются интересными, а предложенный подход обещающим, учитывая, что подобные исследования ранее не проводились.

После ознакомления с работой возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) Заголовок «Экспериментальная часть» не отражает содержания Главы 2, поскольку в ней описаны теоретические основы использованных хемометрических методов и дано краткое описание валидации построенных моделей – в то время как в диссертационной работе по теме «Аналитическая химия» в главе «Экспериментальная часть» читатель ожидает найти подробное описание характеристик использованных в работе приборов, методик экспериментов, состава и пробоподготовки образцов, схем измерительных установок, приготовления калибровочных стандартов, и пр.
- 2) Чем обоснован выбор хемометрические методов анализа описанных в Главе 2 и примененных далее в работе: МГК, ПЛС, к-БСР и ИНС? Подробного обоснования выбора именно этих конкретных алгоритмов в работе не дано, а с учетом многообразия доступных методов машинного обучения этому вопросу нужно было уделить больше внимания.
- 3) В Главе 3 (Таблица 3.1) при оценке эффективности моделей через параметр СКОП неясен выбор пограничного значения данного параметра для разделения результатов на результаты с «большой погрешностью», «высокой точностью» и пр. Так, например, СКОП в 0.72% при оценке содержания Сг в образцах стали методом ФП рассматривается как «большая погрешность», в то время как СКОП в 0.56% при оценке никеля тем же методом характеризуется как не сильно отличающийся от результата КИ в 0.38% и имеющий «наилучшую точность». Как автор может прокомментировать это несоответствие?
- 4) На с. 169 Главы 4, автор объясняет более низкую точность (согласно значениям СКОП) метода ФП для определения элементов руд по сравнению с анализом сталей неоднородностью прессованных рудных образцов. Таким образом, существует возможность улучшения результатов анализа посредством пробоподготовки? Проверяться ли эта возможность автором? Объяснения в тексте не приводятся, как автор может прокомментировать это замечание?
- 5) Работа содержит некоторое (небольшое) количество неточностей и опечаток, это не умаляет достоинств работы, однако несколько затрудняет чтение и восприятие полученных результатов.

Указанные замечания не умаляют достоинств диссертационной работы.

Резюмируя, можно сказать, что проведенное исследование вносит существенный вклад в развитие методов рентгенофлуоресцентного анализа с применением хемометрических подходов. Диссертация Аиден Сорайи на тему: «Определение легких элементов и коррекция матричных эффектов в рентгенофлуоресцентном анализе на основе хемометрических подходов» соответствует основным



требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Анден Сорана заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по научной специальности 1.4.2. Аналитическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета
Assistant Professor,
Доцент кафедры химических наук
и технологий
факультета естественных наук
Университета г. Рима «Тор Вергата», д.х.н.

Львова Лариса Борисовна

Larisa



08.07.2022

Certify the signature of Lvova L.B.
Head of the DSCT,

Prof. Valeria Conte

Valeria Conte