

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Марченко Аллы Валентиновны 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.

Актуальность темы

Применение новых математических подходов к обработке данных в методах химического анализа в значительной степени определяет их развитие, обеспечивая улучшение метрологических характеристик и расширение аналитических возможностей. В настоящее время, в качестве таких новых математических подходов, выступают хемометрические алгоритмы, которые демонстрируют существенно лучшую эффективность обработки данных в спектральных методах по сравнению с традиционными способами. Эти алгоритмы уже нашли широкое применение, например, в молекулярной спектроскопии, однако в таком популярном методе определения элементного состава, как рентгенофлуоресцентный анализ их потенциал полностью еще не раскрыт. С этой точки зрения тема диссертационной работы Сораиа Аиден, посвященная использованию применения хемометрических принципов для обработки данных рентгенофлуоресцентного анализа является актуальной.

Полученные результаты и их новизна

В ходе проведенных исследований автором изучены возможности и ограничения хемометрических методов (ПЛС, к-БС и ИНС) для учета матричных эффектов в РФА на примере анализа проб сложного состава (стали и руды). Показано, что выбор того или иного метода обработки зависит от типа матричных эффектов. Так, например, ПЛС позволяет учитывать наложение линий, а ИНС и кБС более сложные нелинейные матричные эффекты, связанные с поглощением излучения элементами матрицы. Дальнейшее развитие хемометрических алгоритмов привело к созданию нового метода учета матричных эффектов, сочетающий преимущества ПЛС и традиционного метода учета матричных

эффектов – коррекции по интенсивностям. Эффективность предложенного метода продемонстрирована на анализе большого числа проб сложного состава.

Одним из существенных ограничений РФА с энергетической дисперсией является сложность определения содержания в пробах элементов легче натрия. Это связано с тем, что рентгенофлуоресцентные линии этих элементов характеризуются низким спектральным разрешением и низким соотношением сигнал/шум. Для решения этой проблемы автор предложил способы определения легких элементов (водорода, кислорода и углерода) основанные на хемометрической обработки линий рассеянного от образца первичного рентгеновского излучения, присутствующих в РФА спектрах наряду с линиями флуоресценции. Предлагаемые способы были апробированы на примере анализа образцов пластмасс. Следует отметить, что автором продемонстрирована возможность определения с помощью данного подхода не только концентраций отдельных элементов, но и физических свойств пластмасс (плотность, диапазон температур плавления кристаллического зерна, коэффициент линейного теплового расширения, водопоглощение).

Все полученные автором результаты являются новыми и вносят существенный вклад в расширение аналитических возможностей РФА.

Степень обоснованности научных положений и достоверность полученных результатов и выводов

Сораина Аиден достаточно полно проанализировала работы, опубликованные в открытой печати, посвященные применению хемометрических методов в рентгенофлуоресцентном анализе. На основании литературных данных автор диссертации обосновала цель исследования и применяемые хемометрические методы для решения поставленных задач, а также сформулировала общую направленность работы. Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов обеспечивается применением для получения экспериментальных данных современного оборудования, использованием корректных методик измерений, корректностью применяемых математических алгоритмов обработки экспериментальных данных и представительными выборками образцов, обеспечивающих общность сделанных выводов. Достоверность полученных результатов также подтверждается тем, что они отражены в трех научных работах, опубликованных в журналах мирового уровня, посвященных рассматриваемым в работе проблемам.

Практическая значимость полученных результатов

Проведенные автором исследования наглядно демонстрируют эффективность хемометрических подходов для повышения точности количественного анализа и расширения аналитической информативности метода, а предложенные способы анализа и разработанные алгоритмы могут лечь в основу методик анализа широкого круга объектов. Разработанный способ коррекции матричных эффектов, позволяет получать сопоставимые с предложенными ранее специализированными методами, однако является менее трудоемким, что будет востребовано в научных и отраслевых организациях, использующих РФА. Предлагаемые способы обработки спектров рассеяния рентгеновского излучения позволяют определять не только содержание легких элементов, но и физические свойства исследуемых объектов, что дополнительно подтверждает практическую значимость проведенных исследований.

Оформление диссертации и апробация результатов

Диссертационная работа состоит из введения; главы, посвященной обзору литературы, из которого логично вытекают основные задачи работы; экспериментальной части, в которой приводится описание используемых методов хемометрической обработки данных; двух глав, посвященных исследованиям возможностей хемометрических методов для учета матричных эффектов и определения легких элементов; и заключения обобщающего основные результаты и выводы, полученные в работе. В целом диссертация написана понятным языком, а материал четко изложен. Результаты работы изложены в трех статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science. Основные результаты докладывались на четырех международных конференциях.

Замечания по диссертационной работе.

1. Предложенные в работе способы анализа были апробированы на энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометрах. Однако не очевидно, на сколько они будут эффективны на спектрометрах с волновой дисперсией, характеризующихся более высоким спектральным разрешением.

2. Работа имеет явную практическую направленность и посвящена разработке новых способов анализа, однако в тексте диссертации слабо отражены метрологические аспекты предлагаемых методик. Так, например, не указаны пределы определения легких элементов в пластмассах.

3. В главе 4 показано, что точность результатов анализа при определении легких элементов в пластмассах зависит от типа источника рентгеновского излучения (полихроматическое или монохроматическое), однако из текста диссертации не вполне понятны физические причины этого явления.

Указанные замечания не снижают общей ценности диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Сораиа Аиден на тему «Определение легких элементов и коррекция матричных эффектов в рентгенофлуоресцентном анализе на основе хемометрических подходов» является законченной научно-квалификационной работой выполненной на высоком уровне. Полученные в работе результаты и выводы являются обоснованными и достоверными, и их можно рассматривать как решение научной задачи, имеющей значение для аналитической химии. Таким образом, диссертация полностью соответствует требованиям, установленным Приказом СПбГУ «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете» и п.9. «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842, а ее автор, Сораиа Аиден, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Член диссертационного совета

Доктор физико-математических наук, профессор,
профессор Российского государственного
педагогического университета им. А.И. Герцена

Марченко А. В.

14.06.2022

РГПУ им. А.И. ГЕРЦЕНА

