

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Митропольского Ивана Андреевича на диссертацию Аиден Сораиа «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.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) является одним из основных современных спектроскопических методов исследования элементного состава вещества. Он основан на регистрации рентгеновских переходов внутренних электронов и практически не зависит от химической формы соединения элементов в исследуемом веществе. Благодаря своей простоте, высокой точности, отсутствию сложной пробоподготовки метод РФА широко используется в промышленности и научных исследованиях, сферы его применения продолжают расширяться.

Естественно, количественный анализ содержания малых примесей сталкивается с неопределенностями их распределения в образце и влиянием других примесей, что требует специального учета так называемых матричных эффектов. Это становится особенно важным при определении легких элементов с малой энергией характеристического излучения. По сути, влияние окружения в образце является основным источником погрешностей и ограничений при определении содержания малых примесей или легких элементов в РФА. Большинство методик РФА различаются именно учетом влияния матричных эффектов в каждом конкретном случае, а обработка результатов предполагает учет максимального количества априорной информации. В этом контексте тема диссертации Аиден Сораиа является безусловно актуальной, а ее результаты представляют несомненный практический интерес.

Научную новизну составляют результаты диссертации, связанные с обработкой данных. Предложены новые алгоритмы привлечения априорной информации для учета матричных эффектов. Эти алгоритмы успешно опробованы на образцах сложного состава, результаты разных методов сравниваются между собой. В конечном счете, это позволило расширить область элементного анализа на легкие элементы при обработке спектров рентгеновского рассеяния на образцах из пластмассы.

В диссертации принят так называемый хемометрический подход к обработке данных в РФА, когда используются не только данные об энергии и интенсивности характеристических линий аналита, но спектральные данные обо всех элементах, составляющих образец. Как справедливо отмечено в диссертации, основным преимуществом использования хемометрики является ее способность давать хорошие аналитические результаты на основе инструментальных данных низкого качества, характеризующихся низким разрешением, наложением сигналов и высокой степенью шума.



В диссертации подробно описана методика обработки данных в хемометрическом подходе. Соответствующая глава названа «Экспериментальная часть». В связи с этим возникает терминологическое замечание: такое название главы настраивает читателя на описание эксперимента, а содержание скорее теоретическое или математическое.

Следующая глава посвящена описанию результатов хемометрического подхода в РФА и сравнению их с традиционными методиками обработки данных. Здесь очень наглядно раскрывается преимущество предлагаемого метода. Особенно интересно привлечение искусственных нейронных сетей к обработке многомерных массивов данных. Это делает исследование современным и закладывает интересные перспективы. Например, переход от детерминированных нейронных сетей к гибридным или нейронным сетям с нечеткой логикой, где функция принадлежности отражает неоднозначность трактовки экспериментально полученных спектральных данных.

В четвертой главе обсуждаются результаты по определению легких элементов в пластиках. Содержание этой главы непосредственно к РФА отношения не имеет, но демонстрирует мощь хемометрического подхода. Действительно, применение метода РФА без специальных усилий (вакуум, тонкие мишени и т.п.) ограничено определением элементов не легче натрия. Однако, кроме рентгеновской флуоресценции (РФА) детектор регистрирует когерентно и некогерентно рассеянное образцом первичное излучение, интенсивность которого связана со всеми элементами состава мишени, его энергией и углами падения. В диссертации предлагается подход к определению элементного состава и физических характеристик пластиков (водород, углерод, кислород), основанный на измерении рассеянного излучения при различных энергиях первичного излучения и углах его падения с дальнейшей обработкой хемометрическими методами. Показано, что такой анализ возможен как с использованием монохроматического рентгеновского излучения, так и с источниками сплошного спектра.

В заключении диссертации сформулированы ее основные результаты.

Диссертация очень хорошо оформлена и легко читается. Все выносимые на защиту положения опубликованы. Кроме уже высказанных замечаний можно сформулировать следующие:

Во введении довольно подробно описываются типы спектрометров РФА, но не упоминаются спектрометры с радиоизотопным источником вместо рентгеновской трубки. Это досадное упущение, так как дальше речь пойдет о монохромном первичном излучении, а именно такие спектрометры обладают этим свойством.

Хемометрический подход сам по себе довольно сложная математическая схема. У меня нет сомнений в правильности приведенных результатов. Однако, так как диссертация посвящена именно этому методу обработки, хотелось бы в ней видеть демонстрацию его работы с массивами малой размерности и



изменение характера результатов с ростом размерности. Это повысило бы доверие к результатам.

Эти замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. В ней решена актуальная задача, предложен новый метод обработки данных РФА, получены результаты, представляющие научный интерес и практическую ценность.

Диссертация Аиден Сораиа «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 Аиден Сораиа заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета  
доктор физ.-мат. наук,  
профессор кафедры ядерно-физических  
методов исследования СПбГУ

И.А.Митропольский

5 июля 2022 г.

Личную подпись  
*И.А. Митропольского*  
заверяю  
И.О. начальника отдела кадров ИИЗ  
И.И. Константинова

*05.07.2022*

