

В диссертационный совет Д 501.001.88 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» от Померанцева Алексея Леонидовича

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Зайцева Сергея Михайловича на тему: «Анализ статей методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии с применением термодинамического моделирования спектров плазмы», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

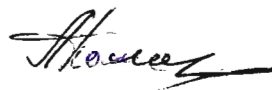
О себе сообщаю следующие сведения:

1. Померанцев Алексей Леонидович, гражданин РФ.
2. Доктор физико-математических наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, главный научный сотрудник отдела динамики химических и биологических процессов.
3. Учреждение Российской академии наук «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН».
4. 119991, Москва, ул. Косыгина. 4; тел. +7 (495) 9397483
e-mail: forecast@chph.ras.ru
<http://chemometrics.chph.ras.ru/palrus.htm>
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:
 1. Pomerantsev A.L., Rodionova O.Ye., Melichar M., Wigmore A.J., Bogomolov A. In-line prediction of drug release profiles for pH-sensitive coated pellets // *Analyst*. 2011. – V.136, № 22. – P. 4830 – 4838.
 2. Pomerantsev A.L., Rodionova O.Ye. Process analytical technology: a critical view of the chemometricians // *J. Chemometrics*. 2012 – Vol. **26**. – P. 299-310.
 3. Rodionova O.Ye., Balyklova K.S., Titova A.V., Pomerantsev A.L. The Influence of Fiber-Probe Accessories Application on the Results of Near-Infrared (NIR) Measurements // *Appl. Spectrosc.* 2013. – Vol. **67**, № 12. – P.1401-1407.
 4. Pomerantsev A.L., Rodionova O.Ye. Concept and role of extreme objects in PCA/SIMCA // *J. Chemometrics* 2014. – Vol. **28**. – P. 429–438.
 5. Pomerantsev A.L., Rodionova O.Ye. On the type II error in SIMCA method // *J. Chemometrics* 2014. – Vol. **28**. – P. 518-522.
 6. Rodionova O.Ye., Balyklova K.S., Titova A.V., Pomerantsev A.L. Quantitative risk assessment in classification of drugs with identical API content // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2014. – Vol. **98**. – P. 186-192.

7. Pomerantsev A.L., Zontov Yuri V., Rodionova O.Ye Nonlinear multivariate curve resolution alternating least squares (NL-MCR-ALS) // J. Chemometrics. 2014. – Vol. **28**. P. 740–748.

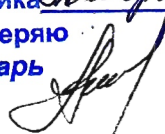
8. Rodionova O.Ye., Tikhomirova T.I., Pomerantsev A.L. Spectrophotometric Determination of Rare Earth Elements in Aqueous Nitric Acid Solutions for Process Control // Anal. Chim. Acta 2015. – Vol. **869**. – P. 59-67

Доктор физико-математических наук
по специальности 01.04.17 – Химическая физика



Померанцев А.Л.

Собственноручную подпись
сотрудника Померанцев А.Л.
удостоверяю
Секретарь



ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Зайцева Сергея Михайловича на тему:

«Анализ сталей методом лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии с применением термодинамического моделирования спектров плазмы»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Актуальность темы рассматриваемой диссертационной работы подтверждается тем, что метод лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС) принадлежит к классу наиболее бурно развивающихся аналитических методов, используемых для анализа различных объектов. Несмотря на известные преимущества ЛИЭС, лазерная плазма представляет собой короткоживущий, нестационарный и неоднородный источник изучения. Её особенностью является влияние эффекта Штарка на уширение и смещение линий в этом источнике, что усложняет и без того непростую задачу идентификации эмиссионных линий в спектре, а также значительно усиливает спектральные помехи при количественном анализе. Нацеленность работы на решение этих проблем делает ее тему актуальной.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается большим объемом экспериментальных и теоретических результатов, полученных автором.

1) Реализован алгоритм термодинамического моделирования эмиссионных спектров лазерной плазмы, учитывающий самопоглощение линий, основные механизмы уширения линий в лазерной плазме (доплеровское и штарковское), а также влияние регистрирующей аппаратуры на контуры линий.

2) Для различных значений температур (T) и электронных плотностей (n_e) в плазме построены наборы модельных спектров сталей. Предложено, при варьировании этих условий, находить спектр, наилучшим образом коррелирующий с экспериментальным, и проводить идентификацию линий с учетом вклада перекрывающихся компонент в интегральную интенсивность наблюдаемых пиков. С использованием подобранных таким образом модельных спектров была проведена автоматическая идентификация эмиссионных линий в экспериментальных спектрах с применением специального алгоритма. Моделирование позволяет проводить предварительную оценку возможности определения элемента в присутствии

спектральных помех, и осуществлять выбор экспериментальных параметров для проведения аналитических измерений.

3) Изучена степень совпадения модельных и экспериментальных спектров сталей в различных спектральных диапазонах, а также эволюция экспериментально наблюдаемых и наилучших модельных параметров лазерной плазмы во времени. Предложены причины различий модельных и экспериментальных данных.

4) Выбраны спектральные диапазоны при определении Al, Si, Ti, Cr, Mn, V в низколегированных, а также – Si, Cr, Mn, Ni в высоколегированных сталях и оптимизированы экспериментальные параметры для достижения максимальных соотношений сигнал/шум и сигнал/фон. Построены одномерные и многомерные градуировочные модели.

5) Исследованы влияния экспериментальных параметров на соотношение сигнал/шум. Показано, что в диапазоне 200-850 нм только линия C I 833.51 нм подходит для определения углерода в низколегированных углеродистых сталях на воздухе методом ЛИЭС. С помощью моделирования спектров показана возможность улучшения соотношения сигнал/спектральные помехи при увеличении ширины входной щели спектрографа, когда собственная ширина аналитической линии превосходит ширины мешающих линий. Продемонстрированы преимущества использования (МГК) для построения градуировочной модели в случае полного перекрытия спектральных линий.

6) Проведено сравнение предсказательной способности одномерных (в случае изолированной линии) и многомерных (в случае перекрывающихся сигналов) градуировочных моделей при анализе высоколегированных сталей, апробированы различные способы предобработки спектральных данных.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов.

Научная новизна работы может быть представлена следующими положениями:

1) Разработан алгоритм автоматической идентификации линий в спектрах лазерно-индуцированной плазмы, основанный на поиске модельного спектра, который имеет максимальную корреляцию с экспериментальным спектром.

2) Созданный алгоритм исследован в применении для анализа сталей в различных спектральных диапазонах и для разных времен задержки регистрации.

3) Выбраны аналитические линии и линии внутреннего стандарта для определения методом ЛИЭС широкого набора элементов в сталях. Построены одномерные и многомерные градуировочные модели, выявлены наилучшие способы предобработки данных.

Практическая значимость результатов диссертации

Практическая сторона работы заключается в разработке аппаратно-программного комплекса для регистрации спектров лазерной плазмы камерой с усилителем яркости и алгоритмов обработки данных, а также создании базы спектральных данных, используемых при моделировании спектров. Можно отметить следующие результаты:

1) Спроектирован и собран макет лабораторной ЛИЭС установки, использующей различные режимы испарения пробы (одноимпульсный и двухимпульсный варианты с использованием различных длин волн для лазерной абляции). Установка позволяет проводить исследования эволюции лазерной плазмы во времени, прямой качественный и количественный анализ как твердых, так и жидких образцов на воздухе.

2) Разработано оригинальное программное обеспечение (ПО) для обработки спектральных данных, на которое автором получено Свидетельство о регистрации прав на программное обеспечение.

3) Собрана спектральная база данных по атомным и ионным переходам элементов, объединяющая в себе спектральные данные баз NIST и Kurucz, а также пополняемая экспериментальными и расчетными данными по штарковским параметрам линий из доступных литературных источников. Эта база представляет особый интерес, поскольку в известных спектральных базах, доступных в сети интернет, не приводятся штарковские параметры для переходов.

Достоверность представленных результатов подтверждается их сопоставлением с аналогичными результатами, полученными в других лабораториях, а также повторяемостью результатов при испытаниях параллельных образцов. Достоверность обеспечена также использованием современных математических методов при построении градуировочных моделей.

Подтверждение опубликования результатов диссертации в научной печати

По теме диссертации опубликовано 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, получен 1 патент на полезную модель, 2 свидетельства о регистрации прав на программное обеспечение. Результаты работы были представлены на всероссийских и международных конференциях.

Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации

В автореферате достаточно подробно и полно изложено основное содержание диссертации, отражена научная новизна, сформулированы положения, выносимые на защиту, сделаны выводы и приведен полный список публикаций автора. Замечаний к оформлению и содержанию автореферата нет.

Замечания и предложения

В качестве замечания могу отметить следующее. Известно, что многомерный подход всегда лучше одномерного, поскольку он включает в себя последний как частный случай. Однако, в рассматриваемой работе, результаты определения хрома в высоколегированных сталях противоречат этому универсальному тезису. По-видимому, для определения этого анализа методом множественной регрессии выбран неправильный спектральный диапазон. Используемая область содержит только 3 интенсивных линии хрома, в то время как в области 278-298 нм, доступной при регистрации на используемом спектрометре за 1 измерение, их содержится более 10. Логичнее было бы использовать полный спектральный диапазон в УФ области, а не узкую полосу, и далее отобрать наиболее информативные участки для искомого анализа.

В качестве предложения по развитию этой работы я обращаю внимание автора на проблему "самопоглощения". В молекулярной спектроскопии она известна как явление "насыщения" или "уплощения" пиков, что, в конечном итоге, означает отклонение от закона Ламберта-Бэра. Полагаю, что в задачах ЛИЭС было бы интересно применить метод многомерного разрешения кривых и связанного с ним подхода нелинейного моделирования.

Заключение

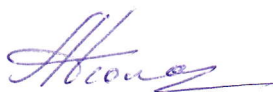
Приведенные замечания не носят принципиального характера и не ставят под сомнение полученные результаты и выводы диссертации.

В целом, оценивая диссертацию Зайцева С.М., можно отметить, что она актуальна, логически завершена, выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне. Рецензируемая работа, безусловно, является очередным шагом к пониманию метода лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии. Объем и научный уровень выполненной соискателем работы характеризует ее автора как зрелого квалифицированного специалиста.

На основании вышесказанного считаю, что по актуальности, объему проведенной исследовательской работы, научной новизне и практической значимости диссертация Сергея Михайловича Зайцева «Анализ сталебных сплавов методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии с применением термодинамического моделирования спектров плазмы», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия, удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ N 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор — заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 Аналитическая химия.

Официальный оппонент

доктор физико-математических наук
по специальности 01.04.17 – Химическая
физика, главный научный сотрудник
Института химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН



А.Л. Померанцев

«21» октября 2016 г.

Померанцев Алексей Леонидович

119991, Москва, ул. Косыгина. 4; тел. +7 (495) 9397483

e-mail: forecast@chph.ras.ru

Собственноручную подпись
сотрудника Померанцева А.Л.
удостоверяю
Секретарь 