



НАЦЫЯНАЛЬНАЯ АКАДЭМІЯ  
НАВУК БЕЛАРУСІ

Дзяржаўная навуковая ўстанова  
«Інстытут фізікі імя Б. І. Сцяпанова  
Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі»

Пр. Незалежнасці, 68, 220072, г. Мінск  
Тэл. (017) 284 17 55, факс (017) 284 08 79

E-mail: ifanbel@ifanbel.bas-net.by  
URL: <http://ifanbel.bas-net.by>

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ  
НАУК БЕЛАРУСИ

Государственное научное учреждение  
«Институт физики имени Б. И. Степанова  
Национальной академии наук Беларуси»

Пр. Независимости, 68, 220072, г. Минск  
Тел. (017) 284 17 55, факс (017) 284 08 79

E-mail: ifanbel@ifanbel.bas-net.by  
URL: <http://ifanbel.bas-net.by>

№ \_\_\_\_\_

На № \_\_\_\_\_ ад \_\_\_\_\_

Химический факультет ФГБОУ ВО  
Московского государственного  
университета имени М.В. Ломоносова  
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119234  
Д 501.001.88

Ученому секретарю, к.х.н.,  
Моногаровой О.В.

### Уважаемая Оксана Викторовна!

Институт физики НАН Беларуси дает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертации Зайцева Сергея Михайловича на тему: «Анализ сталеи 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.

Отзыв будет подготовлен в соответствии с требованием п.24 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 и направлен в диссертационный совет Д 501.001.88. при ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова».

Сведения о ведущей организации: Институт физики НАН Беларуси; и.о. директора - Казак Николай Станиславович, доктор физико-математических наук, академик (пр. Независимости, 68, 220072, г. Минск, Республика Беларусь); . +375 17 2841755; e-mail: ifanbel@ifanbel.bas-net.by.

Зам. директора по научной работе  
Института физики НАН Беларуси  
кандидат физ.-мат.наук



(подпись и печать)

Бельков М.В.

« 12 » 09 2016 г.

## СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертационной работе 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.

<p>Полное и сокращенное название ведущей организации</p>	<p>Государственное научное учреждение “Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси” Институт физики НАН Беларуси</p>
<p>Фамилия Имя Отчество, ученая степень, ученое звание руководителя ведущей организации</p>	<p>академик Казак Николай Станиславович - доктор физико-математических наук, профессор</p>
<p>Фамилия Имя Отчество лица, утвердившего отзыв ведущей организации, ученая степень, отрасль науки, научные специальности, по которым им защищена диссертация, ученое звание, должность и полное наименование организации, являющейся основным местом его работы</p>	<p>Бельков Михаил Викторович, заместитель директора по научной работе Государственного научного учреждения “Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси”, кандидат физ.-мат наук, 01.04.05 - Оптика</p>
<p>Фамилия Имя Отчество, ученая степень, ученое звание и должность сотрудника составившего отзыв ведущей организации</p>	<p>Тарасенко Николай Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, зав. центром “Физика плазмы” Государственного научного учреждения “Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси”</p>
<p>Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. В. С. Бураков, А. В. Буцень, Н. В. Тарасенко, В. В. Кирис Спектроскопическая диагностика плазмы, создаваемой при действии сдвоенных лазерных импульсов на мишень в жидкости // ЖПС. – 2013. – Т. 80, № 4. – С.604 – 609</li> <li>2. Шабуня-Клячковская Е. В., Кирис В. В., Шимко А. Н., Бельков М. В., Райков С.Н.Выявление фальсификаций произведений живописи голландских и фламандских художников XVII—XVIII веков с помощью спектроскопических методов. ЖПС Т.80, № 6, 930-937</li> <li>3. 5. М.В.Бельков, С.Н.Райков. Лазерная спектральная экспертиза произведений живописи. Наука и инновации. № 10 (116). 2012. С. 17-20</li> <li>4. В.С. Бураков, Н.В. Тарасенко, В.И. Журавлева, В.В. Кирис, В.В. Литвяк, А.Б. Степаненко Лазерный спектральный анализ</li> </ol>

	<p>крахмалопродуктов // ЖПС, 2011, т. 78, № 6, с. 645-660</p> <p>5. В.С. Бураков, В.В. Кирис, Н.В. Тарасенко Применение лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии для анализа цемента. Доклады Национальной академии наук Беларуси. (2016), Т. 60 № 1, С. 32-36.</p>
--	--

Адрес ведущей организации

Индекс	220072
Объект	Институт физики НАН Беларуси
Город	Минск
Улица	пр-т Независимости
Дом	68
Телефон	+375 17 2841755
e-mail	ifanbel@ifanbel.bas-net.by
Web-сайт	http://ifan.basnet.by/

Ведущая организация подтверждает, что соискатель не является ее сотрудником и не имеет научных работ по теме диссертации, подготовленных на базе ведущей организации или в соавторстве с ее сотрудниками.

Зам. директора по научной работе  
Института физики НАН Беларуси  
кандидат физ.-мат.наук



Бельков М.В.

(подпись и печать)

«27» 10 2016 г.

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора по научной работе  
Института физики НАН Беларуси  
М.В. Бельков

  
«24» 10 2016 г.

## О Т З Ы В

ведущей организации  
на диссертацию Зайцева Сергея Михайловича  
«Анализ сталей методом лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии с  
применением термодинамического моделирования спектров плазмы »,  
представленную на соискание ученой степени  
кандидата химических наук  
*по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия*

### **Оценка актуальности темы диссертационной работы**

Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС) является одним из наиболее перспективных современных методов экспрессного атомно-эмиссионного анализа. Благодаря ряду достоинств, таких как минимальная или отсутствие пробоподготовки, возможность проведения локального и дистанционного определения как отдельных, так и многих элементов одновременно, ЛИЭС все шире внедряется в аналитическую практику. Уникальные возможности метода анализа, основанного на спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы, позволяют использовать его для экспрессного анализа металлов и сплавов, стекол, полимеров, предметов культурного наследия, археологических и разнообразных природных объектов. Растущий интерес к этому методу подталкивает исследователей разрабатывать различные новые подходы, направленные на снижение предела обнаружения (LOD), улучшение воспроизводимости и расширения возможностей анализа. Среди задач, требующих решения при практическом использовании ЛИЭС, помимо традиционных «матричных эффектов» и спектральных помех, следует отметить необходимость улучшения методологического обеспечения за счет расширения фундаментальных знаний о пространственно-временной эволюции лазерно-индуцированной плазмы, внедрения методов многомерной калибровки, снижения пределов обнаружения для ряда элементов за счет улучшения стабильности и воспроизводимости лазерных систем и использования более чувствительных детекторов.

Помимо этого, имеется проблема корректной интерпретации спектров лазерной плазмы при анализе проб сложного состава с высоким содержанием переходных элементов (в частности, железа, хрома и никеля в высоколегированных сталях), имеющих крайне богатый эмиссионный спектр. При перекрывании сигналов в подобных спектрах перспектив-

ным выглядит использование многомерных данных для построения градуировочных моделей (например, методом регрессии на главных компонентах (МГК)).

В связи с изложенным диссертационная работа Зайцева С.М., посвященная разработке алгоритмов автоматической идентификации линий элементов в спектрах лазерной плазмы и методологии проведения количественного анализа сталей методом ЛИЭС в условиях сильного перекрытия эмиссионных линий, является, несомненно, актуальной.

#### **Новизна исследований и полученных результатов**

В работе предложен алгоритм термодинамического моделирования эмиссионных спектров лазерной плазмы, учитывающий самопоглощение и основные механизмы уширения линий (доплеровское и штарковское), а также влияние регистрирующей аппаратуры на контуры линий и продемонстрирована применимость предложенного алгоритма для описания спектров лазерно-индуцированной плазмы при коротких временах регистрации в видимом и УФ диапазонах для разных времен задержки регистрации.

С помощью моделирования обоснованы преимущества использования линии С I 833.51 нм в качестве аналитической (вместо С I 247.856 нм) для определения углерода методом ЛИЭС в низколегированных углеродистых сталях на воздухе.

Выбраны аналитические линии и линии внутреннего стандарта с минимальным уровнем спектральных помех для определения Al, Si, Ti, Cr, Mn, V – в низколегированных, а также Si, Cr, Mn, Ni в высоколегированных сталях методом ЛИЭС. Найдены наилучшие по предсказательной способности одномерные (в случае изолированной линии) и многомерные градуировочные модели при ЛИЭС анализе высоколегированных сталей.

Выявлены оптимальные способы предобработки спектральных данных, обеспечивающие наилучшую правильность, что продемонстрировано на примере улучшения метрологических характеристик ЛИЭС при анализе материала рельсов и их сварных соединений.

#### **Значение результатов диссертации для науки и производства**

На основании полученных в диссертационной работе Зайцева С. М. результатов разработан и запатентован макет лазерно-искрового эмиссионного спектрометра, который позволяет проводить исследования эволюции лазерной плазмы во времени, а также прямой качественный и количественный анализ как твердых, так и жидких образцов на воздухе в одноимпульсном и в двухимпульсном варианте воздействия на пробу с использованием различных длин волн (гармоник Nd:YAG лазера) для абляции.

Для моделирования спектров плазмы и наиболее полной идентификации линий 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.

Важным достижением диссертационного исследования является с научной и практической точки зрения реализация алгоритма автоматической идентификации эмиссионных линий с возможностью предварительной оценки уровня спектральных помех. В практическом отношении разработанный автором пакет программ для обработки спектральной ин-

формации представляет несомненный интерес для использования в методе ЛИЭС при регистрации спектров с помощью стробируемой электронно-оптической камеры.

На основании полученных в диссертационной работе Зайцева С.М. результатов получен 1 патент на полезную модель и 2 свидетельства о регистрации прав на ПО.

Полученные диссертантом результаты могут быть использованы при разработке методик анализа и выполнении массовых измерений состава сложных объектов (испытательные центры, заводские лаборатории) и представляют научный интерес для специалистов в области аналитической химии (ИМЕТ РАН, ИСАН, ОАО "ГИРЕДМЕТ" и др.).

### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа Зайцева С.М. состоит из введения, обзора литературы, главы «Экспериментальная часть», главы «Обсуждение результатов», выводов и списка цитируемой литературы (197 наименований). Работа изложена на 184 страницах машинописного текста (без учета приложения), содержит 65 рисунков и 22 таблицы. Приложение на 3-х страницах включает описание процедуры калибровки спектрографа по длинам волн и копии 2 свидетельств о регистрации прав на ПО.

Во введении автором сформулированы актуальность, цели и задачи исследования.

В обзоре литературы рассмотрены физические основы метода лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС), механизмы уширения линий в лазерной плазме, способы ее диагностики, описаны особенности используемой в ЛИЭС аппаратуры. В обзоре обобщены и систематизированы сведения о существующих подходах к автоматической идентификации линий в спектрах плазмы, отмечены достоинства и недостатки рассмотренных подходов. Изложены математические основы методов обработки многомерных спектральных данных. Систематизированы данные более ранних работ по применению ЛИЭС для анализа сталей с описанием методологии, приведены достигнутые метрологические характеристики, приведены существующие требования ГОСТ при анализе сталей.

Результатом проведенного обзора является формулировка задач исследований - моделирование эмиссионных спектров плазмы и их использование при идентификации линий в экспериментальном спектре, при выборе аналитических линий, линий внутреннего стандарта при количественном анализе сталей, обеспечивающих наилучшую правильность.

Во второй главе описан макет лазерно-искрового эмиссионного спектрометра, перечислены его основные характеристики, описаны функции разработанного в работе ПО, возможные режимы работы оборудования и использованные при проведении экспериментов стандартные образцы. В главе «Обсуждение результатов» диссертационной работы последовательно и логично изложены результаты исследований. Автором выведено аналитическое выражение для аппаратной функции спектрометра, описана процедура моделирования спектров, представлен и апробирован алгоритм автоматической идентификации линий в спектрах сталей. В завершающих разделах подробно описан выбор условий для количественного анализа низко- и высоколегированных сталей методом ЛИ-

ЭС, приведены метрологические характеристики полученных градуировочных моделей. Апробация разработанной автором методики измерений проведена на примере анализа материала рельсов и сварного шва.

В целом работа представляет завершённое научное исследование. Достоверность результатов проведенных исследований, обоснованность выводов и рекомендаций определяется применением надежно апробированных методов исследования, а также соответствием экспериментально полученных данных с теоретическими оценками и результатами моделирования. Основные результаты работы изложены в 11 публикациях, включая 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 2 тезисов докладов, и обсуждены на профильных российских и международных научных конференциях. На основе анализа содержания диссертации, используемых методик исследования и интерпретации полученных результатов можно сделать вывод о том, что научная квалификация соискателя соответствует ученой степени кандидата химических наук.

### **Вопросы и замечания**

1. Необоснованно, на наш взгляд, расширена обзорная глава диссертации, вместившая в себя ряд вопросов, не имеющих прямого отношения к задачам, решаемым в диссертации, в частности, детально рассматриваются механизмы лазерно-индуцированного пробоя и лазерной абляции, в том числе для лазерных импульсов фемтосекундной длительности, которые не используются в данной работе, подробно приводятся определения и законы теории излучения. На наш взгляд достаточно было бы остановиться на описании особенностей излучения лазерной плазмы как нестационарного неоднородного источника с быстроменяющимися параметрами, проблемах ее диагностики и моделирования спектров излучения.

2. Не совсем убедительным является исключение столкновительного уширения спектральных линий при моделировании спектров излучения лазерной плазмы. Не ясно, как проводилась оценка параметров штарковского уширения линий, для которых нет данных в литературе.

3. В отдельных местах диссертации имеются недоработки по стилю изложения и представлению графического материала. В качестве конкретных примеров можно привести следующие: не полностью расшифрованы переменные в формуле (1) автореферата, не удачным является выражение *статическое термодинамическое моделирование*.

Указанные замечания не затрагивают существа полученных автором результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

### **Заключение**

Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что диссертационная работа Зайцева Сергея Михайловича «Анализ сталеи методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии с применением термодинамического моделирования спектров плазмы» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решены задачи по разработке алгоритма автоматической идентификации линий элементов в спектрах лазерной плазмы и методологии проведения количественного анализа сталеи

методом ЛИЭС. Работа соответствует всем требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия.


Отзыв составлен заведующим центром “Физика плазмы” Института физики НАН Беларуси доктором физ.-мат. наук Н.В. Тарасенко.

Диссертация и отзыв заслушаны, обсуждены и одобрены на семинаре Научного совета по проблеме “Физика атомных и молекулярных структур” Института физики НАН Беларуси (протокол № 25 от 27 октября 2016 года). Заседание семинара проведено в соответствии с приказом директора Института физики НАН Беларуси № 160 от 14 октября 2016 г о проведении экспертизы диссертации С.М.Зайцева.


Отзыв принят открытым голосованием. В голосовании приняли участие 12 членов Научного совета: 7 докторов и 4 кандидата физико-математических наук.

**Результаты голосования:** ЗА – 12, ПРОТИВ – нет, ВОЗДЕРЖАЛИСЬ – нет.


Председатель Научного совета по проблеме  
“ Физика атомных и молекулярных структур”  
при Институте физики НАН Беларуси,  
доктор физ.-мат. наук

 Машко Василий Вячеславович  
В.В. Машко

Ученый секретарь Научного совета  
канд. физ.-мат. наук

 Райченко Тамара Фроловна  
Т.Ф. Райченко

Эксперт  
доктор физ.-мат. наук

 Тарасенко Николай Владимирович  
Н.В. Тарасенко

Адрес: 220072 Минск пр-т Независимости 68,  
Институт физики НАН Беларуси  
Тел.: +375 17284 1639  
e-mail: n.tarasenko@ifanbel.bas-net.by

