

УТВЕРЖДАЮ  
Директор Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки Институт  
спектроскопии Российской академии  
наук (ИСАН), д.ф.м.н.



В.Н. Задков

«3» сентября 2024 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Ващенко Павла Владимировича «Методы обработки линейчатых спектров с малым количеством отсчётов на спектральную линию», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.2.6. Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы.

Тема диссертационной работы П.В. Ващенко посвящена разработке новых методов математической обработки спектров, полученных с использованием многоэлементных детекторов излучения и предназначенных главным образом для одновременного определения широкого набора элементов Периодической системы Д.И. Менделеева методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии.

#### 1. Актуальность

В настоящее время методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии широко применяются для определения элементного состава веществ и материалов. Наиболее распространенными оптическими методами элементного анализа являются атомно-абсорбционная (ААС) и атомно эмиссионная (АЭС) спектроскопия. Метод ААС с использованием классических источников резонансного излучения типа ламп с полым катодом (ЛПК) обеспечивал более высокую чувствительность по сравнению с АЭС, однако до последнего времени он обладал существенным недостатком – «одноэлементностью». В одном цикле измерения можно было определять только один элемент. Попытки разработать конструкцию с несколькими ЛПК для определения ограниченного набора элементов не вышли из научных лабораторий и ограничились демонстрацией макетов. Важно отметить, что в качестве детектора излучения в этих приборах использовались фотоэлектронные умножители (ФЭУ).

Ситуация радикально изменилась, когда в качестве источника излучения в методе ААС стали использоваться источники сплошного спектра, которые обеспечивали одновременное возбуждение нескольких элементов. Разработка таких ААС приборов

потребовала использование принципиально других систем регистрации, а именно, многоэлементных детекторов излучения (линейных или матричных). Эти же детекторы используются и в методе АЭС. В данной работе основное внимание уделяется спектрам, зарегистрированным одномерными многоэлементными детекторами, или линейными детекторами. Полученные в работе результаты разрабатывались для линейных детекторов, однако они могут служить основой для разработки методов регистрации спектров с использованием матричных детекторов.

Первые варианты линейных детекторов (линеек) были сравнительно небольшого размера активной зоны, что существенно ограничивало спектральный диапазон регистрации. Громадным достижением фирмы «ВМК-Оптоэлектроника» и коллектива, возглавляемого д.т.н. Лабусовым В.А., явилась разработка «сборок» линеек, что обеспечило возможность одновременной регистрации широкого спектрального диапазона. Здесь уместно отметить, что, по нашему мнению, фирма является практически единственной Российской фирмой, разрабатывающей, а, главное, производящей аналитическую аппаратуру современного международного уровня.

Использование линейных детекторов (фотодетекторов или устройств с зарядовой связью) вносит определенные проблемы при регистрации аналитического сигнала. Так как детектор состоит из последовательности отдельных фотоячеек, то размер ячейки вносит искажение в регистрируемый контур линии. При построении оптимальной системы регистрации приходится искать компромиссные условия, при которых обеспечивается и максимальный спектральный диапазон регистрации, и максимальное спектральное разрешение. Выполнение таких компромиссных условий приводит к малому числу отсчетов на спектральную линию. Для многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС, это число составляет 2-5 отчётов. Малое число отсчетов на линию создает проблему правильного определения интегральной и/или максимальной интенсивности линии. При этом дрейф спектральных линий относительно фотоячеек, например, из-за изменения температуры спектрального прибора, приводит к погрешности измерения их интенсивности, которая может достигать нескольких процентов. Отдельной проблемой является измерение интенсивности линий на фоне непрерывного или структурированного спектрального фона.

Системы регистрации на основе линейных детекторов позволяют получать последовательности спектров с частотой порядка 1000 спектров/с. Такое быстрое действие системы регистрации позволяет детектировать аналит в момент его появления в зоне наблюдения при анализе сложных проб с неоднородным распределением элементов. Системы детектирования с меньшим временным разрешением «усредняли» бы сигнал

аналита за время регистрации и повышали бы пределы обнаружения его определения. Одним из примеров успешного использования МАЭС является анализ геологических проб с существенно неоднородным распределением аналитов по объему образца методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом. Использование дугового разряда с детектором МАЭС позволило снизить пределы обнаружения благородных металлов на два порядка в сравнении с классическим методом, сделав их близкими к кларковому уровню, а также получить дополнительную информацию о распределении по размеру и минеральному составу отдельных частиц в пробе. Стоит отметить, что геологические пробы характеризуются большим разнообразием химического и минерального состава, что приводит к большому количеству спектральных линий и к увеличению вероятности интерференции линий аналита и сопутствующих элементов. Это делает использование метода сложным для обработки спектров и вычисления аналитического сигнала. Следует отметить, что существенное расширение спектрального диапазона регистрации приводит к значительному увеличению объема зарегистрированных спектральных данных. Например, при одновременной регистрации всего спектрального диапазона на спектрометре Гранд-Поток с использованием 24 линейных детекторов БЛПП-4000 с типичными параметрами (частота 1000 спектров/с, полное время регистрации 16.5 с) объем зарегистрированных данных для измерения одной пробы составляет около 3 Гбайт. Обработка такого объема требует автоматизации процесса.

Использование линейных детекторов в качестве системы регистрации обеспечило развитие одного из самых перспективных направлений метода ААС – одновременной многоэлементной ААС с источником излучения непрерывного спектра и электротермическим атомизатором. Для реализации данного метода необходимо измерять зависимость быстроизменяющегося сигнала поглощения в процессе атомизации, а в качестве аналитического сигнала вычислять интегральное значение поглощения. В силу высокой чувствительности и быстрогодействия линейных детекторов при таком подходе можно обеспечить одновременный многоэлементный анализ с пределами обнаружения, сравнимыми с существующим одноэлементным методом ААС. Однако атомно-абсорбционная спектроскопия характеризуется узким линейным диапазоном определения, что требует поиска новых подходов к методам вычисления аналитического сигнала.

Использование линейных детекторов в качестве системы регистрации спектров позволяет существенно улучшить метрологические характеристики методов ААС и АЭС, но повышает требования к методам обработки спектров и вычисления аналитического сигнала. Существенный рост объема информации при использовании линейных

детекторов требует создания компьютерной модели процесса регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров, которая должна учитывать каждый этап процесса и его влияние на погрешность вычисления аналитического сигнала. Реализация такой модели с использованием современных инструментов программирования и компьютерной техники ускорит разработку новых методов обработки спектров с целью повышения метрологических характеристик методов ААС и АЭС. Всё это позволяет сделать вывод о том, что работа по теме диссертации является своевременной и актуальной.

## **2. Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Результаты, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, однозначно, обладают новизной. Об этом свидетельствуют патент на изобретение РФ, полученный автором, а также 11 статей, опубликованных им в научных изданиях из перечня ВАК, Web of Science и SCOPUS. В них отражены следующие результаты:

1. впервые предложена компьютерная модель процесса регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров с учетом специфики линейных детекторов излучения;

2. впервые предложен метод обнаружения спектральных линий, основанный на теоретической оценке шума в зависимости от уровня выходного сигнала и параметров детектора (зарядовая емкость и шум чтения), что позволяет автоматизировать алгоритмы обработки спектров и вычисления аналитического сигнала;

3. предложен метод вычисления спектрального фона, основанный на аппроксимации спектра с применением алгоритма Савитского-Голая, который позволяет автоматизировать процесс вычисления фона и аналитического сигнала в спектрах поглощения и, следовательно, повысить производительность анализа, а также улучшить метрологические характеристики результатов анализа;

4. предложен метод вычисления аналитического сигнала путем аппроксимации спектральной линии функцией псевдо-Фойгта, причем, в отличие от известных методов аппроксимации, определение параметров функции происходит с помощью итерационного алгоритма с использованием метода учета фона в окрестности линии аналита, описанного в п.3.

5. предложен метод снижения систематической погрешности вычисления интенсивности спектральной линии с малым количеством отсчетов, возникающей вследствие её дрейфа, путём линейной интерполяции и интегрирования в диапазоне, определённом по контуру спектральной линии.

### **3. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций**

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, вполне обоснованы и достоверны. Это подтверждено согласованностью расчетных и экспериментальных данных, полученных с применением государственных стандартных образцов веществ и внесенных в Госреестр средств измерений – спектрометров, прошедших метрологическую поверку. Полученные результаты соотнесены с имеющимися в научно-технической литературе данными.

### **4. Значимость работы для развития соответствующих отраслей науки и для практики**

На основе разработанной компьютерной модели процесса регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров создан набор программ по математическому моделированию, которые позволяют оценить погрешность методов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала, а также определить оптимальные параметры спектрального прибора для решения поставленной аналитической задачи.

Методы обработки спектров и вычисления аналитического сигнала, разработанные при выполнении работы, внедрены в программное обеспечение «Атом», входящее в состав многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС и спектрометров серии Гранд, зарегистрированных в Государственном реестре средств измерений РФ. Они позволили улучшить метрологические характеристики методов атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии, а также повысить их производительность.

### **5. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Результаты и выводы диссертации будут интересны многочисленным лабораториям, занимающимся спектральным анализом веществ, и разработчикам программного обеспечения обработки спектральных данных. Их рекомендуется применять при создании методик контроля состава проб в аналитических лабораториях НИИ, заводов, экологических и санитарно-эпидемиологических служб, горной и добывающей промышленности, а также кафедр аналитической химии, занятых контролем состава веществ и материалов.

### **6. Оценка содержания и оформления диссертации и автореферата, публикация результатов, соответствие паспорту специальности**

Диссертационная работа изложена грамотно, лаконично, в современном научном стиле. Она состоит из введения, логично увязанных трех глав, заключения, списка литературы и приложения с документами о патенте и внедрениях. Это законченное научное исследование.

*Во Введении* аргументирована актуальность темы исследования, представлены защищаемые положения, новизна, практическая значимость и другие ключевые аспекты диссертации.

*Первая глава* носит обзорный характер. В ней представлены преимущества и недостатки, которые дает использование линейных детекторов в качестве системы регистрации спектров, а также рассмотрены современные методы обработки спектров. Обоснованы цель и задачи диссертации.

*Вторая глава* посвящена исследованию процесса регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров линейными детекторами излучения и разработке его компьютерной модели. Проведен эксперимент, который показал, что на ширину спектральной линии в зарегистрированном спектре влияет не только шаг структуры линейного детектора, но и апертурная характеристика фотоячеек, что приводит к ухудшению разрешения спектрального прибора. Исследована апертурная характеристика детекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 на длине волны 405 нм. Предложен метод восстановления оптического спектра на фоточувствительной поверхности линейного детектора без учета влияния апертурной характеристики и имеющий лучшее разрешение, а также большее количество отсчетов на спектральную линию. Предложена модель процесса регистрации спектров с учетом контура спектральной линии, аппаратной функции спектрального прибора и характеристик линейного детектора излучения, которая позволяет с достаточной точностью определить эффективность алгоритмов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала, а также определить параметры спектрального прибора оптимальные для решения поставленной аналитической задачи. Предложена модель формы контура зарегистрированной спектральной линии и метод вычисления аналитического сигнала с её использованием. Исследовано влияние дрейфа спектральной линии с малым количеством отсчетов на систематическую погрешность вычисления её интенсивности. Показано, что такая погрешность может быть существенно снижена путём линейной интерполяции и выбора диапазона интегрирования в зависимости от формы контура спектральной линии.

*В третьей главе* рассмотрено применение разработанной модели, а также методов обработки спектров и вычисления аналитического сигнала. В атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым источником возбуждения и вводом дисперсной пробы методом просыпки-вдувания предложен метод математического разделения спектральных наложений, методы расширения линейного диапазона регистрации за счет учета эффектов самопоглощения и насыщения детектора при регистрации сигналов большой интенсивности. Эти результаты являются одним из значимых достижений диссертанта,

позволившими значительно увеличить линейный диапазон определения концентраций (например, в случае самопоглощения при анализе меди до 4 порядков). В атомно-абсорбционной спектроскопии с источником излучения непрерывного спектра и электротермическим атомизатором определено влияние параметров спектрального прибора на нелинейность градуировочной зависимости и метрологические характеристики результатов анализа (предел обнаружения, диапазон определения, воспроизводимость и правильность определения). Кроме того, предложен метод обработки атомно-абсорбционных спектров для вычисления неселективного поглощения.

**В Заключение** представлены основные результаты, полученные в ходе диссертационного исследования.

**Список литературы** содержит 74 наименования и достаточно полно охватывает публикации по теме диссертации.

**В Приложении** приведен патент на изобретение и акты о внедрении методов обработки спектров в институте общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН) и предприятии «ВМК-Оптоэлектроника». К курьезам в этом пункте относится приведение только первой страницы Патента, на которой нет фамилий авторов.

**Автореферат** оформлен надлежащим образом на 22 страницах, четко отражает суть и основные положения диссертации.

**Основное содержание диссертации изложено в 26 печатных работах:** 11 статей в научных изданиях, входящих в перечень ВАК, 1 патент на изобретение РФ, 14 публикации в материалах научных конференций. Вызывает сожаление малое число публикаций в ведущих международных аналитических журналах. Результаты работы несомненно привлекли бы внимание зарубежных коллег.

**Диссертация соответствует научной специальности 2.2.6** «Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы» и отвечает пунктам паспорта специальности:

3. Исследование оптических и оптико-электронных приборов и комплексов методами компьютерного моделирования;

12. Разработка, совершенствование и исследование характеристик приборов, систем и комплексов с использованием электромагнитного излучения оптического диапазона волн, предназначенных для решения задач:

- измерения геометрических и физических величин;
- исследования и контроля параметров различных сред и объектов, в том числе при решении технологических, экологических и биологических задач;
- создания оптического и оптико-электронного оборудования для научных исследований в различных областях науки и техники.

## 7. Замечания к диссертации

По диссертации имеются следующие вопросы и замечания.

1. В ряде мест Диссертации отмечается преимущество линеек в быстродействии. В частности, несколько раз указывается на возможность быстрой регистрации аналитического сигнала при анализе геологических пород. По мнению автора это является принципиальным достоинством, позволяющим детектировать неоднородно распределенные по объему образца примеси. Эта возможность имеется и у классических детекторов типа ФЭУ, быстродействие которых не уступает быстродействию линеек. При правильной схеме системы регистрации (стробирование) спектрометры с ФЭУ обеспечивают регистрацию динамики «выгорания» аналита из неоднородной пробы. Реальным и неоспоримым преимуществом линеек является возможность одновременной регистрации в широком спектральном диапазоне набора линий аналитов и одновременной регистрации фона в окрестности линий определяемых элементов.

2. Стр. 19. Утверждение, что взаимодействие атома в возбужденном состоянии с электронами, атомами или молекулами может приводить к вынужденному излучению кажется странным. Столкновения приводят к сбитию фазы излучения и соответствующему уширению линии.

3. Стр. 20. Приведена формула для величины столкновительного уширения

$$\Delta\lambda_c = 1.13 \cdot 10^{21} \lambda_0^2 \sigma_c \sqrt{\frac{1}{T} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}.$$

По поводу этой формулы есть вопросы. Во-первых, нет ссылки на литературу. По-видимому, это формула взята из [7]. Однако, там рассматриваются столкновения только с одним буферным газом азотом. В диссертации речь идет о столкновении с набором плазменных частиц. Поэтому результирующее сечение столкновения определяется более сложно. Информация об определении (оценки) сечения столкновений отсутствует.

Мелкие замечания.

Стр. 6, 12 отсчетов вместо отчетов.

Стр. 27. 0.4 мс вместо 0.4 мкс.

Стр. 36, 58 отсчеты вместо отчеты.

Стр. 37, первый абзац. Правильная аппроксимация фона в окрестности линии аналита повышает не только воспроизводимость, но и правильность анализа за счет правильного определения аналитического сигнала.

Стр. 40 Формула (1.8) ошибка в предделе интегрирования.

Стр. 40 Стандартное написание десятичных и натуральных логарифмов  $\lg$  и  $\ln$  и во всяком случае не  $\ln_{10}$

Стр. 40, последний абзац. Нечеткое утверждение. Метрологические характеристики это все-таки набор показателей типа правильность, воспроизводимость, пределы и т.п. Прибор появляется только в смысле возможности обеспечить эти показатели.

Стр. 42, ниже Выводы. Увеличение объема данных при использовании линеек приводит к снижению пределов обнаружения только в случае «белого» шума. В реальной практике шум далеко не всегда Пуассоновский. Утверждение по поводу экспрессности прокомментировано выше.

Стр. 46. Определение параметров линии с учетом влияния аппаратной функции - это классическая и давно решенная задача. Слишком общая формулировка утверждения вызывает возражение.

Стр. 53-55. В работе роль аппаратной функции прибора играют две функции  $F$  и  $F^S$ , что создает путаницу. Не ясно, почему выражение для  $F^S$  имеет вид свертки. Ведь в соответствии с Рис. 2.1 и Рис. 2.2 сигнал с фотоячейки зависит от места на фотоячейке, куда попадет центр линии. Кроме того, непонятно, почему применение этих функций в формулах (2.3) и (2.6) (стр. 56) соответственно приводит к одинаковым результатам.

Стр. 83. В подписи к Рис.3.9 по ошибке приведена подпись Рис.3.8.

В тексте Диссертации имеются грамматические ошибки и опечатки.

Отмеченные недостатки не снижают общей высокой оценки работы и достоверности полученных научных результатов.

#### **8. Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.**


Диссертация Ващенко Павла Владимировича «Методы обработки линейчатых спектров с малым количеством отсчетов на спектральную линию» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной задачи разработки методов обработки спектров, регистрируемых с использованием многоэлементных детекторов излучения для определения элементного состава методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии. Результаты диссертации рекомендованы к внедрению и имеют существенное значение для развития методов обработки спектральных данных с целью улучшения метрологических характеристик результатов химического анализа, а также повышения производительности анализа.

Работа полностью отвечает требованиям ВАК РФ, изложенным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Ващенко Павел Владимирович, заслуживает

присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.2.6  
Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы.

Отзыв обсужден на семинаре лаборатории аналитической спектроскопии 27 августа  
2024 г.

Отзыв подготовил  
заведующий лабораторией аналитической  
спектроскопии Институт спектроскопии  
Российской академии наук (ИСАН)  
д.ф.-м.н., профессор



Большов Михаил Александрович

108840 г. Москва, г. Троицк  
ул. Физическая, 5  
Институт спектроскопии РАН  
Тел. 8 (495) 851-0221, Email: isan@isan.troitsk.ru