

## ОТЗЫВ

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

Работа П.В. Ващенко имеет три части, которые касаются разработки компьютерных программ для атомно-спектральных приборов, разработанных фирмой "ВМК-Оптоэлектроника" (г. Новосибирск). Первая часть – это программы для обработки спектров, зарегистрированных в сцинтилляционном режиме атомно-эмиссионным спектрометром "Гранд-Поток" с дуговым источником возбуждения атомов; вторая – программы обработки спектров поглощения атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с непрерывным источником возбуждения атомов с регистрацией излучения в сцинтилляционном режиме (эта часть в отзыве не рассматривается); третья – программы некоторых этапов обработки спектров, на которые не влияет природа излучения (эмиссия или поглощение), таких как: поиск положения центра спектральной линии и способ вычисления фона под спектральной линией, восстановления контура линии по малому числу отсчетов и расчет её интенсивности.

### Замечания.

1. Автореферат составлен из кусков текста, скопированных из диссертации, оформлен неаккуратно, выводы нередко опережают результаты исследования, поэтому без обращения непосредственно к тексту диссертации, на который далее идут ссылки, сколько-нибудь положительного впечатления о выполненном исследовании не складывается.

2. В разделе "Актуальность" нет ни слова о том, что можно считать новыми методами обработки сигнала, а что старыми, традиционными. Отсутствует сравнение существующих и предложенных алгоритмов и способов обработки спектров.

3. Достоверность полученных результатов не может быть обоснована в отсутствии реальных примеров и сравнения предыдущих и новых результатов. Фраза "Адекватность компьютерной модели процесса регистрации спектров была экспериментально проверена на множестве аналитических задач как атомно-эмиссионной, так и атомно-абсорбционной спектроскопии" является декларацией и требует пояснений.

4. Автор слабо ориентируется в базовых понятиях и терминологии спектральных методов в аналитической химии, для которых предназначен атомно-эмиссионный спектрометр "Гранд-Поток" с дуговым источником возбуждения атомов и сцинтилляционной регистрацией линейчатых спектров, разработанный коллективом ООО "ВМК-Оптоэлектроника".

Автор не смог разделить понятия "метод / способ / вариант", из-за этого текст диссертации труден для понимания. Пример – фраза "Это приводит к увеличению вероятности наложений на аналитическую линию определяемого элемента линиями других элементов (спектральным наложением), что делает использование метода сложным и требовательным к обработке спектров и вычислению аналитического сигнала" (страница диссертации 7). О чем идет речь? О методе анализа или о методе/способе/варианте обработки спектров?

На странице 15 диссертации об атомно-спектральных методах написано: "Представленные методы могут решать задачи как обнаружения химических элементов в исследуемом веществе (**качественный анализ**), так и **количественного определения концентраций их содержания**". Что такое "концентраций их содержания"? Атомная

спектрометрия позволяет определять или концентрацию элемента в растворе, или содержание элемента в порошке.

Формулировку понятия "холостая проба" следовало списать из учебника М. Отто или из работы Кюри [47], а не придумывать несуразные авторские варианты (страница 16).

"Системы разложения излучения в спектр (спектральные приборы)" (страница 23). Принципиально неверное заявление. Автор должен знать, что диспергирующая система и спектральный прибор – это не одно и то же. Диспергирующая система – только одна из частей любого спектрального прибора, в том числе разных полихроматоров, разработанных фирмой ООО "ВМК-Оптоэлектроника" (таб.1.1). Другие полихроматоры (оптические спектрометры многочисленных производителей) в диссертации не рассматриваются и не обсуждаются. Несмотря на то, что, как указано ранее, аппаратная функция зависит от ширины входной щели, для вариантов спектрометра "Гранд" обсуждается только частный случай, когда ширина щели является постоянной и равна 15 мкм. То есть для спектрометров с другим размером входной щели предложенные автором модели не апробированы, могут оказаться нерабочими.

Придуманый автором термин "аналитический" способ обработки аналитического сигнала (страницы 34-35), цель которого снижение влияния мешающих элементов и расширение диапазона определяемых содержаний за счёт перехода от одной спектральной линии к другой, имеет устоявшееся название "Интерпретация спектров по способу появления-усиления аналитических линий" (ранее, в начале 20 века в период появления формулы Ломакина-Шейбе, использовали термин "способ последних линий"). Способ упоминается в ряде книг из списка литературы, но автор придумывает термины сам. Не имеет смысла выделение автором в отдельный вариант "компьютерного" способа коррекции, т.к. применение других способов обработки спектров на современных компьютеризированных приборах невозможно. Или оператор должен переписывать цифры с экрана компьютера?

5. Заявление, что "использование линейных детекторов в качестве системы регистрации спектров позволяет **за счет многократно увеличенного объема регистрируемых данных существенно улучшить метрологические характеристики методов** атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии, а также повысить их производительность", явно не соответствует действительности, т.к. погрешности методов (методик) химического анализа максимально обусловлены специфическими особенностями источников возбуждения атомов, валовым составом анализируемых проб, близостью макросоставов градуировочных и анализируемых образцов. При любом способе обработки атомных спектров порошковых образцов, вклад погрешности от нестабильности дугового электрического разряда, состава и неоднородности пробы в интенсивность аналитического сигнала (2-25% отн.) оказывается в разы больше чем погрешность от способа обработки зарегистрированного спектра. Известно, что **увеличение объема регистрируемых данных**, не приводит к улучшению точности результатов анализа, если не использовать многомерную обработку спектральной информации. Однако в работе для атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом использована только простейшая линейная градуировка по формуле Ломакина-Шейбе (страницы 15-16 диссертации). Для атомно-абсорбционной спектрометрии в обзоре автор не счёл нужным привести формулу для расчета градуировочной зависимости.

6. В работе диссертант показал неумение пользоваться знаниями и результатами исследователей, ранее работавших в этой же области науки. Неуважение к результатам их работ.

7. В скудном литературном обзоре перечислены методы обработки спектров, в основном с точки зрения разработок сотрудников ООО "ВМК-Оптоэлектроника" для

программы "АТОМ". Хотя несколько вариантов алгоритмов аппроксимации спектрального фона, используемых фирмами Perkin-Elmer и Agilent, упомянуто, но без указания их плюсов и минусов. При этом постоянно повторяется "алгоритмы отличаются достаточно высокой сложностью". Это замечание присуще всем разделам главы 1, в которых идёт перечисление любых алгоритмов. Вывод после прочтения предлагаемого обзора однозначный – с задачей №1 автор справиться до конца не смог. Самоцитирование перекрывает скудные 11 ссылок [34-41, 43 и 46] из обширного информационного потока по тематике компьютерного моделирования процессов обработки атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров.

Регулярное упоминание "сложности и многоступенчатости процесса преобразования оптического сигнала" интригует, но, в чём заключается сложность, остаётся неразгаданной загадкой до конца работы.

8. Определённая **научная новизна** в представленной работе есть, но она почти не касается методологии, которая, в основном, использована в диссертации. Эта методология обработки спектров была подробно описана ещё для сканирующих микрофотометров, а позднее линейных и матричных фотодетекторов в книгах таких авторов как: P.W.J.M. Boumans (1966) *Theory of spectrochemical excitation*; J.D. Winefordner (1976) *Trace analysis. Spectroscopic methods for elements*; K.W. Busch & M.A. Busch (1989) *Multielement detection systems for spectrochemical analysis*, а также статьях авторов G. Horlic, G.M. Niefertje, А.А. Бойцова, И.В. Емельяновой и других. В последних рассмотрены технологии и компьютерные программы для калибровки спектрометров по длинам волн (профилирование) в условиях временного и температурного дрейфа спектра относительно неподвижного детектора; использование отношения сигнал/шум для поиска границ спектральной линии и вычисления фона, влияние вкладов темнового тока, дробового шума и других шумов для надёжного поиска центра аналитических линий, включая восстановление контуров линий с самопоглощением; различных способов выбора расчёта спектрального фона и вариантов интенсивности аналитического сигнала, выбора наиболее информативных аналитических линий элементов), расчёта фона (гладкого линейного и вблизи интенсивных спектральных линий); деконволюции близко расположенных спектральных линий разной интенсивности с использованием разных алгоритмов и т.д.

Описательные модели спектрального фона, атомно-эмиссионной аналитической линии, процедур их компьютерной обработки положены в основу компьютерных программ, написанных на разных языках программирования FORTRAN4, Pascal, C++ и др. Аппроксимацию спектральной линии функцией псевдо-Фойгта использовали в программном обеспечении фотоэлектрического многоканального регистратора спектра Пульсар-7000 (НПФ "Пульсар", г. Иркутск). Таким образом, слово "впервые", с которого начинаются пункты 1 и 2, и приемы обработки из пунктов 4 и 5 раздела "**Научная новизна**", касаются только конкретных модулей программы "АТОМ", разработанных П.В. Ващенко для спектрометров производства фирмы "ВМК-Оптоэлектроника". Доказательства их универсальности и пригодности для других приборов в диссертации отсутствуют. Фраза "Однако почти все полученные результаты можно распространить и на спектры, зарегистрированные с использованием матричных детекторов" (страницы 6, 26) и обобщение в цели работы на любые "многосоставные детекторы" никак не доказаны в работе, т.к. в тексте рассмотрены примеры только для линейных детекторов фирмы ООО "ВМК-Оптоэлектроника".

Пункт 3 раздела "**Научная новизна**" и **третье защищаемое положение** вызывают сомнения, т.к. уже в статье 1987 г. Boumans P.W.J.M. & Vrakking J.J.A.M. *Inductively coupled plasmas: Line widths and shapes, detection limits and spectral interferences. An integrated picture: Plenary lecture. J. Anal. At. Spectrom. 2, 513–525*, фильтр (алгоритм) Савитского-Галая был использован для атомно-эмиссионных спектров.

Такой казус, видимо, является следствием малой информированности (начитанности) автора: список литературы содержит только 74 (!) источника.

9. Представленный в списке публикаций патент для подтверждения научной новизны (автор в списке заявителей первый) по содержанию не соответствует названию. Теория и практика сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа, включающая способ определения содержания микроэлементов, гранулометрического состава и форм их присутствия в порошковой пробе, разработаны не заявителями патента, а профессором Я.Д. Райхбаумом и его соратниками М.А. Лужновой, В.Д. Малых, А.Г. Крестьяниновым, В.Н. Морозовым, Л.К. Попялковской, В.Г. Дроковым, С.И. Прокопчуком, С.Е. Поповченко и многими другими на основе авторского свидетельства Б. Бинека [Binek V. Způsob a zařazení pro stanovení počtu a hmoty aerosolových částic. А.С. 92467 ЧССР, 1959]. Однако ни у кого из них не хватило нахальства и самомнения оформить патентом разработанный ими сцинтилляционный способ атомно-эмиссионного анализа порошковых проб.

Первые фотодиодные линейки для сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа были сделаны фирмой ООО "ВМК-Оптоэлектроника" по техническому заданию ИГХ СО РАН (составители С.И. Прокопчук и др.) в 2009 году на деньги гранта РФФИ. Естественно, что потребовалась компьютерная технология реализации сцинтилляционного анализа на новом варианте спектрального оборудования, а далее итерационное совершенствование спектрального оборудования и компьютерных программ.

Кстати, в это время на спектрометрах фирм Perkin Elmer и Thermo Scientific запись спектров с накоплением сигнала в течение 1 мс в последовательность спектров и их интегрирование уже была реализована. Эти технологии стали основой оптической спектрометрии индуктивно связанной плазмой и широко используемой сегодня масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для регистрации, исследования состава и размера отдельных частиц (single particle in situ) и разнообразия их ансамблей в пробах. Скромнее надо быть молодым исследователям, плохо ориентирующимся в потоке научной информации.

10. Чем обусловлен представленный на рис. 1.4. выбор элементов? Почему не исследовано уширение спектральных линий, например, макроэлемента – алюминия?

11. Экспериментальная проверка в разделах "Вычисление аналитического сигнала в случае «зашкаливания» отсчетов детектора" и "Вычисление аналитического сигнала в случае самопоглощения спектральной линии" (страницы 76-84) описана фрагментарно. Для доказательств правильности определения содержаний недостаточно только графического представления градуировок, необходимо для всех использованных стандартных образцов в таблице указать найденные содержания. Далее сравнить результаты, полученные с помощью разработанного способа и традиционного способа "появления-усиления линий". Так как никель, молибден, свинец и медь имеют достаточное число аналитических линий с концентрациями появления, отличающимися в 2-100 раз. Для этого нужно было воспользоваться хотя бы книгой новосибирских авторов [Арнаутов Н.В., Глухова Н.М., Яковлева Н.А. Приближенный количественный анализ природных объектов. Новосибирск: Наука, 1979. 103 с.].

Длины волн линий молибдена, указанные в тексте и на рис. 3.11, не совпадают.

12. Оформление списка литературы не соответствует требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011 "Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления". Автор допускает пренебрежение как к авторам статей, так и к издательствам, выпускающим книги. Кроме этого, для иностранных публикаций часть библиографических данных приводится на английском языке, а часть – на русском.

Оптические спектрометры фирмы ООО "ВМК-Оптоэлектроника" совершенствуются, поэтому развитие программного обеспечения "АТОМ" является **актуальным** и имеет **практическое значение**, тем более что разрешающая способность этих приборов ограничена для спектров нулевого и первых порядков, и на слабые спектральные линии нередко приходится менее 5 отсчётов (каналов или фотодиодов).

По перечисленным причинам и замечаниям считаю, что диссертационная работа П.В. Ващенко «Методы обработки линейчатых спектров с малым количеством отсчетов на спектральную линию», может быть частично признана соответствующей требованиям пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции от 01.01.2018 г.), и Павлу Владимировичу Ващенко может быть присуждена ученая степень кандидата технических наук по специальности 2.2.6 – Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы.

Васильева Ирина Евгеньевна,  
доктор технических наук (Химические науки, специальность – Аналитическая химия),  
старший научный сотрудник,  
главный научный сотрудник,  
группа атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии имени  
А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)  
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А  
Web: [www.igc.irk.ru](http://www.igc.irk.ru)  
E-mail: [vasira@igc.irk.ru](mailto:vasira@igc.irk.ru)  
Т. +7 (3952) 42 58 37



Подпись *Васильева И.Е.*  
ЗАВЕРИТЬ *06 09 2014*  
Зав. канцелярией  
ИГХ СО РАН *Александр Степанович*