

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ващенко Павла Владимировича по теме «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

Актуальность темы

Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы в виде спектрального оборудования для анализа веществ и материалов на содержание микропримесей и основных химических компонентов постоянно совершенствуются. Это обусловлено возрастающими требованиями к точности и правильности результатов анализа, к производительности, чувствительности, диапазону измеряемых концентраций, автоматизации спектрометров, в частности, атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных. Прорывной тенденцией последних лет является применение многоэлементных (пиксельных) детекторов излучения вместо фотографических пластин и фотоумножителей. Они позволяют быстро получать более детальную спектральную информацию и записывать ее на ЭВМ. Однако, новые детекторы вносят специфический вклад в аппаратную функцию спектрометра, который надо учитывать при интерпретации спектров и компьютерной обработке аналитических сигналов. Тема представленной диссертации связана с этой тенденцией и поэтому является актуальной, а ее цель в виде разработки новых методов обработки атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров при малом количестве отсчетов на спектральную линию, получаемых с использованием многоэлементных детекторов излучения имеет важное научное и практическое значение.

Научная новизна

Новыми научными результатами диссертации являются:

1. впервые предложенная компьютерная модель процесса регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров с учетом контура спектральной линии, аппаратной функции спектрального прибора и характеристик линейного детектора излучения;

2. впервые предложенный 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. метод вычисления спектрального фона, основанный на аппроксимации спектра с применением алгоритма Савитского-Голая, который в отличие от известных методов использует обратную связь, что позволяет автоматизировать процесс вычисления фона и аналитического сигнала в спектрах поглощения и, следовательно, повысить производительность анализа, а также улучшить метрологические характеристики результатов анализа;

4. 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 линий, зарегистрированных в окрестности аппроксимируемой линии, при условии того, что контур линии определяется аппаратной функцией спектрального прибора;

5. 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.

Практическая значимость

Автор на основе разработанной им компьютерной модели процесса регистрации атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров создал

набор программ, 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 автором, внедрены в программное обеспечение «Атом», для многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС и спектрометров Гранд, зарегистрированных в Государственном реестре средств измерений РФ. Они позволили улучшить метрологические характеристики методов атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии (снизить пределы обнаружения, увеличить диапазон определения, повысить воспроизводимость и правильность определения), а также повысить их производительность.

Личный вклад

Диссертант лично выполнил диссертационное исследование.

Достоверность

Как указано автором, адекватность компьютерной модели процесса регистрации спектров была экспериментально проверена на множестве аналитических задач как атомно-эмиссионной, так и атомно-абсорбционной спектрометрии. Разработанные с её помощью методы математической обработки спектров и вычисления аналитического сигнала прошли многолетнюю экспериментальную проверку в программном обеспечении «Атом», входящем в состав многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС и спектрометров оптических Гранд. Подтверждено соответствие характеристик этих приборов требованиям Росстандарта при их включении в Государственный реестр средств измерений РФ, а также положительным опытом их применения в промышленности, обеспечившим получение результатов атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа на уровне современных отечественных и международных стандартов.

Результаты диссертации обсуждались на отечественных и международных научных конференциях и опубликованы в рецензируемых журналах. Уровень публикаций отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.2.6. Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы по следующим пунктам:

п. 3. «Исследование оптических и оптико-электронных приборов и комплексов методами компьютерного моделирования»,

п. 4 «Создание и исследование методов расчета и оптимизации оптических систем, методов оценки качества оптического изображения, разработка эффективных комплексов автоматизированного проектирования оптических систем»,

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

- 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».

Оценка содержания

Диссертация Ващенко Павла Владимировича состоит из введения, одной обзорной главы, двух оригинальных глав, выводов и списка литературы (74 источников). Она изложена на 117 страницах, иллюстрирована 45 рисунками, содержит 3 таблицы и 1 приложение.

Первая глава - это литературный обзор известных решений, касающихся атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, метрологии, линейных детекторов, применяемых в качестве системы

регистрации спектров. На основании представленных сведений формулируются цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе с названием «**Разработка компьютерной модели процесса регистрации**» содержатся следующие параграфы.

Форма контура спектральной линии. Здесь автор на спектральном приборе Гранд-2 с линейными фотодетекторами БЛПП-2000 (шаг структуры 14 мкм) и БЛПП-4000 (шаг структуры 7 мкм), лампы с полым катодом ЛСП6-Э (на Cu и Zn) получил набор спектров с разными положениями спектральных линий относительно фотоячеек и сделал вывод, что на ширину спектральной линии в зарегистрированном спектре влияет не только шаг структуры линейного детектора, но и апертурная характеристика фотоячеек, которую уже нельзя считать прямоугольной (с шириной, равной шагу структуры детектора).

Апертурные характеристики фотоячеек. Здесь бескорпусные кристаллы детекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 по очереди устанавливались на двухкоординатный моторизированный стол и перемещались вдоль линии размещения детекторов с шагом 0.5 мкм и 0.25 мкм соответственно. На поверхность детектора фокусировалось излучение непрерывного лазера с длиной волны 405 нм. Диаметр светового пятна в фокусе составлял 0.7 мкм. Обнаружено, что в БЛПП-2000 в три раза больше фотогенерированных носителей попадает в соседние фотоячейки, чем у БЛПП-4000. Коэффициент взаимного влияния фотоячеек детектора БЛПП-2000 составляет 30 %, а БЛПП-4000 – 5 %. Таким образом, использование подобных детекторов приводит к ухудшению разрешения не только за счет потери пространственных частот, но и из-за апертурной характеристики фотоячейки.

Восстановление распределения интенсивности излучения в плоскости регистрации. Автор показывает, как данную задачу можно решить методом, аналогичным применяемому в реконструктивной томографии, в случае стабильного во времени источника - лампы с полым катодом ЛСП6-Э (на Cu и Zn) с применением матрицы апертурной

характеристики фотоячеек. Восстановленный оптический спектр имеет лучшее разрешение и большее количество отсчетов на спектральную линию, но данное решение не годится для практики спектрального анализа веществ.

Аппаратная функция спектрального прибора. Здесь автор обосновывает приближение, когда контур спектральной линии (или свертка аппаратной функции и апертурной характеристики фотоячейки) может быть аппроксимирован функцией псевдо-Фойгта, свернутой с прямоугольной апертурной характеристикой, ширина которой равна ширине фотоячейки. Сообщается, что вычисление параметров контура – это итерационный алгоритм, на каждом шаге которого происходит фильтрация линий (удаление слившихся линий, линий с «зашкаленными» отсчетами и др.) и вычисление параметров контура. Дан пример расчета контура линии Zn 328.23 нм, показано его совпадение с измерением на БЛПП-2000 и 4000. Данный метод снижает погрешности автоматической градуировки спектрометров по длине волны.

Компьютерная модель процесса регистрации излучения (спектров). Здесь приведены математические формулы, положенные в основу компьютерной модели. В основном это интегральные свертки спектра излучения с контуром аппаратной функции оптической части спектрального прибора, апертурной характеристики фотоячейки. Фигурируют координата вдоль плоскости регистрации, связанная с функцией калибровки прибора по длине волны, номер фотоячейки, координата центра фотоячейки, время экспозиции, темновой ток, коэффициент ослабления сигнала, определяемый спектральной чувствительностью (квантовой эффективностью) и геометрическими размерами фотоячейки, шум сигнала. Предлагается упрощающее расчеты приближение без потери точности, приемлемое для спектрометров класса Гранд-2. Графически показаны расчетные и экспериментальные спектральные линии лампы с полым катодом, свидетельствующие о хорошей работоспособности представленной автором компьютерной модели.

Вычисление аналитического сигнала с применением:

интегрирования спектральной линии (с линейной интерполяцией)

Здесь вместо традиционной ступенчатой интерполяции, применяемой в программном обеспечении Атом, автором предложена и обоснована линейная интерполяция и показана соответствующая функция. Отмечается, что в случае дрейфа спектральной линии вдоль фотоячеек линейного детектора, снижается систематическая погрешность. На графике показан результат такой интерполяции;

аппроксимации спектральной линии контуром аппаратной функции. Аппроксимация происходит путем минимизации СКО. Показан пример вычисления интенсивности спектральной линии путем аппроксимации контуром аппаратной функции при 3 и 5 отсчетах;

оценки погрешности вычисления аналитического сигнала. Автор показывает, что линейный способ интерполяции приводит к существенному снижению влияния дрейфа спектральных линий на ОСКО интенсивности в сравнении со ступенчатым. Применение функции контура спектральной линии для вычисления интенсивности свободных от наложений спектральных линий нецелесообразно. В случае дрейфа спектра относительно линейного детектора излучения существуют оптимальные диапазоны интегрирования (не равные целому количеству отсчетов), использование которых позволяет значительно снизить погрешность вычисления аналитического сигнала при малом диапазоне интегрирования. Экспериментально показано, что систематическая погрешность измерения аналитического сигнала, вызванная дрейфом спектра относительно фотоячеек линейного детектора, составляет не более 0.3 % при линейном способе интерполяции и размере диапазона интегрирования 1.6 и 2.7 отсчетов при использовании детекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 соответственно.

Обнаружение спектральных линий. Здесь автор предлагает использовать более эффективный критерий обнаружения абсорбционной

линии в условиях переменного во времени неселективного фона, основанный на отношении сигнал-шум и рассчитываемый с использованием модели шума выходного сигнала линейного детектора по зарегистрированному спектру. Выводятся рабочие формулы. Дан пример, обнаруженного таким образом спектра.

Третья глава с названием «**Применение компьютерной модели в практике атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа**» состоит из соответствующих параграфов. Вначале автор обращает внимание на работу атомно-эмиссионного спектрометра с дуговым возбуждением и вводом дисперсной пробы методом просыпки-вдувания. Он показывает, что его **метод вычисления аналитического сигнала, описанный в предыдущей главе, эффективен в случае спектральных наложений**, когда использование классических методов разделения спектральных линий разных элементов затруднено ввиду малого количества отсчетов на линию. Рассмотрена модельная ситуация при параметрах, свойственных спектральному прибору Гранд-2 (полихр. I, разрешение 6.2 пм при входной щели 15 мкм) с анализатором МАЭС и линейными детекторами БЛПП-2000. Автор утверждает, что если известна форма контура спектральных линий, то возможно измерение интенсивности аналитической линии, на которую накладывается мешающая, и оценка ОСКО результатов измерения.

Далее аналогичным образом автор демонстрирует **вычисление аналитического сигнала в случае «зашкаливания» отсчетов детектора** своим методом. Он показывает, его аппроксимация сигнала контуром аппаратной функции увеличивает верхнюю границу линейного диапазона графика на 2 порядка при систематической погрешности менее 10 %.

Вычисление аналитического сигнала в случае самопоглощения спектральной линии по методу диссертанта путем аппроксимации спектральной линии модифицированной функцией псевдо-Фойгта, в которой по аналогии с законом Бугера-Ламберта, был добавлен множитель описывающий самопоглощение, дает существенный выигрыш.

Аппроксимация происходит путем минимизации СКО методом градиентного спуска. Предварительно были сняты спектры стандартных образцов различных горных пород для нахождения аппаратной функции прибора. В качестве анализируемых линий были выбраны: Cu 327.3954 нм, Cu 324.7532 нм, Pb 287.3311 нм, Ni 305.0818 нм и Mo 313.2594 нм. Вычисление интенсивности путём аппроксимации линии увеличило диапазон определяемых концентраций примерно на 4 порядка.

В заключительном параграфе этой главы рассмотрен **атомно-абсорбционный спектрометр с источником непрерывного спектра и электротермическим атомизатором**. Построена компьютерная модель процесса регистрации спектров и вычисления аналитического сигнала, учитывающая параметры линии поглощения и аппаратной функции, интенсивность источника, рассеянного в приборе излучения и другие факторы. Разработано программное обеспечение на языке Python. С его помощью установлено влияние параметров спектрометра на предел обнаружения, воспроизводимость, правильность и диапазон определения элементов. Предложен эффективный метод компьютерной обработки атомно-абсорбционных спектров с автоматической компенсацией неселективного поглощения.

Итоговые выводы отражают основные достижения диссертационного исследования.

Публикации, отражающие основное содержание диссертации, опубликованы в 11 научных статьях в рецензируемых научных журналах, 14 тезисах докладов в материалах научных конференций и одном патенте на изобретение РФ (№ 2 702 854).

Замечания по диссертационной работе

Сначала по оформлению.

1. Название не соответствует заявленной специальности 2.2.6 – Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы. Вместо

«линейчатых спектров» надо было написать для ясности, хотя бы, «оптических спектров». Линейчатые спектры бывают и в акустике.

2. В названии диссертации ключевым словосочетанием является «Методы обработки линейчатых спектров», но к моему удивлению в названиях глав и параграфов ни разу не использовано слово «метод». Хотя по логике ожидаются параграфы типа «Метод обработки такой-то...».

3. Рисунки часто расположены выше мест их первого упоминания в тексте, например, на стр. 98.

4. Подписи к рисункам, таблицам и список литературы оформлены не по ГОСТу.

5. Часто страницы заполнены не до конца с большими пробелами (стр. 18, 54, 61, 65, 67, 82, 83, 94, 96, 99).

6. У абзаца внизу стр. 78 уменьшен межстрочный интервал.

7. Встречаются ошибки в окончаниях слов и расстановке запятых.

Замечания по существу.

8. Обзорная глава 1 в избытке содержит элементарные сведения о спектральных методах и приборах, но недостаточно полно передает состояние исследований и разработок в области обработки спектров. Например, нет ссылок на работы по вейвлет-анализу, методам статистической регуляризации и нейронных сетей в прикладной спектроскопии. Список приведенных ссылок скуден.

9. В главе 1 и далее упоминаются только линейные детекторы БЛПП-2000 и 4000, используемые фирмой ВМК-Оптоэлектроника. Ничего не говорится о том, какие линейные детекторы используют другие производители спектральных приборов, в том числе зарубежные фирмы, насколько они отличаются параметрами. Не ясно, применимы ли методы диссертанта к этим детекторам?

10. В конце диссертации не указаны дальнейшие перспективы развития темы.

11. Понятно, что результаты диссертации позволили улучшить спектральные приборы отечественной фирмы ВМК-Оптоэлектроника, но диссертант не отметил мирового лидера в этой области, и превосходят ли защищаемые диссертационные результаты мировой научный и технический уровень?

Общая оценка работы

Диссертация Ващенко Павла Владимировича на тему «Методы обработки линейчатых спектров с малым количеством отсчётов на спектральную линию» и ее автореферат написаны в современном научно-техническом стиле, но не очень аккуратно оформлены. Тем не менее, автореферат полностью отражает суть работы. Сделанные замечания не умаляют ценности полученных результатов. Диссертация является завершённой научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно на высоком научном уровне с использованием современных программных средств и сложного оптико-электронного оборудования, которое в итоге им в значительной степени усовершенствовано. Поставленные задачи диссертантом успешно решены, цель исследования достигнута.

Диссертация отвечает всем требованиям ВАК РФ, изложенным в п. 9 Положения ВАК РФ «О присуждении ученых степеней», (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), 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.

Официальный оппонент

профессор кафедры общей физики Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета,

Доктор технических наук по специальности 2.2.8. Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды, доцент

«20»_08_2024 г.

Захаров Юрий Анатольевич

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Институт физики
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.
Тел.:+7(843)233-77-11, моб. 89053193670, e-mail: zaha1964@yandex.ru

Я, Захаров Юрий Анатольевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

