

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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

Актуальность темы исследования

Рассматриваемая работа посвящена развитию области атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии (АЭС и ААС), а также развитию связанных с этим методов обработки больших объёмов спектроскопической информации. Данное направление имеет большое практическое значение для анализа химического состава геологических проб и ряда других прикладных задач. Эти методы отличаются высокой чувствительностью. Предложенные автором методы математической обработки измерений позволяют с высокой точностью достаточно быстро регистрировать и обрабатывать спектры в процессе атомизации пробы, и благодаря этому определять форму присутствия вещества в дисперсной пробе, её гранулометрический состав, распределение по размеру. Регистрация спектров с разрешением во времени в САЭС позволяет определять наличие элементов в широком диапазоне концентрации. Таким образом, работа соискателя является актуальной и направлена на решение важных народно-хозяйственных задач.

Общая характеристика и содержание работы

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.2.6 – «Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы».

Диссертация содержит 117 страниц, иллюстрирована 45 рисунками, содержит 3 таблицы и 1 приложение. Работа состоит из Введения и трёх глав, включая обзор литературы. Список литературы содержит 74 работы отечественных и зарубежных авторов.

Во Введении автор работы формулирует основные задачи, которым посвящена диссертация. Перечисляются главные направления развития и связанные с ними проблемы, на решение которых направлена данная работа. Объясняются причины, по которым работа является актуальной и

практически значимой. Приводятся данные об объёме и структуре диссертации и перечислены защищаемые положения.

В первой главе диссертации приводится достаточно чёткое и полное описание современных методов АЭС и ААС, как с технической экспериментальной стороны, так и используемых методов математической обработки. Подробно описывается процесс проведения измерений. Приводятся основные понятия для этой области. Перечислены физические эффекты, определяющие получаемые спектральным прибором результаты измерения и формирующие контуры спектральных линий. Описываются методы, применяемые для атомизации определяемого вещества в пробе. В этой же главе описываются системы регистрации спектров на основе многоэлементных детекторов излучения. Соискатель указывает главные трудности в регистрации и обработке спектров, такие как нестабильность спектров во времени, влияние характеристик спектральных приборов и процессов, происходящих при регистрации спектров, таких как неселективное поглощение, самопоглощение, рассеяние света в приборе, шум чтения и характеристики фотоприёмного устройства. Описываются ранее применявшиеся методы математической обработки спектров для вычисления аналитического сигнала, учитывающие перечисленные факторы. В работе отмечается проблема одновременного сочетания необходимых параметров спектрального прибора – расширение спектрального диапазона противоположно отражается на разрешающей способности спектрометра. В аппаратной части применяются кластеры линейных одномерных многоэлементных детекторов, расположенных в фокальной плоскости прибора. При этом, достигаемая разрешающая способность обеспечивает критически малое количество отсчётов на одну спектральную линию. Чтобы компенсировать этот недостаток информации соискателем предложены специальные методы обработки измерений.

Вторая глава посвящена разработанной соискателем компьютерной модели. На этапе математической обработки измеренных спектров определяющую роль играют разработанные автором модели и методы, основанные на исследовании свойств спектрального прибора и апертурных характеристик фотоячеек линейного детектора. Автор формулирует задачу восстановления распределения излучения (оптического спектра) в плоскости регистрации вдоль линейного детектора, которое не зависит ни от положения спектра относительно фотоячеек детектора, ни от типа

используемого детектора излучения. Формулируется в общем виде математическая постановка задачи и производится её сведение к системе линейных уравнений. Соискатель отмечает, что напрямую применять такую схему не всегда возможно, поскольку она требует стабильности спектров во времени и определения апертурной характеристики фотоячеек детектора на всех участках спектрального диапазона. Поэтому описанная проблема увеличения разрешения спектра решается новыми, предложенными автором методами с использованием математических моделей, позволяющих восстанавливать утраченную информацию, по сути, между отсчетами и с учётом взаимного влияния фотоячеек друг на друга. Далее, автор показал, что поскольку ширина линий определяемых элементов намного меньше ширины аппаратной функции спектрометра, то контуры регистрируемых линий хорошо аппроксимируются предложенной им функцией псевдо-Фойгта. Соискателю удалось также составить модель аппаратной функции прибора с учётом её асимметрии, влияния эффектов самопоглощения линий и прочих факторов. Автор описывает известную ступенчатую интерполяцию спектра между отсчётами и новые, предложенные им методы - линейная интерполяция и интерполяция контуром псевдо-Фойгта. Приводятся графики результатов и среднеквадратичных ошибок для сравнения прежних и новых методов, показана целесообразность применения линейной интерполяции при вычислении аналитического сигнала. В этой же главе описана предложенная автором модель шума, позволяющая автоматически находить линии в зарегистрированном спектре.

Соискателем предложены методы вычитания мешающего фона, вычитания спектральных линий посторонних элементов, но кроме этого — методы подгонки моделей к насыщенным (зашкаливающим, поэтому искажённым) зарегистрированным линиям, что позволяет восстанавливать аналитический сигнал в существенно больших пределах.

В третьей главе рассмотрено применение разработанных методов обработки и вычисления аналитического сигнала в реальных измерениях АЭС и ААС. Описывается используемая экспериментальная установка и применённые в ней элементы для спектральных диапазонов 190-350 и 350-855 нм. Указываются применяемые градуировочные пробы. Проведено сравнение полученных результатов с вычислениями при помощи разработанной компьютерной модели процесса регистрации и обработки спектра. Приведены таблицы и графики, подтверждающие хорошее согласие

между предсказаниями модели и данными, полученными из экспериментов. Одна из решаемых проблем состояла в том, что большие объёмы данных и одновременно — усложнённые математические методы обработки делают невозможным проводить обработку вручную, даже имея вычислительные программы. Требуется разработка специальных программных средств автоматизации для корректного вычисления и отсеивания всей ненужной информации, в том числе шума и вычитания спектральных линий посторонних элементов в пробе. Автор предложил метод вычисления параметров аппаратной функции прибора непосредственно из измеренного на текущий момент спектра. Для вычитания посторонних спектральных линий и фоновой подложки автор применил аппроксимацию аппаратной функцией и адаптивную процедуру по методу Савитского-Голая соответственно. Общий фон в спектре определяется и вычитается при автоматическом маскировании спектральных линий, а для автоматического обнаружения линий используется хорошо проработанная модель шума. Всё это не только решило данную проблему, но и позволяет во многих случаях достичь максимально возможную экспрессность анализа состава геологических проб.

В заключении приведены основные результаты работы:

- Исследован процесс регистрации спектров линейными детекторами, в том числе влияние их апертурных характеристик, которые были определены экспериментально. Предложен в общем виде алгебраический метод решения обратной задачи для восстановления распределения интенсивности излучения на поверхности линейного детектора по набору зарегистрированных спектров, отличающихся положением относительно фотоячеек детектора;
- Предложен метод обнаружения спектральных линий в зарегистрированных спектрах, основанный на теоретической оценке шума в зависимости от выходного сигнала и параметров фотоячейки, который позволяет проводить автоматическую обработку спектров;
- Предложен метод вычисления спектрального фона, с применением адаптивного алгоритма Савитского-Голая. Метод позволил автоматизировать процесс вычисления фона и аналитического сигнала в спектрах поглощения и, следовательно, повысить экспрессность проведения анализа. Кроме этого он улучшил метрологические характеристики результатов анализа;

- Предложен метод вычисления аналитического сигнала при малом количестве отсчетов на спектральную линию и её асимметричном контуре путем аппроксимации линии функцией псевдо-Фойгта, параметры которой определяются автоматически по зарегистрированному спектру. Показано значительное снижение погрешности вычисления аналитического сигнала и увеличение диапазона определения в случае мешающих линий других элементов, «зашкаленных» отсчетов и самопоглощения. Так, например, в случае «зашкаленных» отсчетов линейный диапазон градуировочного графика линии меди был увеличен на 2 порядка, а в случае самопоглощения диапазон определяемых концентраций меди в стандартных образцах горных пород, руд и песчаников был увеличен на 4 порядка.
- Немаловажным достижением является разработанная автором компьютерная модель процесса регистрации спектра, учитывающая все главные влияющие факторы, такие как аппаратная функция спектрометра, с учётом эффектов самопоглощения, неселективного поглощения, рассеяния внутри прибора, апертурные характеристики фотодетекторов и ряд других. Модель позволяет имитировать процесс регистрации и делать предсказание, которое можно сравнить с экспериментом, даёт возможность оценки погрешностей вычисления аналитического сигнала, погрешностей прежних и новых разрабатываемых методов обработки на данный момент и в будущем. Такая модель имеет большое практическое значение для дальнейшего развития области АЭС и ААС.

Достоверность и обоснованность результатов подтверждается приведёнными автором таблицами полученных экспериментальных данных и рисунками, подтверждающими согласие построенной компьютерной модели с реальным процессом регистрации спектра. Приведены сравнительные оценки среднеквадратичных ошибок для прежних и новых способов интерполяции и вычисления аналитического сигнала. Разработанные автором методы и программы испытаны и внедрены в промышленности в приборах, внесённых в государственный реестр средств измерений.

Практическая значимость диссертации

Результаты исследования и построенная компьютерная модель позволяет определить характеристики новых разрабатываемых методов

обработки спектров. Предложенные в диссертации методы аппроксимации контуров линий, учёта фона и шума, вычета посторонних линий и обработки «зашкаленных» линий позволяют существенно улучшить пределы обнаружения веществ в пробах, и на порядки расширить диапазон измерения их концентраций. Считаю, что данное достижение и созданная компьютерная модель выводят АЭС и ААС на новый уровень возможностей и качества.

Публикации, отражающие основное содержание диссертации

По материалам диссертации опубликованы 11 научных статей в рецензируемых научных журналах, 14 тезисов докладов в материалах научных конференций и один патент на изобретение РФ (№ 2 702 854).

Работа П.В. Ващенко достаточно хорошо структурирована. Материал изложен отчётливо и подробно. *Автореферат* с необходимой полнотой отражает содержание диссертации. Автором проделана большая работа по исследованию всех этапов процесса измерений в АЭС и ААС. Очень серьёзная работа проделана для разработки методов восстановления спектров с малым количеством отсчётов на спектральную линию, методов учёта фона, вычитания мешающих линий и обработки искажённых линий с интенсивностью, превышающей измерительную шкалу спектрометра. Разработанные автором методы расширяют диапазон измерения концентраций веществ, в ряде случаев до четырех порядков. Возможность определения интенсивности аналитической линии при наложении мешающей линии на расстоянии 0.5 отсчёта с погрешностью менее 5 % является сильным результатом, который впечатляет. П.В. Ващенко проявил себя как квалифицированный специалист, обладающий необходимыми знаниями и навыками для проведения исследовательских задач и решения трудоёмких вычислительных задач на мировом научном уровне.

Отмечая высокий уровень работы, необходимо сделать некоторые замечания:

1. Во введении (стр. 8) сказано, что требуется создать компьютерную модель процесса регистрации спектров с помощью многоэлементных детекторов излучения. Почему модель компьютерная, а не математическая? Тут есть какой-то нюанс?
2. В некоторых формулах недостаточно строгая математическая упорядоченность. Так, в формуле (2.6) слева от знака равенства строит

функция интенсивности (I) от длины волны, а в следующей формуле (2.7) стоит эта же функция, но от пространственной координаты. Если это одна функция, математически правильно в формуле (2.7) ставить в качестве аргумента описанную ранее переходную функцию частотной шкалы из пространственного положения в длину волны.

3. Аналогично, в следующей формуле, но без номера, аппаратная функция имеет в качестве аргумента длину волны, но в следующем выражении, под интегралом записан тот же символ, но с пространственной координатой в качестве аргумента. Математически строго говоря, здесь тоже нужна функция перехода между пространственной координатой и длиной волны. Нет сомнений в том, что в компьютерных моделях и процедурах эти моменты учтены, иначе приборный комплекс не мог бы работать.
4. Не ясно, зачем выбирать определенный диапазон интегрирования (рис. 2.14, стр. 66), если можно сразу аппроксимировать формой контура линии?
5. В диссертации встречается несколько опечаток. Но эти опечатки не искажают содержание.

Перечисленные замечания не меняют общей ценности работы и полученных достижений.

Заключение

Диссертация П.В. Ващенко «Методы обработки линейчатых спектров с малым количеством отсчетов на спектральную линию» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной научно-технической задачи разработки новых методов обработки атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров при малом количестве отсчетов на спектральную линию, получаемых с использованием многоэлементных детекторов излучения, для улучшения метрологических характеристик методов атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Работа полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, изложенным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения 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

Щербаков Анатолий Петрович
Старший научный сотрудник
Лаборатории молекулярной спектроскопии
кандидат физико-математических наук

Щербаков А.П.
«28» 08 2024 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт оптики атмосферы им. В.Е.Зуева Сибирского отделения РАН,
634055, г. Томск, площадь Академика Зуева, 1,
Тел: 8 (3822) 491-111
E-mail: molnija2@inbox.ru

Подпись Щербакова А.П. заверяю

Учёный секретарь ИОА СО РАН
кандидат физико-математических наук



Кураева Т.Е.
«28» 08 2024 г.