

“УТВЕРЖДАЮ”

И.О. Директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института аналитического приборостроения Российской академии наук (ИАП РАН) _____


А.А. Евстратов

«28» мая 2021 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института аналитического приборостроения Российской академии наук по диссертации **Панчука Виталия Владимировича** «Развитие ядерной гамма-резонансной и рентгеновской спектроскопии на основе хемометрических подходов», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.2 Приборы и методы экспериментальной физики

Диссертация «Развитие ядерной гамма-резонансной и рентгеновской спектроскопии на основе хемометрических подходов» выполнена на кафедре аналитической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте аналитического приборостроения РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Панчук Виталий Владимирович работал на кафедре аналитической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» в должности доцента и по совместительству в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте аналитического приборостроения РАН в должности научного сотрудника.

В 2002 г. окончил Санкт-Петербургский государственный университет по специальности “Программное обеспечение вычислительной техники и автоматизированных систем”. Ученая степень кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.02 – “аналитическая химия” присуждена 20.10.2005 г. диссертационным советом Санкт-Петербургского государственного университета.

Научный консультант - Кирсанов Дмитрий Олегович, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

По итогам доклада соискателя по материалам диссертации принято следующее заключение:

1. Актуальность темы диссертационной работы связана с поиском новых методических подходов для качественного и количественного анализа в ядерной гамма-резонансной (мессбауэровской) и рентгеновской спектроскопии (рентгено-флуоресцентном анализе, РФА). Несмотря на широкий спектр разработанных к настоящему времени способов анализа в рамках этих методов, создание новых материалов и технологий требует поиска новых методологических решений для химического анализа состава сырья, промежуточных и конечных продуктов. Основные задачи при этом заключаются в повышении чувствительности и точности анализа, а также в расширении аналитических возможностей методов. Настоящая работа посвящена решению этих задач путем совершенствования методов обработки экспериментальных данных за счет применения хемометрических методов.

2. Личный вклад соискателя в теоретические и практические результаты диссертационной работы заключался в постановке задачи исследования, проведении экспериментальных измерений, построении математических моделей для обработки экспериментальных данных, обсуждении полученных результатов, формулировании выводов и подготовки материалов для опубликования.

- Способ проведения количественного анализа в абсорбционной мессбауэровской спектроскопии с применением легкодоступных образцов сравнения был разработан в соавторстве с Бутаевой Е.В., Гребенюком А.В., Иркаевым С.М., и Семеновым В.Г.

- Разработка подхода для серийной обработки мессбауэровских спектров на основе многомерного разрешения кривых выполнялась в соавторстве с Дебюс Б. Гусевым Б.А., Савиновым С.С., Попковым В.И., Легиным А.В., Семеновым В.Г., Кирсановым Д.О.

- Способ определения содержания примесных элементов в условиях сильного перекрытия линий на основе регрессии с проецированием на латентные структуры (ПЛС-регрессии) был разработан в соавторстве с Семеновым В.Г., Кирсановым Д.О., Легиным А.В., Гойденко А.А., Хайдуковой М.М.

- Разработка подхода преобразования аналитических сигналов между приборами, основанными на различных физических принципах осуществлялась в соавторстве с Семеновым В.Г., Кирсановым Д.О., Легиным А.В., Оленевой (Бойченко) Е.С.

- Способ количественного анализа многокомпонентных проб с сильным интерференционными эффектами на основе многомерного разрешения кривых с корреляционными ограничениями был разработан в соавторстве с Дебюс Б., Легиным А.В., Семеновым В.Г., Кирсановым Д.О.

- Процедура сглаживания сигналов на основе ПЛС регрессии была предложена в соавторстве с Семеновым В.Г., Кирсановым Д.О., Легиным А.В.

3. **Достоверность** результатов научных положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертационной работе, подтверждается корректностью применяемых для решения поставленных задач математических подходов; большим объемом экспериментальных данных, подтверждающих основные выводы и научные положения, полученных с использованием современных инструментальных средств; использованием стандартных, аттестованных референтными методами образцов известного состава как для построения применяемых в работе моделей, так и для их проверки; статистической обработкой результатов анализа; а также результатами практической апробации разработанных методик анализа. Построение математических моделей и обработка полученных данных были осуществлены с использованием адекватного программного обеспечения.

4. **Научную новизну** работы составляют:

- разработка новых математических подходов к обработке данных, получаемых в ядерной гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии и в рентгенофлуоресцентном анализе.; новом подходе к проведению количественного анализа методом мессбауэровской спектроскопии с использованием образцов сравнения, отличающихся по составу от анализируемых образцов;

- обосновании применимости метода многомерного разрешения кривых для серийной обработки мессбауэровских спектров реальных образцов с установлением основных преимуществ и ограничений метода;

- разработке общей схемы определения содержания следовых количеств металлов в водных растворах методом энерго-дисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа с применением хемометрических подходов;
- разработке нового дизайна градуировочных смесей для построения регрессионных моделей на основе методов равномерного заполнения n-мерного концентрационного пространства произвольным числом образцов;
- обосновании способа конвертации экспериментальных данных между методами, основанными на различных физических принципах для создания универсальных градуировочных моделей;
- разработке хемометрических подходов для определения степени окисления элементов методом рентгенофлуоресцентного анализа;
- использования метода проекций на латентные структуры для фильтрации спектральных данных.

5. Практическая значимость.

В результате выполнения работы найдены новые подходы к проведению количественного и качественного анализа методами мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии. Найденные методические решения позволили сократить трудоемкость и время выполнения анализов, повысить чувствительность и расширить аналитические возможности методов без модернизации аналитического оборудования или усложнения процедуры анализа. Предложенный способ количественного анализа в мессбауэровской спектроскопии позволил уменьшить в несколько раз погрешность количественного определения различных форм аналита в реальных объектах, а также упростить проведение анализа по сравнению с ранее предложенным способом. Применение метода многомерного разрешения кривых в мессбауэровской спектроскопии позволило автоматизировать процесс обработки спектров и, тем самым, упростить извлечение качественной и количественной информации об анализируемых объектах. Применение регрессии на основе проецирования на латентные структуры (ПЛС-регрессии) для количественного анализа в РФА позволило в 5-10 раз уменьшить погрешность при определении следовых количеств элементов в водных растворах по сравнению с традиционным способом обработки данных. Разработанный способ конвертации данных между методами, основанными на различных физических принципах, позволит создавать универсальные градуировки для определения содержания аналитов с помощью разнообразных аналитических инструментов. Предложенный подход определения степени окисления аналита в твердых средах методом РФА с использованием серийно-выпускаемых спектрометров существенно расширяет возможности метода в плане его

использования для вещественного анализа. Способ построения многомерных регрессионных моделей с использованием минимального числа градуировочных образцов для определения содержания аналитов позволяет существенно сократить трудоемкость и стоимость анализа образцов сложного состава. Разработанный способ фильтрации спектральных данных, основанный на ПЛС-регрессии, позволил в несколько раз увеличить соотношение сигнал/шум спектральных линий без существенного искажения их формы и уменьшить погрешности количественного анализа с использованием градуировочных моделей. Разработанный метод может найти применение для фильтрации шумов в спектральных, хроматографических, электрохимических и других методах.

6. Апробация работы.

Материалы диссертационной работы неоднократно докладывались на все-российских и международных научных конференциях:

- The International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME) (г. Гамбург, 2015, Германия; г. Санкт-Петербург, 2017, Россия; г. Дальян, 2019, Китай);

- II и III Всероссийские конференции по аналитической спектроскопии (Туапсе, Россия 2015, 2019г.);

- XIV Международная конференция “Мёссбауэровская спектроскопия и её применения”(ICMSA) (Казань, Россия, 2016);

- Winter Symposium on Chemometrics (WSC) (г. Саратов, 2020; г. Санкт-Петербург, 2018; г. Самара, 2016; г. Томск, 2014 все – в РФ);

Третий съезд аналитиков России (Москва, 2017, Россия).

7. Полнота изложения материала и ценность научных работ.

Основное содержание диссертации отражено в 19 статьях научных журналов, включенные в Перечень ВАК Минобрнауки РФ или в базы Web of Science/Scopus, 14 материалах все-российских и международных научных конференций.

В рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень ВАК, соискателем опубликованы:

- Debus B. On the potential and limitations of multivariate curve resolution in Mössbauer spectroscopic studies / Debus B., **Panchuk V.**, Gusev B., Savinov S., Popkov V., Legin A., Semenov V., Kirsanov D. // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. - 2020. - V. 198. - статья № 103941. – Режим доступа: <https://www.sciencedirect.com/journal/chemometrics-and-intelligent-laboratory-systems>

- **Panchuk V.** Application of chemometric methods to XRF-data – A tutorial review / Panchuk V., Yaroshenko I., Legin A., Semenov V., Kirsanov D. // *Analytica Chimica Acta*. - 2018. –V. 1040. - P. 19-32.
- **Panchuk V.** Signal Smoothing with PLS Regression / Panchuk V., Semenov V., Legin A., Kirsanov D. // *Analytical Chemistry*. - 2018. - V. 90(9). - P. 5959-5964.
- **Panchuk V.** Calibration transfer between different analytical methods / Panchuk V., Kirsanov D., Oleneva E., Semenov V., Legin A. // *Talanta*. - 2017. - V.170. - P. 457-463.
- **Panchuk V.V.** Determination of the oxidation state of iron by X-ray fluorescence spectroscopy using chemometric approaches / Panchuk V.V., Rabdano N.O., Goidenko A.A., Grebenyuk A.V., Irkaev S.M., Semenov V.G. // *Journal of Analytical Chemistry*. - 2017. - V.72(6). - P. 662-670.
- Debus B. Three-point multivariate calibration models by correlation constrained MCR-ALS: A feasibility study for quantitative analysis of complex mixtures / Debus B., Kirsanov D.O., **Panchuk V.V.**, Semenov V.G., Legin A. // *Talanta*. - 2017. - V.163. - P.39-47.
- Гребенюк А.В. Оптимизация геометрических условий проведения абсорбционного мёссбауэровского эксперимента / Гребенюк А.В., Иркаев С.М., **Панчук В.В.**, Семенов В.Г. // *Научное приборостроение*. - 2017. - Т.27. - № 1. - С.66-71.
- Бутаева Е.В. Новый алгоритм количественного анализа в мёссбауэровской спектроскопии / Бутаева Е.В., Гребенюк А.В., Иркаев С.М., **Панчук В.В.**, Семенов В.Г. // *Научное приборостроение*. - 2016. - Т.26. - №2. - С.54-59.
- Kirsanov D. Improving precision of X-ray fluorescence analysis of lanthanide mixtures using partial least squares regression / Kirsanov D., **Panchuk V.**, Goydenko A., Khaydukova M., Semenov V., Legin A. // *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. - 2015. - V.113. - P.126-131.
- Kirsanov D. A sample-effective calibration design for multiple components / Kirsanov D., **Panchuk V.**, Agafonova-Moroz M., Khaydukova M., Lumpov A., Semenov V., Legin A. // *Analyst*. - 2014. - V.139(17). - P.4303-4309.
- Беляев А.А. Методологические проблемы количественного анализа в мёссбауэровской спектроскопии / Беляев А.А., Володин В.С., Иркаев С.М., **Панчук В.В.**, Семенов В.Г. // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. - 2010. - Т.74. - №3. - С.355-359.

В трудах всероссийских и международных конференций:

- **Panchuk V.V.** Spectral data smoothing with PLS regression / **V.V. Panchuk**, V.G. Semenov, A.V. Legin, D.O. Kirsanov // *Book of abstract International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect – 2019* (1-6 сентября 2019, Дальянь, Китай), p. 89

- **Panchuk V.V.** X-ray fluorescence analysis of lanthanide mixtures using partial least squares regression / **V.V. Panchuk**, D.O. Kirsanov, A.A. Goydenko, M.M. Khaydukova, S.M. Irkaev, A.V. Legin, V.G. Semenov// Tenth Winter Symposium on Chemometrics (29 февраля – 4 марта, Самара, Россия), p.38

8. Все полученные автором результаты, в части количественного анализа методом мессбауэровской спектроскопии с использованием образцов сравнения, отличающихся по составу от анализируемых образцов; применения метода многомерного разрешения кривых для серийной обработки мессбауэровских спектров; использования регрессии, основанной на проецировании на латентные структуры, для определения следовых количеств лантанидов в водных растворах методом РФА-ЭД; нового дизайна градуировочных смесей для построения регрессионных моделей на основе равномерного заполнения n-мерного концентрационного пространства произвольным числом образцов; конвертации экспериментальных данных между методами, основанными на различных физических принципах для создания универсальных градуировочных моделей; способа определения степени окисления элементов методом рентгенофлуоресцентного анализа на основе хемометрических подходов; использования метода проекций на латентные структуры для сглаживания спектральных данных, являются новыми.

9. Диссертация по своей тематике соответствует паспорту специальности 1.3.2. (ранее 01.04.01) – «Приборы и методы экспериментальной физики» и удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Тематика диссертационной работы соискателя полностью соответствует паспорту специальности 1.3.2 (01.04.01), а именно, пункту 2 «Разработка новых принципов и методов измерений физических величин, основанных на современных достижениях в различных областях физики и позволяющих существенно увеличить точность, чувствительность и быстродействие измерений. Разработка и создание научной аппаратуры и приборов для экспериментальных исследований в различных областях физики» и пункту 8 «Разработка методов математической обработки экспериментальных результатов. Моделирование физических явлений и процессов». Также отмечается соответствие работы отрасли физико-математические науки, поскольку диссертация относится к «разработке новых направлений и методов физических исследований и к разработке методов математической обработки экспериментальных результатов».

Доклад соискателя по диссертации и его обсуждение проведены на ученом совете (протокол № 5 от 28.05.2021). Принято положительное заключение о рекомендации диссертации к защите на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.2 – «Приборы и методы экспериментальной физики» в диссертационном совете на базе ИАП РАН.

Результаты открытого голосования: за - 17 членов ученого совета, в т.ч. 9 членов диссертационного совета, против - нет, недействительных - нет.

Председатель ученого совета
д.т.н., проф.



В.Е. Курочкин

Ученый секретарь
к.ф.-м.н.



А.П. Щербаков