

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических
наук Сушкова Николая Ивановича
на тему: «СОЧЕТАНИЕ ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ
СПЕКТРОМЕТРИИ И СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ВЗАИМОСВЯЗЕЙ
ЭЛЕМЕНТНОГО И МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА
ЗООПЛАНКТОНА»,
по специальности 1.4.2. – Аналитическая химия

Современное проведение комплексного анализа химического состава тканей зоопланктона требует сочетания аналитических методов, дающих взаимосвязанные сведения об элементном и молекулярном составе объекта исследования, а также надежных способов извлечения информации из полученных данных. Поэтому использование для такого практического анализа соединения лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС) со спектроскопией комбинационного рассеяния света (СКР) и последующим применением математических алгоритмов обработки многомерных комбинированных данных двух аналитических методов, развиваемое в данной диссертационной работе, является **актуальным**.

Для определения возможностей такого сочетания аналитических и математических методов с целью оценки элементного и молекулярного состава морского зоопланктона и выявления связей между этими составами, автором диссертации были решены следующие задачи: изучена эволюция температуры и электронной плотности лазерной плазмы испарения зоопланктона; определен количественно и полуколичественно химический состав зоопланктона с использованием образцов сравнения и без них в сопоставлении с данными независимого метода анализа; оценена применимость ЛИЭС без образцов сравнения для изучения зоопланктона; проведен анализ структуры данных ЛИЭС и СКР с использованием метода

главных компонент и неотрицательного матричного разложения для выявления характеристических сигналов; проведена оценка эффективности сочетания ЛИЭС, СКР и математических методов обработки многомерных данных на примере кластеризации образцов и выявления корреляций между элементарным и молекулярным составом изученных образцов зоопланктона.

Новизна диссертационной работы заключается в следующем: предложена и практически применена интегральная метрика для оценки метрологических характеристик аналитических методик — множитель правильности; показано, что наибольший вклад в дисперсию результатов анализа при определении массовых соотношений элементов методом ЛИЭС без образцов сравнения вносят неопределённости температуры, интенсивностей рассматриваемой пары эмиссионных линий и справочных вероятностей соответствующих переходов; установлено, что сочетание ЛИЭС, СКС и методов анализа многомерных данных приводит к кластеризации образцов зоопланктона соответственно биологическим таксонам; показана эффективность обработки объединённых данных ЛИЭС и СКР света с помощью алгоритмов для выявления взаимосвязей между элементарным и молекулярным составом зоопланктона.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выносимых на защиту, научных выводов, рекомендаций и заключений не вызывает сомнений, Работа выполнена на хорошем методическом уровне, применены современные аналитические и хемометрические методы исследования, сертифицированное оборудование. Правильность результатов подтверждена анализом стандартных образцов и независимыми аналитическими методами. Основные положения и выводы диссертационной работы теоретически и экспериментально обоснованы. Основные материалы диссертации опубликованы в 5 статьях в журналах, входящих в международные базы цитирования Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2.

Аналитическая химия. Результаты работы доложены на 13 российских и международных конференциях.

Диссертация имеет классическую структуру и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов, изложенных в 3 главах, заключения и основных выводов, списка литературы, состоящего из 301 наименования. Полный текст работы содержит 154 страницы машинописного текста, включая 38 рисунков, 18 таблиц и 15 страниц приложений. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы.

По диссертации есть следующие замечания, вопросы и пожелания:

1. При обосновании актуальности диссертационной работы (Введение) отмечена необходимость определения химического состава биоты со скоростью, обеспечивающей выполнения анализа в реальном времени и в полевых условиях. Из текста диссертации невозможно определить достигнутую степень выполнения этой потребности при обычно необходимых стадиях выполнения элементного и молекулярного анализа, реализованных в этой диссертационной работе. Весьма желателен краткий отработанный алгоритм проведения химического анализа зоопланктона, который может позволить квалифицированному аналитику воспроизвести его практически.
2. В весьма обширном для кандидатской диссертации литературном обзоре с использованием большого числа литературных источников изложены современные сведения о методах ЛИЭС и СКР, их совместном применении, а также о разнообразных хеометрических способах исследования экспериментальных данных. Но при этом отсутствуют какие-либо однозначные выводы по литобзору, объясняющие поставленные во введении задачи исследований. Желательные выводы к главам два и три также отсутствуют.
3. Почему выбраны именно такие операционные параметры установки ЛИП (разд. 2.2 и 2.3): если они оптимальны, где и как это доказано?

4. Размер лазерного пятна на поверхности пробы при проведении ЛИЭС составлял 200 мкм, а СКР – 1-2 мкм (стр. 68-69). Визуально выделяемые на поверхности проб зоны (темные, светлые и промежуточно окрашенные – рис. 2.1) имеют размеры гораздо меньше лазерно-абляционного кратера, но в тексте диссертации это не обсуждается. Как обоснована возможность совместной обработки спектров отдельно по этим зонам (глава 3), если данные ЛИЭС и СКР получены для совершенно разных показателей локальности методов?
5. На рис. 2.10 зафиксировано очень большое различие температур, найденных по спектрам Mg I, Mg II и CN (а это физически разные температуры плазменных частиц) при коротких задержках. И здесь без какого-либо обоснования следует странная рекомендация: «предпочтительна оценка температуры по линиям магния»! Почему? Как концентрация электронов изменяется от времени задержки и какое ее значение применяли в расчетах термодинамического моделирования, аналогично применению значений температуры, в разд. 2.6 почему-то не указано.
6. Для количественного элементного анализа в методе ЛИЭС автором методом термодинамического моделирования подобраны спектральные линии с минимальной степенью самопоглощения. Экспериментальный подбор таких линий является, по мнению автора, трудной и долго решаемой задачей. Но почему выбранная теоретически малая группа таких линий не была проверена на самопоглощение экспериментально с использованием очень простого и давно известного приема фокусировки действительного изображения спектрального источника с помощью вогнутого зеркала на излучающий объем плазмы [52]? Особенно это необходимо для линии углерода с очень низким пропусканием (табл. 2.6), которая далее используется в качестве линии сравнения?
7. Как отличается список рекомендованных в результате термодинамического моделирования спектральных линий (табл. 2.6) от

списка обычно экспериментально используемых другими авторами публикаций по ЛИЭС аналитических линий?

8. Небрежность в оформлении диссертации:

- о каких различных соотношениях элементов (стр. 100), соотношениях пары элементов (стр. 41), соотношениях концентраций элементов (стр. 88, стр. 91, табл. 3.6), соотношениях элемент/магний (стр. 92, табл. 3.7) и элемент/углерод (табл. 3.6, стр. 98, табл. 3.8) идет речь? Это атомные, массовые или другие соотношения? Только в единственном случае на рис. 3.5, стр. 100 указано о массовом соотношении;
- какая размерность концентраций элементов, приведенных в табл. 3.4 и 3.5?;
- где указано, как находили количественное соотношение сигнал/шум, которым автор оперирует, начиная с разд. 2.7?

Указанные в отзыве замечания и вопросы не умаляют значимости диссертационного исследования Н.И. Сушкова. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.2. Аналитическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Сушков Николай Иванович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,

профессор кафедры физико-химических методов анализа
физико-технологического института
Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Пупышев Александр Алексеевич



Подпись

Дата подписания

Контактные данные:

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
02.00.02 – Аналитическая химия

Адрес места работы:

620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19,
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ),
физико-технологический институт

Подпись сотрудника УрФУ

А.А. Пупышева удостоверяю:

