

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Рукосуевой Елизаветы Алексеевны
на тему: «Классификация объектов анализа по данным флуориметрии с
использованием добавок флуорофоров («флуоресцентный глаз»))»
по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия»

Задачи современного химического анализа становятся все более сложными как по составу, числу и разнообразию образцов, так и по условиям проведения практических измерений. Поэтому на помощь классическим лабораторным подходам приходят новые инструментальные методы и аналитические методики. Важным шагом в этом направлении является развитие спектральных методов, направленных на получение лишь необходимой информации, достаточной для ответа на поставленный вопрос количественного или качественного анализа. Такие методы опираются на обобщенные показатели химического состава и могут не предполагать индивидуального определения компонентов образца, значительно упрощая анализ и делая его более доступным. Множество актуальных практических задач можно решить, достоверно ответив на единственный вопрос: «отличается или нет?». Удачной иллюстрацией из представленной работы является флуориметрическая классификация виски экспресс-методом, позволяющим различать отдельные марки, производителей, а также выявлять подделки.

Проведенное исследование является частью нового направления в аналитической химии – оптических мультисенсорных систем – специализированных спектроскопических анализаторов низкой селективности. Развитие научного подхода к созданию таких систем активно ведется, и представленная диссертация является частью этой деятельности. Выбранная область исследования – флуориметрический анализ с использованием целенаправленного добавления к образцам флуорофоров –

является относительно малоизученной, а поставленные и решенные в работе соискателя исследовательские задачи представляют бесспорную научную новизну. К ним относятся: разработанные новые и усовершенствованные флуорофоры, эффективность совместного применения которых показана на примере смесей модельных и реальных образцов, показанная возможность перехода от регистрации спектров к цифровой фотографии и обработке изображений, причем, порой без потери качества дискриминации объектов, предложенный математический алгоритм оценки эффективности разделения классов (групп объектов) на двумерных графиках. В заключительной части работы сделаны практические рекомендации по использованию предложенного метода: подбору и модификации флуорофоров, выбору оптимальных условий регистрации сигнала, по алгоритмам анализа данных и другие.

Работа включает обширный многофакторный эксперимент, проведенный с использованием современной приборной базы и программного обеспечения. Его методологической основой является оптимизация – обоснованный выбор самих флуорофоров и их оптимального числа на спектрах спланированного набора модельных образцов. Помимо этого, понадобился систематический учет множества других параметров, таких как концентрации аналитов и флуорофоров, центральная длина волны и форма источника возбуждающего излучения, способ регистрации (детектирования) сигнала – спектры или изображения, возможность физического или виртуального смешивания флуорофоров, и других, что и было успешно сделано соискателем. Немаловажен и выбор методов обработки данных, таких как нормировка, контрастирование изображений, методы классификации и оценки полноты разделения классов и многие другие. Заметным вкладом диссертации в математический аппарат предложенного подхода является разработка критериев качества разделения классов в классификационных моделях (например, на счетах метода главных компонент), дающих опорный инструмент для оптимизации. На ряде

примеров сделан статистически обоснованный анализ преимуществ и недостатков предложенного подхода, названного «флуоресцентный глаз», в частности, дано его сравнение с методом УФ-спектроскопии.

Работа по своему характеру пионерская, во многом разведочная. Поэтому следует по достоинству оценить ее исследовательский размах. Представленные результаты хорошо обрисовывают поле деятельности для дальнейших исследований, в которых, несомненно понадобится дальнейшая глубокая разработка научных основ создаваемых анализаторов и методик.

Оптические мультисенсорные системы с использованием добавок флуорофоров могут быть чрезвычайно эффективны в качестве специализированных анализаторов для решения конкретных практических задач. Диссертация Е.А. Рукосуевой, выполненная на высоком исследовательском уровне, является целостной научно-квалификационной работой в этом направлении. Автореферат адекватно отражает содержание диссертационной работы.

По работе есть замечания и вопросы:

1. Терминологические замечания. Во-первых, введенный термин «флуоресцентный глаз» представляется не вполне удачным. Он не встраивается в сложившийся для мультисенсорных систем ряд: «электронный нос/язык/глаз». В автореферате термин употребляется 1 раз, в диссертации – 7 (помимо заголовка), то есть для изложения материала он не очень важен. *В чем идея его введения в название работы?* Во-вторых, другой термин – «метод отпечатков пальцев» (в работе он используется часто) ассоциативно конфликтует с привычной для ИК-спектроскопистов «областью отпечатков пальцев». В-третьих, англоязычные термины из области анализа данных не всегда вводятся систематически, а в тексте активно используются латинские аббревиатуры, хотя в отечественной литературе уже устоялась кириллица, например: ПЛС, МГК, ЛДА. Есть и другие примеры такого рода, показывающие, что единой политики перевода терминов,

- названий и имен не уделялось серьезного внимания. Так, в литобзоре проф. Бунз (Bunz) был упомянут в обоих вариантах – как в русской, так и в оригинальной латинской транскрипции.
2. Тема классификации методами хемометрики в литобзоре могла бы быть раскрыта лучше. Совсем мало внимания уделено проблематике качества классификации/дискриминации и проверки моделей (независимый набор, различные перекрестные проверки), а также используемым статистическим критериям: ложно/ истинно положительным/ отрицательным отнесениям и выводимым из них статистикам – точности, селективности и чувствительности. Стоило бы описать, какие бывают типы методов классификации: одноклассовая, с двумя классами, с большим числом классов, и какие при этом используются методы. *С этой точки зрения, обоснуйте выбор использованных в работе методов классификации. Какие лучше подходят для решения поставленных в работе задач и почему?*
 3. На рис. 6 показано, что пираретам практически не влияет на флуоресценцию модельной смеси флуорофоров. *Насколько отсутствие эффекта типично или нетипично, с чем оно связано? В более общем смысле, есть ли данные по ограничениям предложенного метода с точки зрения диапазона чувствительности разных флуорофоров к определенным анализам?*
 4. Используемое ПО указано не во всех случаях. *Какое ПО использовалось для метода опорных векторов?*
 5. В анализе счетов МГК не хватает, по крайней мере, сравнения с результатами кросс-валидации на классах, включающих «параллельные» измерения объектов исследования. Разница «картинок» часто несет дополнительную информацию об универсальности метода, моделируя ситуацию прогноза при появления нового сорта виски, меда и т.д. *Делались ли такие расчеты и сравнения?*

6. При изучении графиков счетов в разделе 3.1.3 и в других разделах следовало бы попытаться объяснить основные эффекты компонент 1 и 2, изучив соответствующие графики нагрузок. *Есть ли такие данные?*
7. Во многих случаях, особенно при недостаточном разделении классов в МКГ-модели, первые две главные компоненты (ГК) объясняют в сумме менее 99% (в отдельных случаях даже менее 95%) дисперсии данных. Необъясненную дисперсию $>1\%$ в дальнейших компонентах нельзя считать статистически пренебрежимой. В таких случаях более полное разделение классов иногда достигается на графиках ГК1-ГК3 или ГК2-ГК3, а также в трехмерном варианте. Возможна дискриминирующая роль и дальнейших ГК. *Уделялось ли внимание изучению важности ГК, их оптимального числа в МКГ-модели, роли ГК3 и дальнейших ГК в классификации?*
8. В тексте встречаются разного рода опечатки, ошибки и неточности. Примеры приведены далее. Фраза «обработка результатов измерений» включена в названия разделов 2.1 (ошибочно) и 2.2. Использование термина «фактор» на с. 16 не объясняется и остается неоднозначным для понимания. «Обработка сигнала» – неудачный термин в названии главы 1.2 литобзора, поскольку это термин из смежных, но все же технических областей, таких как радиотехника (больше подходит «анализ данных»). Неудачный оборот: «с несколькими количеством классов» (стр. 38). В формуле 5 пропущена скобка. Список сокращений и условных обозначений отсутствует, а он был бы весьма полезен читателю.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.02 – «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, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Рукосуева Елизавета Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, старший научных сотрудник лаборатории
«Многомерный анализ и глобальное моделирование»
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

БОГОМОЛОВ Андрей Юрьевич

«05» февраля 2021 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (917) 157-85-68, e-mail: a.bogomolov@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.15 – Кинетика и катализ (химические науки)

Адрес места работы:

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, главный корпус
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,
лаборатория «Многомерный анализ и глобальное моделирование»

Тел.: +7 (846) 337-09-50; e-mail: a.bogomolov@mail.ru

Подпись Богомоллова Андрея Юрьевича заверяю:

08.02.2021 г.

