

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»**

На правах рукописи



Саакян Арам Ваганович

**РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ АБСОРБЦИОННОЙ, ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ И
РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ХЕМОМЕТРИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКОЙ ДАННЫХ ДЛЯ АНАЛИЗА ЖИДКИХ СРЕД И АЭРОЗОЛЕЙ**

2.2.4 - Приборы и методы измерения (по видам измерений)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Москва 2025 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: доктор технических наук,
Левин Александр Давидович

Официальные оппоненты: Прокунин Сергей Викторович, доктор технических наук, заместитель начальника научно-исследовательского отделения физико-химических и электрических измерений Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений» (ФГУП «ВНИИФТРИ»)

Мигаль Павел Вячеславович,
кандидат технических наук,
заместитель директора по науке Уральского научно-исследовательского института метрологии – филиала Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии» им. Д.И. Менделеева (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ»)

Ведущая организация: Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
«ФИЦ ХФ РАН»

Защита состоится «19» февраля 2026 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета 32.1.009.01 при Федеральном бюджетном учреждении «Научно-исследовательский центр прикладной метрологии – Ростест» по адресу: 119361, г. Москва, ул. Озерная, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФБУ «НИЦ ПМ – Ростест» и на веб-сайте <https://www.rostest.ru/>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 202__ года

Ученый секретарь
диссертационного совета, 32.1.009.01



Лысенко В.Г

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы

Оптическая спектроскопия является одним из основных подходов инструментальной химии, применяемым при качественном и количественном анализе разнообразных объектов. Различные методы оптической спектроскопии широко используется при контроле продукции химической и фармацевтической промышленности, объектов окружающей среды, пищевых продуктов и продовольственного сырья, в клинической лабораторной диагностике, судебной медицине и криминалистике.

В последнее время возрастают требования к методам оптической спектроскопии, связанные с расширением их аналитических возможностей, т.е. способностью анализировать все более сложные объекты, повышением чувствительности и специфичности анализа.

Первая группа требований часто диктует усложнение аналитической аппаратуры и пробоподготовки, увеличение длительности анализа, вторая – их максимальное упрощение и сокращение времени анализа.

Вторая группа требований связана с быстротой и доступностью анализа, включая максимальное упрощение пробоподготовки и возможность проведения анализов во внелабораторных условиях, в том числе непосредственно на месте взятия пробы.

Для того чтобы удовлетворить обе группы требований, нужно не увеличивать сложность аппаратуры, пробоподготовки и длительность анализа, а правильно выбирать наиболее информативные фрагменты оптических спектров и применять для их обработки методы хемометрики и машинного обучения (МО), позволяющие извлечь из этих фрагментов максимум достоверной информации. К настоящему времени такой подход развит лишь применительно к небольшому числу конкретных аналитических задач.

Таким образом, развитие методов оптической спектроскопии с обработкой данных на основе хемометрики и МО применительно к анализу объектов, представляющих научный и/или практический интерес, является актуальным и

востребованным. В диссертации такой подход реализован для абсорбционной, флуоресцентной и рамановской (комбинационного рассеяния, КР) спектроскопии на примере трех объектов – аэрозольных частиц в атмосферном воздухе, алкогольных напитков и многокомпонентных жидких смесей.

Цель работы

Целью данной работы является разработка и апробация методов оптического спектрального анализа жидких сред и аэрозолей с применением хемометрики и МО для решения задач качественного и количественного анализа на примере конкретных объектов.

Основные задачи работы

1. Разработка методов классификации аэрозольных частиц черного углерода по источникам их выбросов с помощью спектров поглощения и КР с обработкой данных на основе алгоритмов МО.
2. Разработка метода градуировки фотометрической шкалы КР-спектрометров в приборно-независимых единицах с помощью образцов сравнения и использование этого метода для количественного анализа многокомпонентных смесей.
3. Разработка методов классификации образцов алкогольной продукции по географическому происхождению и возрасту выдержки по спектрам флуоресценции и КР с последующей обработкой данных методами МО и хемометрики.
4. Проведение экспериментальных исследований предложенных методов, оценка достоверности и точности получаемых результатов.
5. Выбор и обоснование алгоритмов для обработки оптических спектров методами хемометрики и МО, разработка ПО, реализующего эти алгоритмы.

Научная новизна работы:

1. Впервые построена модель МО, позволяющая классифицировать аэрозольные частицы черного углерода по источникам выбросов, используя спектры абсорбции.

2. Впервые предложен и реализован метод градуировки КР-спектрометров по фотометрической шкале в приборно-независимых единицах путем использования образцов сравнения из вещества, имеющего характерные линии КР.

3. Определены информативные фрагменты спектров флуоресценции и КР и построены модели МО для анализа образцов бренди и коньячной продукции с дальнейшей обработкой методами хемометрики и МО.

Практическая ценность и использование результатов работы

Модели классификации, созданные на основе алгоритма экстремального градиентного бустинга (ЭГБ), позволяют с высокой точностью определять происхождение частиц черного углерода в атмосфере, что имеет важное значение для экологического мониторинга и контроля загрязнения воздуха. Применение модели для классификации частиц черного углерода по источникам их происхождения на основе КР-спектров подтверждается актом внедрения от ФГБУ «ИГКЭ». При этом используется разработанное ПО «ИнтелСпектр», которое представляет значительную практическую ценность для специалистов аналитических лабораторий, предоставляя им удобный инструментарий, не требующий глубоких знаний в программировании или хемометрике. Благодаря реализации четырех основных стадий обработки данных (формирование набора спектров, их предварительная обработка, обучение модели и ее валидация), программа стала универсальным средством для решения широкого спектра аналитических задач. Указанное ПО было использовано при обработке спектров оптического поглощения микрочастиц черного углерода в рамках НИОКР по теме «Создание анализаторов для измерения концентрации микрочастиц черного углерода в атмосферном воздухе». Применение данного ПО подтверждается актом внедрения от ФГБУ «ВНИИОФИ».

Созданные методики спектрального анализа алкогольной продукции обеспечивают быстрый и надежный скрининг образцов при проверке их подлинности, географического происхождения и возраста выдержки, что представляет практическую ценность, как для производителей, так и для

контролирующих органов. Достижение высокой точности классификации образцов на тестовом наборе с высокими значениями доверительной вероятности подтверждает надежность разработанных подходов.

Предложенный метод градуировки фотометрической шкалы КР-спектрометров, позволяющий определять интенсивности линий КР в приборно-независимых единицах, открывает новые возможности для стандартизации и метрологического обеспечения рамановских измерений. Это позволяет использовать градуировки, построенные на одном КР-спектрометре, для анализа спектров, измеренных на других КР-спектрометрах, что существенно расширяет возможности количественного анализа многокомпонентных смесей.

Разработанные методы и модели могут быть интегрированы в ПО различных аналитических приборов, включая аэталометры и спектрометры, для автоматической классификации и количественного анализа в режиме реального времени. Это повышает оперативность и достоверность получаемых результатов, делая их более доступными для широкого круга пользователей.

Вклад автора

Личный вклад автора состоит в выполнении основного объема теоретических и экспериментальных исследований, изложенных в диссертационной работе, разработке подходов и их апробации, анализе и формировании данных для их обработки методами МО и хемометрики, оформлении результатов в виде публикаций и научных докладов

Апробация работы

Основные материалы, представленные в диссертации, были доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях:

1. Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Россия, г. Екатеринбург, 13–16 сентября 2022 г.)
2. VI Международная научно-техническая конференция «Метрология физико-химических измерений» (Россия, Менделеево, 5–8 сентября 2023 г.)
3. Всероссийская научно-техническая конференция «Метрологическое обеспечение фотоники-2023» (Россия, г. Москва, 15–16 ноября 2023 г.)

4. VI международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Россия, г. Екатеринбург, 3–6 сентября 2024 г.)

5. Всероссийская научно-техническая конференция «Метрологическое обеспечение фотоники-2025» (Россия, г. Москва, 1–4 апреля 2025 г.)

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 8 научных работ, в том числе 4 статьи в российских рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК [1-4], 4 тезисов докладов на научно-технических конференциях, получено свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ [5].

Структура и объем работы

Полный объем диссертации составляет 124 страниц, в том числе 18 рисунков, 26 таблиц и 1 приложение. Список литературы содержит 100 источников.

Работа включает введение, пять глав, заключение, список основных сокращений и обозначений, список используемой литературы.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Построенная в диссертации модель МО на основе алгоритма ЭГБ позволяет осуществлять классификацию аэрозольных частиц черного углерода по источникам выбросов, используя наборы значений оптической плотности на 7 длинах волн в диапазоне от 370 до 950 нм, измеренных для частиц, собранных путем прокачки воздушной пробы через стекловолоконную мембрану. Доля достоверных предсказаний при классификации составляет около 89 % для тестовых наборов, не используемых при построении модели МО [1].

2. Использование образцов сравнения в виде циклогексана или пленки полистирола с добавлением серы позволяет провести градуировку КР-спектрометров по фотометрической шкале в приборно-независимых единицах и дает возможность определять концентрации веществ по спектрам КР, используя градуировочный график, построенный на другом приборе или при других условиях измерения [2].

3. Модель МО на основе алгоритма ЭГБ позволяет осуществлять классификацию бренди и коньячной продукции по географическому происхождению и возрасту выдержки с доверительной вероятностью не менее 86 %, используя следующие информативные фрагменты оптических спектров [3-4]:

— эмиссия флуоресценции в диапазоне от 260 до 420 нм при возбуждении на длине волны 250 нм;

— эмиссия флуоресценции в диапазоне от 290 до 450 нм при возбуждении на длине волны 280 нм;

— синхронное сканирование в диапазоне длин волн от 235 до 450 нм при разности длин волн 50 нм;

— рамановское рассеяние в диапазоне от 1400 до 1500 см^{-1} при возбуждении на длине волны 532 нм.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы актуальность темы, цель работы и определены основные научно-технические задачи, решаемые в диссертации.

В главе 1 рассматриваются теоретические основы и принципы абсорбционной, флуоресцентной и КР-спектроскопии, а также методы хемометрики и МО для анализа спектральных данных.

В подразделе 1.1 рассмотрены теоретические основы и принципы молекулярной абсорбционной (УФ, видимого и ближнего ИК, от 190 до 1100 нм) и флуоресцентной спектроскопии, включая фундаментальные закономерности и специальные эффекты флуоресценции, разновидности спектров флуоресценции, современное инструментальное обеспечение с передовыми технологиями регистрации сигналов, факторы, влияющие на спектры. Это в совокупности определяет высокий потенциал абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии как мощных аналитических инструментов для исследования структуры и свойств молекул.

Абсорбционная спектроскопия основана на явлении поглощения света атомами и молекулами при определенной частоте или длине волны. Это происходит, когда фотоны света, проходя через образец, поглощаются, вызывая переход электронов на более высокие энергетические уровни. Ослабление интенсивности начального светового потока, проходящего через образец, описывается законом Бугера-Ламберта-Бера

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)xc}, \quad (1)$$

где I_0 — начальная интенсивность света; I — интенсивность света на выходе; x — толщина образца; c — концентрация вещества; $\alpha(\lambda)$ — коэффициент ослабления (экстинкции).

В ослабление света, наряду с поглощением, вносит вклад также рассеяние на неоднородностях показателя преломления внутри образца.

Этот закон позволяет по поглощению света определять концентрацию поглощающего вещества в образце.

Флуоресцентная спектроскопия является одним из наиболее чувствительных и информативных методов исследования структуры и свойств молекул. В основе этого метода лежит явление флуоресценции – способности вещества излучать свет при переходе электронно-возбужденных частиц в основное состояние.

Для количественного анализа особое значение имеет зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации флуорофора. В области низких концентраций наблюдается линейная зависимость, описываемая законом Паркера, тогда как при высоких концентрациях возникают эффекты внутреннего фильтра и концентрационного тушения. Более высокая чувствительность флуоресцентной спектроскопии по отношению к абсорбционной объясняется, в частности, тем, что сигнал флуоресценции измеряется от уровня низкого фона [10].

В подразделе 1.2 изложены основы КР-спектроскопии ее аналитические возможности и аппаратное обеспечение, а также практическое применение. Интенсивность линий КР определяется выражением

$$I = const \times N \times I_0 \times \nu^4 \times \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2, \quad (2)$$

где N – число рассеивающих молекул; I_0 – интенсивность возбуждающего излучения; ν – частота рассеянного излучения; $\partial \alpha / \partial Q$ – производная поляризуемости по нормальной координате колебания.

КР-спектроскопия – мощный инструмент для качественного анализа, позволяющий определять химическую структуру и идентифицировать соединения, так как спектры КР содержат в себе информацию о фундаментальных колебаниях, которые используются для определения молекулярной структуры вещества (колебательные моды молекул, химические структуры и соединения). Для этого используются базы данных, содержащие КР-спектры разных веществ.

Качество получаемых спектров зависит от множества факторов, включая длину волны и мощность возбуждающего излучения, температуру и физическое состояние образца, концентрацию анализируемого вещества, оптические характеристики образца и шероховатость поверхности. Понимание этих факторов

критически важно для оптимизации условий эксперимента и получения надежных, воспроизводимых результатов.

В подразделе 1.3 рассматриваются методы хемометрики и МО, применяемые при анализе спектральных данных, включая классификацию и регрессию, а также подходы к предварительной обработке данных (фильтрация, нормализация, коррекция базовой линии). Особое внимание уделяется различным алгоритмам и факторам их выбора в зависимости от объема данных, требований к точности, необходимости интерпретации результатов и доступных вычислительных ресурсов.

Хемометрическая обработка данных является неотъемлемой частью современного спектрального анализа, обеспечивая извлечение максимума информации из экспериментальных данных. Особую ценность методы хемометрики представляют при анализе многомерных данных, получаемых из разных типов спектров. При этом качество предварительной обработки спектральных данных напрямую определяет эффективность последующего хемометрического анализа и успешность применения методов МО.

МО в анализе спектральных данных решает три фундаментальных типа задач [11]:

1) классификация (качественный анализ) – устанавливает принадлежность образца к определенному классу по аналитическим сигналам спектрального происхождения с определенной доверительной вероятностью, которая оценивается по формулам, специфичным для конкретного метода классификации [12];

2) кластеризация (качественный анализ) – это задача разделения набора образцов на группы (кластеры) таким образом, чтобы объекты внутри одного кластера были более похожи друг на друга, чем на объекты из других кластеров;

3) регрессия (количественный анализ) – построение многомерных градуировочных зависимостей между аналитическими сигналами спектрального происхождения и концентрациями или долями компонентов (одного или нескольких).

Методы предварительной обработки спектров:

Фильтр Савицкого-Голея – сохраняет важные спектральные особенности (высоту и ширину пиков) при эффективном удалении высокочастотного шума через аппроксимацию участков спектра полиномами в скользящем окне.

Нормализация спектров – приведение данных к единому масштабу через нормировку по площади, векторную нормализацию, стандартизацию (z-score) или внутреннюю нормировку на полосу растворителя.

Коррекция базовой линии – устранение систематических смещений для более точной интерпретации сигналов.

Центрирование данных – приведение всех данных вокруг среднего значения.

Алгоритмы МО, использованные в диссертации:

Метод главных компонент (РСА) – снижает размерность данных с сохранением максимума полезной информации, трансформируя многомерное пространство спектральных переменных в некоррелированные главные компоненты. Это позволяет сократить размерность до нескольких компонент, объясняющих 90-95 % дисперсии данных, отфильтровывая шум и выделяя наиболее значимые спектральные особенности. Также этот алгоритм является смешанным т.е. может использоваться как для классификации, так и для регрессии.

Метод частичных наименьших квадратов (PLS) – также осуществляет переход из обычных координат в координаты РС, проводя декомпозицию входных данных (матриц). Проекция строится так, чтобы максимизировать корреляцию между входными переменными. Алгоритм PLS используется как для классификации (PLS-DA), так и для регрессии (PLS-R).

ЭГБ – метод МО, применяемый для решения задач классификации и регрессии. Он формирует прогностическую модель как совокупность простых предсказателей, чаще всего – деревьев решений. Обучение продолжается до минимизации среднеквадратичной функции потерь ошибки (MSE):

Глава 2 диссертации посвящена выбору и обоснованию алгоритмов для обработки спектральных данных с использованием методов хемометрики и МО, а также разработке ПО, реализующего эти алгоритмы. В ней обоснован выбор алгоритмов из числа рассмотренных в разделе 1.3. На рисунках 1 и 2 продемонстрированы основные окна, выбранные алгоритмы и функционал разработанного ПО.

The screenshot shows a software interface with a dark background and three main panels:

- Выбор метода (Method Selection):** Contains a list of machine learning methods with radio buttons. The first option, "Экстремальный градиентный бустинг" (Extreme Gradient Boosting), is selected. Other options include "Линейный дискриминантный анализ", "Квадратичный дискриминантный анализ", "Метод опорных векторов", "Метод ближайших соседей", "Метод многослойного перцептрона", "Метод случайного леса", and "Метод главных компонент".
- Предварительная обработка (Preprocessing):** Contains a list of preprocessing steps with radio buttons. The first option, "Фильтр Савицкого-Голья" (Savitzky-Golay filter), is selected. Other options include "Нормализация данных", "Стандартизация данных (Scaling)", "Стандартный масштабатор (StandardScaler)", "Удаление базовой линии", "Масштабирование", and "Центрирование". Below this list is a section titled "Выбор диапазона" (Range Selection) with two input fields labeled "Минимальное значение" (Minimum value) and "Максимальное значение" (Maximum value).
- Выбор действия (Action Selection):** Contains a vertical stack of blue buttons for various actions: "Загрузка обучающих данных" (Load training data), "Загрузка тестовых данных" (Load test data), "Перекрестная проверка модели" (Cross-validation), "Тестирование модели" (Model testing), "Настройки" (Settings), "Сохранить параметры" (Save parameters), and "Загрузить параметры" (Load parameters).

A "Начал" (Start) button is located in the top left corner of the interface.

Рисунок 1 – Окно ПО (классификация и алгоритмы)

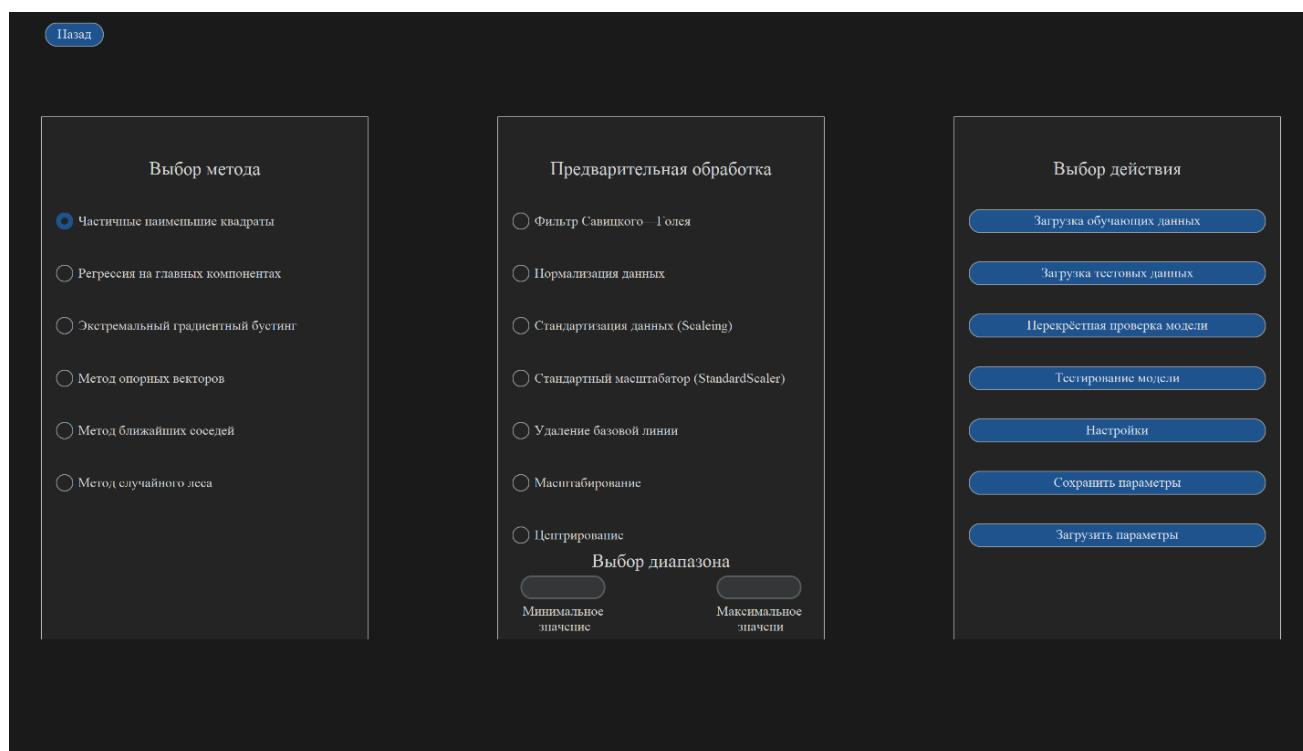


Рисунок 2 – Окно ПО (регрессия и алгоритмы)

В главе описана разработанная программа «ИнтелСпектр». «ИнтелСпектр» занимает промежуточное положение между категориями ПО, требующими от пользователей либо навыков программирования (PLS Toolbox и CHEMFLOW), либо глубоких знаний в области хеометрики (SOLO). Разработанное ПО предлагает удобный инструментарий для специалистов аналитических лабораторий, не требующий глубоких знаний в программировании или хеометрике.

Программа разработана для работы в современных операционных системах семейства Windows (версии 8, 10 или 11) и написана на языке Python с использованием современных библиотек для обработки данных и МО (numpy, pandas, scikit-learn, scipy и XGBoost Python Package).

При обработке спектральных данных реализуются четыре стадии функционирования программного обеспечения: формирование данных, предварительная обработка спектров, обучение модели и валидация (тестирование) модели. Входные данные программы включают спектральные данные, информацию о классах или концентрациях для обучающих наборов, а также файлы с параметрами ранее обученных моделей.

Исходя из вышесказанного, разработанный программный пакет успешно реализует основные методы хемометрики и МО для обработки спектральных данных, что делает его эффективным инструментом для практического применения в различных областях аналитической химии. ПО зарегистрировано как результат интеллектуальной деятельности, номер свидетельства о государственной регистрации 2024680485. В отличие от аналогов, ПО «ИнтелСпектр» легко в использовании, мобильно, может быть встроено в состав ПО аналитических приборов, не требует от пользователя глубоких знаний в области программирования или хемометрики, что делает его доступным для широкого круга специалистов аналитических лабораторий.

Глава 3 диссертации посвящена классификации аэрозольных частиц черного углерода в атмосфере по источникам выбросов на основе спектров КР и спектров поглощения с дальнейшей обработкой данных алгоритмами МО.

Частицы черного углерода являются опасными загрязнителями атмосферы и требуют постоянного контроля в воздухе и атмосферных осадках. Особую важность представляет определение происхождения частиц – необходимо различать частицы, появившиеся в результате лесных пожаров (биомасса) или сгорания углеводородов (автомобильное топливо, керосин) [13].

Были проанализированы две партии образцов, одна из которых формировалась сбором в лабораторных условиях продуктов сгорания различных органических и неорганических образцов, а вторая – сбором частиц путем продувания атмосферного воздуха через стекловолоконные мембраны.

В подразделе 3.1 представлены результаты построения модели классификации частиц черного углерода по источникам выбросов с помощью спектров КР, которая была создана на основе алгоритма ЭГБ.

Измерения лабораторных образцов проводились на портативном раман-люминесцентном спектрометре «ИнСпектр R532» с длиной волны возбуждения 532 нм (производство ООО «Спектр-М», Россия, регистрационный номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений (ФИФ ОЕИ) 69110-17)). Пределы допускаемой относительной погрешности измерений

волновых чисел, не более $\pm 1 \%$. Исходя из нашего опыта работы с данным прибором, относительная погрешность по фотометрической шкале не превышает 10 – 15 %.

Для проведения исследования были подготовлены образцы стекла с собранными на них продуктами сгорания различных органических образцов. По происхождению выделены четыре группы этих образцов:

- продукты сжигания биомассы,
- продукты сжигания керосина,
- продукты сжигания пластика (полиэтилентерефталат),
- частицы технического углерода (ООО «Технотех», г. Йошкар-Ола).

Для каждого образца проводилось измерение интенсивности 10 раз в разных точках, неравномерное оседание углерода позволило получить десять различных спектров из одного образца

На рисунке 3 представлены спектры образцов в интервале волновых чисел 300-3000 см^{-1} . Спектры показывают характерные пики для разных типов черного углерода: продуктов сгорания биомассы, пластика, технического углерода, бумаги и керосина.

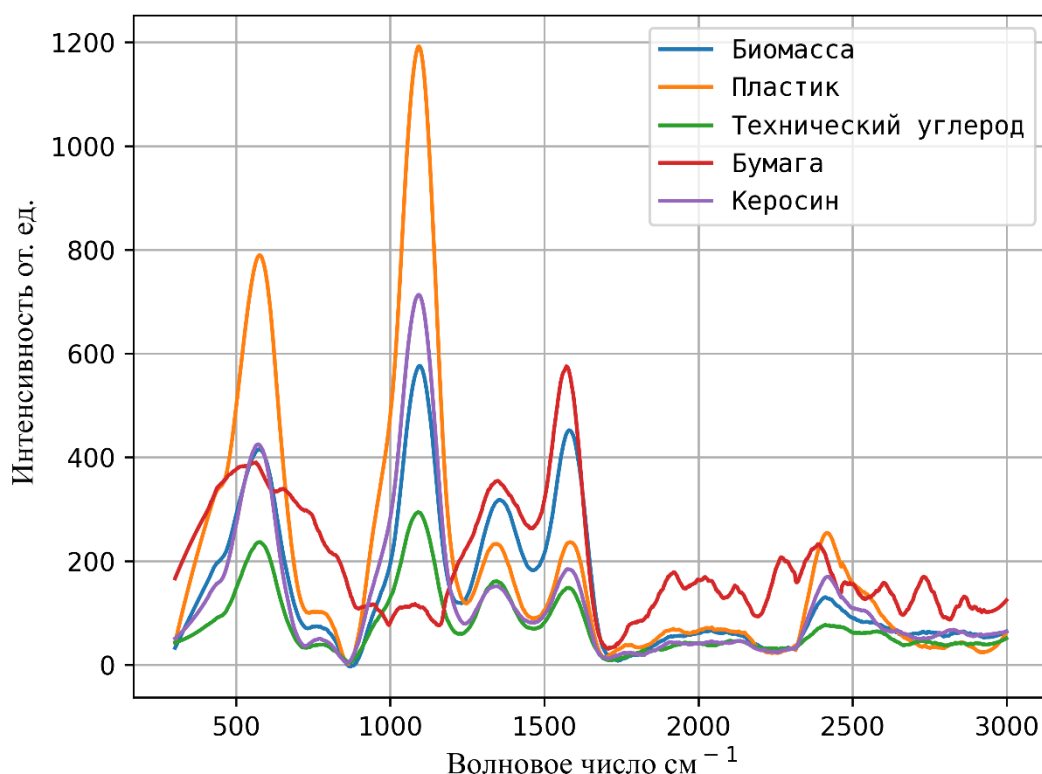


Рисунок 3 – Спектры образцов в интервале волновых чисел 300-3000 см^{-1}

Наибольшие отличия между спектрами КР образцов разных групп были выявлены в диапазоне волновых чисел от 750 до 2500 см^{-1} . Эти фрагменты спектров проходили предварительную обработку (сглаживание фильтром Савицкого-Голея с размером кадра 75 и полиномом 2) и далее строились модели хемометрики и МО.

Для визуализации данных и их разделения на химически осмысленные составляющие применен метод PCA. На рисунке 4 показаны проекции спектров КР в плоскости главных компонент, где четко видны кластеры образцов различного происхождения.

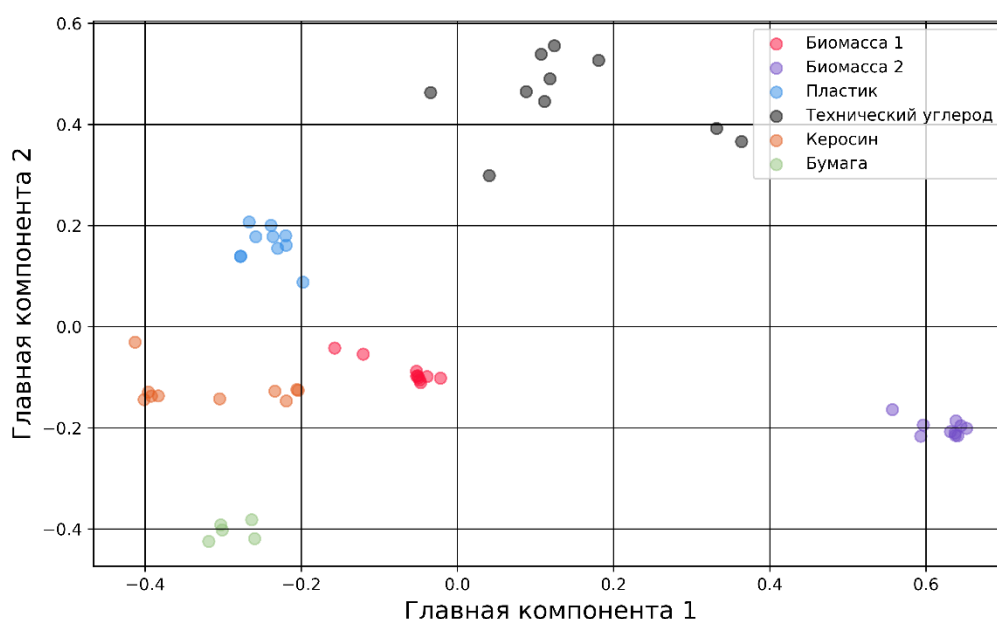


Рисунок 4 – Проекции спектров КР в плоскости главных компонент

Полученные результаты показали, что класс спектров продуктов сжигания биомассы целесообразно разделить на два подкласса. Важно отметить, что данная модель способна надежно распознавать продукты сгорания только тех типов биомассы, по которым производилось ее обучение. Нельзя исключать, что спектры продуктов сгорания принципиально других типов биомассы (например, травы) будут существенно отличаться от спектров указанных двух подклассов. Таким образом, общее число классов возрастает до пяти.

На основе такого разбиения была обучена модель классификации образцов частиц черного углерода по источникам выбросов. Для обучения модели сформирован набор из 10 информативных фрагментов спектров КР каждого из пяти названных классов. Обучение производилось с использованием ЭГБ.

Для оценки предсказательной способности (валидации) модели был сформирован тестовый набор из 10 спектров, полученных от тех же источников, но не использованных в процессе обучения. Дополнительно для проверки способности модели распознавать посторонние образцы были подготовлены образцы бумаги с зачерненной с помощью лазерного принтера областью в

качестве «фальш-объекта». В таблице 1 представлены результаты валидации по тестовому набору.

Таблица 1 – Результаты предсказания происхождения частиц черного углерода для тестового набора по КР-спектрам

Наименование классов	Количество образцов	Количество достоверных предсказаний	Усредненная доверительная вероятность, %
Биомасса 1	2	2	93,4
Биомасса 2	2	2	90
Технический углерод	2	2	93,7
Пластик	2	2	89,8
Керосин	2	2	94,8
Бумага	5	фальш-образец	51 (Керосин)

Результаты валидации показали, что для всех образцов частиц черного углерода усредненная доверительная вероятность достоверного распознавания класса составляет более 89 %. При выбранном пороговом значении доверительной вероятности 75 %, установленном исходя из многочисленных измерений и подбора критериев, все 10 образцов тестового набора были достоверно классифицированы. При этом посторонние образцы (бумага) модель не относил ни к одному из пяти классов, так как усредненная доверительная вероятность (51 %) оказалась существенно ниже порогового.

В подразделе 3.2 представлены результаты построения модели классификации частиц черного углерода на основе алгоритма ЭГБ по спектрам поглощения.

Измерения спектров поглощения мембран, на которых накапливались частицы черного углерода при прокачке атмосферного воздуха, проводились на двухлучевом спектрофотометре «Lambda 950» (производство «Perkin-Elmer», регистрационный номер в ФИФ ОЕИ 46152-10). Измерялась оптическая плотность продуктов горения керосина, древесины и биомассы (сена). Пределы допускаемой абсолютной погрешности установки длины волны составляют не более $\pm 0,008$ нм для диапазона 200-780 нм и не более $\pm 0,30$ нм для

диапазона 780-900 нм. Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения оптической плотности, (по фильтру с оптической плотностью 1 Б) $\pm 0,003$ Б.

Пробы атмосферного воздуха отбирались с помощью установки, состоящей из импактора, ротаметра со счетчиком газа и мембранного насоса, на фильтрующий материал из кварцевого стекловолокна фирмы «Whatman» с диаметром пор 0,2 мкм.

Отбор пробы воздуха осуществлялся при скорости не более 5 л/мин. Время отбора пробы составило не менее 20 минут, расстояние до источника черного углерода – не менее 0,5 метра. Каждый отбор проб выполнялся в двух повторах.

Процедура измерений была разработана с учетом специфики исследуемых образцов. В опорный канал спектрофотометра помещалась чистая мембрана, служившая в качестве референтного образца, а в измерительный канал – мембрана с пятнами частиц черного углерода. Особое внимание уделялось позиционированию образца: мембрана в измерительном канале тщательно диафрагмировалась для обеспечения максимально полного прохождения светового пучка через область, содержащую частицы черного углерода.

Всего было исследовано 74 образца. Первая партия состояла из 30 образцов, из которых для дальнейшего исследования были отобраны 22 образца. Основным критерием отбора служил размер пятен с частицами черного углерода – они должны были быть достаточно большими для того, чтобы световой пучок, проходящий через образец, проходил бы только через заполненную частицами черного углерода область. На рисунке 5 представлен характерный пример образца с четко выраженными пятнами, пригодного для спектрофотометрических измерений. На рисунке 6 показан пример образца, не соответствующего требованиям измерений из-за малого размера пятен (менее 3 мм).



Рисунок 5 – Мембраны с пятнами частиц черного углерода с четко выраженными границами

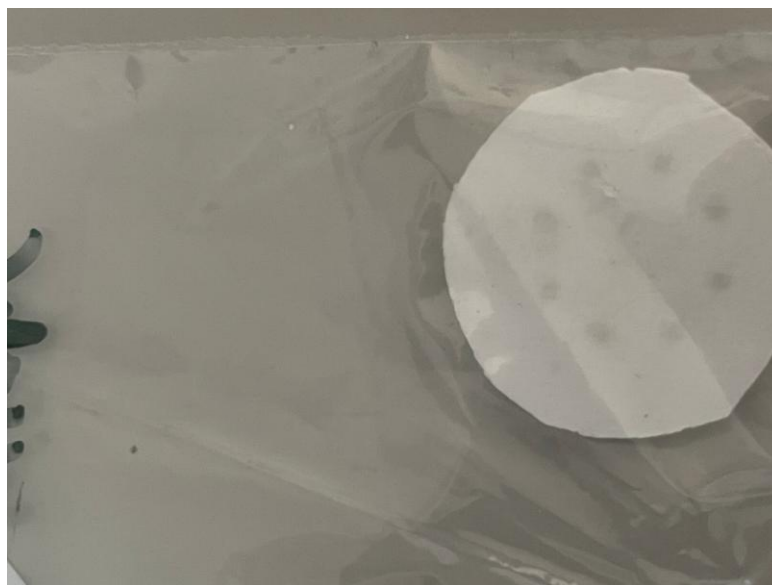


Рисунок 6 – Мембрана с нечеткими пятнами диаметром менее 3 мм

Измерения оптической плотности проводились для каждого образца на семи длинах волн (370, 470, 520, 590, 660, 880, 950 нм). Выбранные длины волн используются в современных аэталометрах. Спектральная ширина щели при измерениях составляла 5 нм. Для повышения достоверности результатов на каждой длине волны проводилось по 8 измерений с последующим усреднением полученных значений.

Полученные спектры поглощения частиц черного углерода различного происхождения были использованы для построения модели МО по алгоритму

ЭГБ. Перед применением этого алгоритма проводилась предварительная обработка данных с целью улучшения предсказательной модели, а именно нормировка данных.

На первом этапе была проведена кросс-валидация. Обучающая выборка состояла из 65 образцов. При процедуре кросс-валидации достоверные предсказания классов составили 78,5 %. Далее модели предъявлялся тестовый набор, состоящий из 9 образцов. Результаты валидации по тестовому набору представлены в таблице 2, которая наглядно демонстрирует эффективность классификации для каждой группы образцов.

Таблица 2 – Результаты предсказания происхождения частиц черного углерода для тестового набора по спектрам абсорбции

Наименование классов	Количество образцов	Количество достоверных предсказаний	Усредненная доверительная вероятность, %
Древесина	3	3	96,5
Керосин	3	3	96,4
Биомасса	3	2	99

Результаты валидации показали, что для всех образцов частиц черного углерода доверительная вероятность достоверного распознавания класса составляет более 96,4 %, а вероятность любого из ошибочных распознаваний не превышает 4 %.

Приведенные данные демонстрируют возможность классификации частиц черного углерода по источникам выбросов как по спектрам КР, так и по спектрам абсорбции. Данные, полученные по спектрам абсорбции, представляет большой интерес для практики, поскольку они были получены на образцах, подготовленных путем продувания атмосферного воздуха через стекловолоконную мембрану, т.е. так, как это происходит в аэталометрах. Данную модель планируется включить в состав разрабатываемого специалистами ФГБУ «ВНИИОФИ» ПО для аэталометра.

Глава 4 диссертации посвящена классификации коньячной продукции по географическому происхождению и возрасту выдержки на основе оптических спектров с дальнейшей обработкой данных методами МО.

В нашем исследовании для классификации коньячной продукции применяется комплексный подход, объединяющий различные спектральные методы:

- флуоресцентная спектроскопия – спектры эмиссии при различных длинах волн возбуждения;
- флуоресцентная спектроскопия – синхронное сканирование с фиксированной разностью длин волн.
- КР-спектроскопия – длина волны возбуждения 532 нм.

В подразделе 4.1 представлены результаты применения разных флуоресцентных методов и алгоритма ЭГБ для идентификации географического происхождения коньяков и бренди.

Для регистрации спектров флуоресценции использовали спектрофотометр-флуориметр СФФ-2 «ФЛУОРАН» (производство ФГБУ «ВНИИОФИ», регистрационный номер в ФИФ ОЕИ 51314-12) с ортогональной схемой регистрации флуоресценции. Пределы доверительной границы случайной погрешности установки длины волны при $P=0,95$ составляет $\pm 0,2$ нм. Пределы систематической составляющей погрешности установки длины волны $\pm 0,7$ нм.

Перед проведением измерений образцы бренди и коньяков предварительно разбавляли деионизованной водой в соотношении 1:29 для минимизации эффекта внутреннего фильтра, который мог бы привести к искажению получаемых спектров. Оптимальное разбавление было подобрано экспериментально.

Для исследования были отобраны 43 образца виноградных бренди и коньяков разной выдержки от ведущих российских и зарубежных производителей. По географическому происхождению были выделены 3 класса:

1. коньяки, произведенные в регионах Российской Федерации, кроме Дагестана,
2. коньяки, произведенные в Дагестане,
3. коньяки, произведенные в Армении.

При таком разбиении на классы учитывалось, что в регионах Российской Федерации, кроме Дагестана, при производстве может быть использовано

зарубежное сырье (коньячные дистилляты и виноград), в то время как дагестанские и армянские производители используют сырье только собственного происхождения и производства.

Были выбраны следующие виды спектров флуоресценции и их фрагменты, имеющие характерные особенности, по совокупности которых предполагалось установление значимых различий между образцами различного географического происхождения:

1. Спектры эмиссии в диапазоне длин волн от 290 до 450 нм при длине волны возбуждения 280 нм (коньячный максимум);
2. Спектры эмиссии в диапазоне длин волн от 260 до 420 нм при длине волны возбуждения 250 нм (коньячный минимум);
3. Спектры синхронного сканирования в диапазоне длин волн от 235 до 450 нм при разнице длин волн испускания и возбуждения 50 нм.

Результаты измерения этих спектров для образцов коньячной продукции приведены на рисунках 7-9.

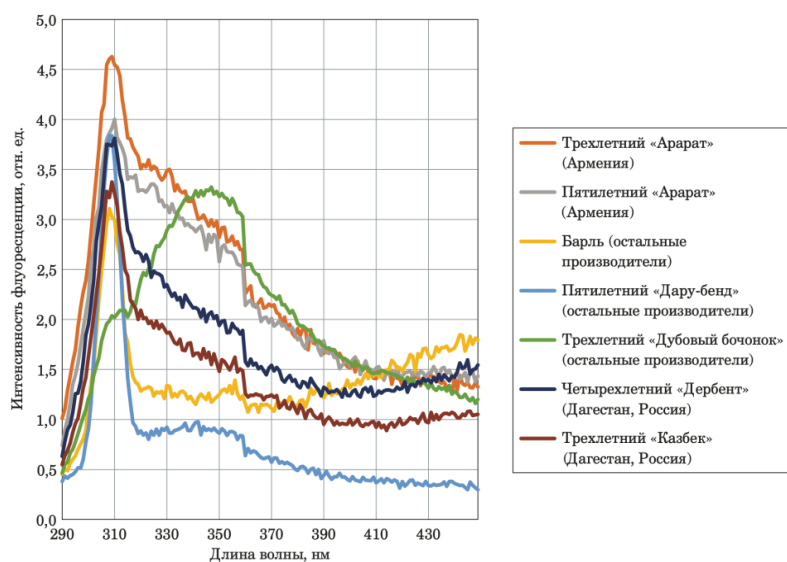


Рисунок 7 – Спектры эмиссии в диапазоне длин волн 290 – 450 нм на длине волны возбуждения 280 нм (коньячный максимум)

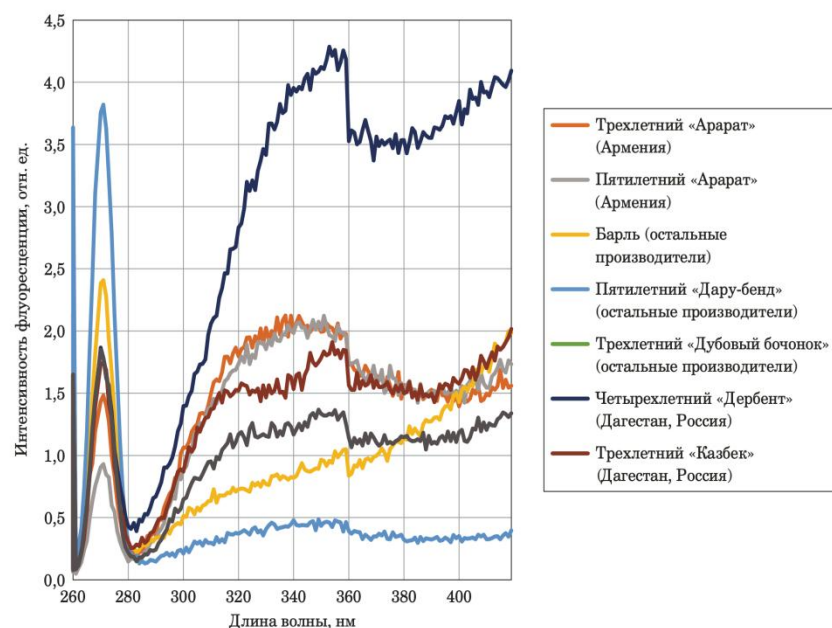


Рисунок 8 – Спектры эмиссии в диапазоне длин волн 260 – 420 нм на длине волны возбуждения 250 нм (коньячный минимум)

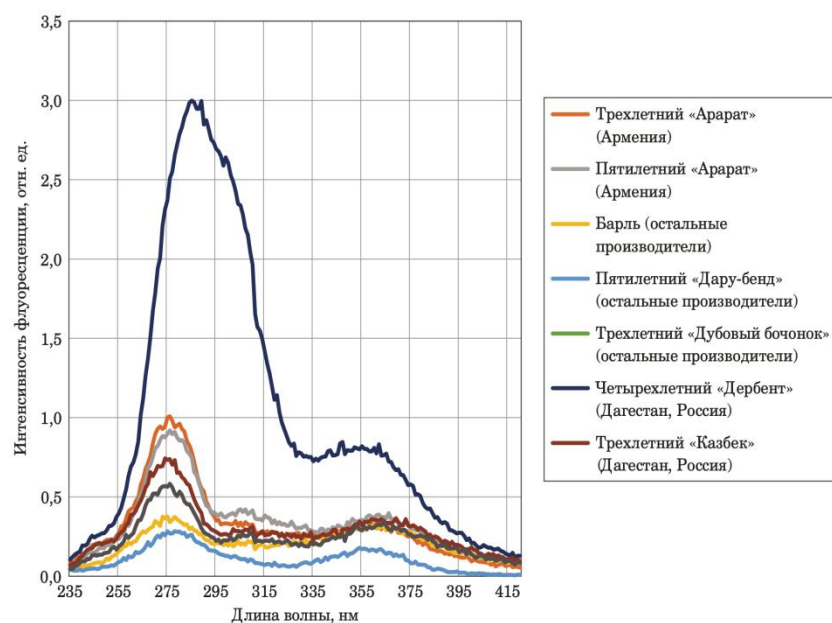


Рисунок 9 – Спектры синхронного сканирования в диапазоне длин волн 235–450 нм при разности длин волн возбуждения и эмиссии $\Delta\lambda = 50$ нм

На всех трех графиках видна зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны и наблюдаются характерные различия профилей для образцов разного происхождения.

Обучение модели проводили на наборе из 33 образцов бренди и коньяков различных марок. Достоверность классификации оценивали в два этапа: сначала

методом кросс-валидации с использованием только образцов обучающего набора, затем на тестовом наборе из 10 образцов, не участвовавших в обучении

В таблицах 3-5 представлены результаты классификации по географическому происхождению коньячной продукции тестового набора с использованием разных видов спектров флуоресценции.

Во всех трех случаях все образцы были классифицированы достоверно. Также стоит обратить внимание на то, что усредненная доверительная вероятность предсказания составила не менее 94,8 % процентов. Результаты классификации приведены в таблицах 3-5.

Таблица 3 – Результаты предсказания географического происхождения для тестового набора по спектрам эмиссии на длине волны возбуждения коньячного минимума (250 нм)

Наименование образцов	Наименование классов	Количество образцов	Количество достоверных предсказаний	Усредненная доверительная вероятность, %
Армения («Арагат», «Арвест», «Митридат» трехлетний, «Митридат» пятилетний)	Армения	4	4	97,6
Россия («Киновский», «Командирский», «Old Barrel», «Трофейный»)	Россия	4	4	98,0
Россия (Дагестан) («Казбек», «Лезгинка»)	Россия (Дагестан)	2	2	96,0

Таблица 4 – Результаты предсказания географического происхождения для тестового набора по спектрам эмиссии на длине волны возбуждения коньячного максимума (280 нм)

Наименование образцов	Наименование классов	Количество образцов	Количество достоверных предсказаний	Усредненная доверительная вероятность, %
Армения («Арагат», «Арвест», «Митридат» трехлетний, «Митридат» пятилетний)	Армения	4	4	97,0
Россия («Киновский», «Командирский», «Old Barrel», «Трофейный»)	Россия	4	4	97,2
Россия (Дагестан) («Казбек», «Лезгинка»)	Россия (Дагестан)	2	2	94,8

Таблица 5 – Результаты предсказания географического происхождения для тестового набора по спектрам синхронного сканирования со сдвигом длины волны 50 нм

Наименование образцов	Наименование классов	Количество образцов	Количество достоверных предсказаний	Усредненная доверительная вероятность, %
Армения («Арагат», «Арвест», «Митридат» трехлетний, «Митридат» пятилетний)	Армения	4	4	97,4
Россия («Киновский», «Командирский», «Old Barrel», «Трофейный»)	Россия	4	4	97,7
Россия (Дагестан) («Казбек», «Лезгинка»)	Россия (Дагестан)	2	2	95,3

В подразделе 4.2 представлены результаты применения КР-спектроскопии и алгоритма ЭГБ для классификации коньяков и бренди по географическому происхождению и сроку выдержки.

Для измерения КР-спектров исследовались 42 образца виноградных бренди и коньяков разной выдержки от ведущих российских и зарубежных производителей. Эксперименты проведены на уже упоминавшемся портативном раман-люминесцентном спектрометре «ИнСпектр R532» с длиной волны возбуждения 532 нм. В качестве наиболее информативного выбран диапазон волновых чисел 800-3000 см⁻¹.

Проведены два вида измерений:

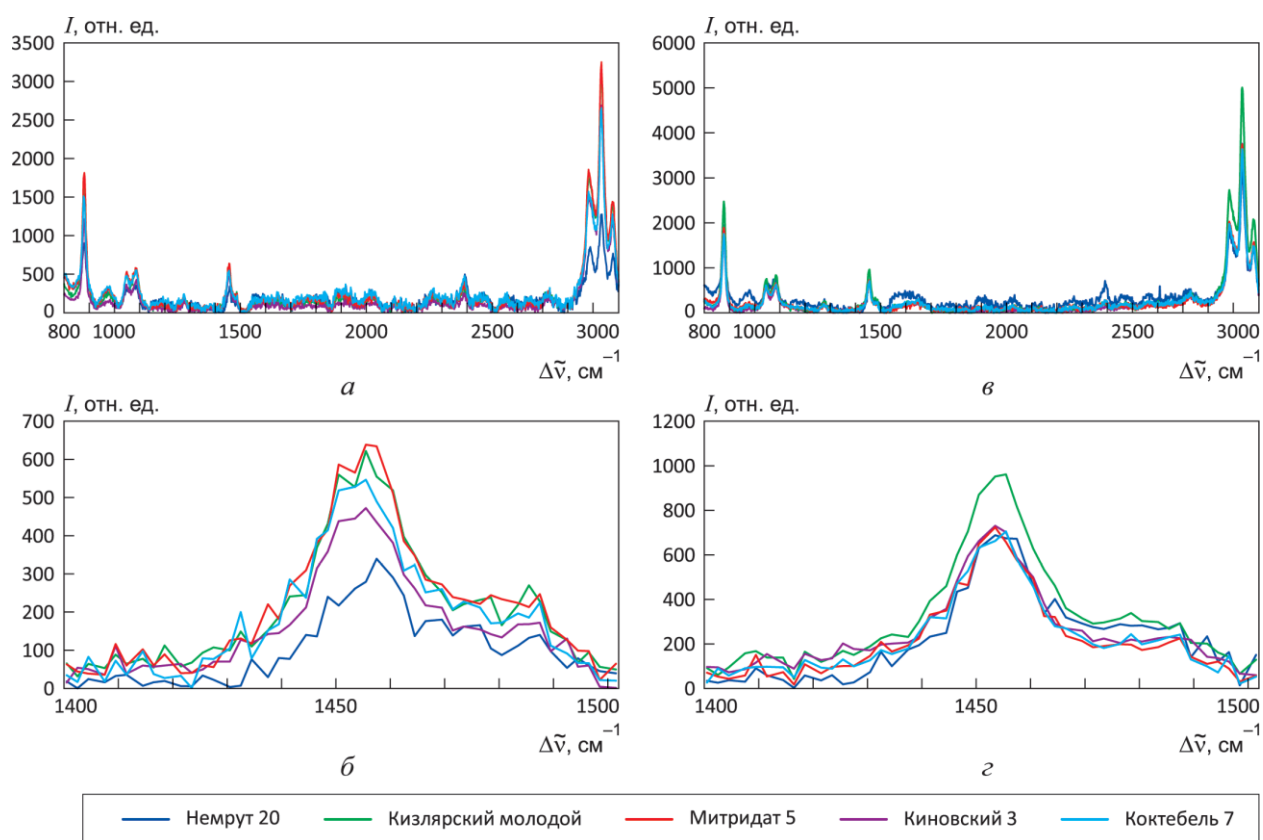
- с неразбавленными образцами;
- с образцами, разбавленными деионизованной водой в соотношении 1:2.

Разбиение на классы по географическому происхождению обсуждалось в подразделе 4.1.

По сроку выдержки образцы были распределены на три класса (до 5 лет, от 5 до 7 лет и старше 7 лет) с учетом особенностей образцов, чтобы создать классы с достаточным количеством образцов для обучающего набора.

На рисунке 10 представлены спектры КР как неразбавленных, так и разбавленных образцов коньячной продукции. Графики демонстрируют обзорные

спектры во всем диапазоне волновых чисел 800-3000 см^{-1} , а также характерные фрагменты диапазона волновых чисел, использованные для построения моделей.



а, в – обзорный спектр нескольких образцов во всем диапазоне волновых чисел (800-3000) см^{-1} ;

б, г – характерный фрагмент диапазона волновых чисел, использованный для построения моделей; I – интенсивность спектральных линий;
 $\Delta\tilde{\nu}$ – рамановский сдвиг (волновое число)

Рисунок 10 – Спектры комбинационного рассеяния неразбавленных (а, б) и разбавленных (в, г) образцов коньячной продукции:

Из измеренных спектров КР 42 образцов были сформированы обучающие и тестовые наборы:

- для классификации по географическому происхождению – обучающий набор из 32 образцов и тестовый набор из 10 образцов;
- для классификации по сроку выдержки – обучающий набор из 30 образцов и тестовый набор из 12 образцов.

В таблице 6 представлены результаты предсказаний географического происхождения для неразбавленных и разбавленных образцов тестового набора.

Минимальные усредненные значения доверительной вероятности для каждой из этих групп образцов составили:

- для неразбавленных образцов – 96,6 %;
- для разбавленных образцов – 95,2 %.

Важно отметить, что для неразбавленных образцов модель не допустила ни одной ошибки, в то время как для разбавленных образцов было одно ошибочное предсказание

Таблица 6 – Результаты предсказания географического происхождения для тестового набора по КР-спектрам

Неразбавленные образцы				
Наименование образцов	Наименование классов	Количество образцов	Количество достоверных предсказаний	Усредненная доверительная вероятность, %
Армения («Арагат», «Арвест», «Митридат» трехлетний, «Митридат» пятилетний)	Армения	4	4	96,8
Россия («Киновский», «Командирский», «Old Barrel», «Старейшина»)	Россия	4	4	98,3
Россия (Дагестан) («Казбек», «Лезгинка»)	Россия (Дагестан)	2	2	96,6
Разбавленные образцы				
Наименование образцов	Наименование классов	Количество образцов	Количество достоверных предсказаний	Усредненная доверительная вероятность, %
Армения («Арагат», «Арвест», «Митридат» трехлетний, «Митридат» пятилетний)	Армения	4	3	97,1
Россия («Киновский», «Командирский», «Old Barrel», «Старейшина»)	Россия	4	4	97,8
Россия (Дагестан) («Казбек», «Лезгинка»)	Россия (Дагестан)	2	2	95,2

В таблице 7 представлены результаты классификации возраста выдержки коньячной продукции разбавленных и неразбавленных образцов тестового набора на основе спектров КР. Все тестовые образцы были классифицированы

достоверно. Относительно невысокая доверительная вероятность (86,1 %) обусловлена ограниченным количеством образцов для обучения модели.

Таблица 7 – Результаты предсказания возраста выдержки для тестового набора по КР-спектрам

Неразбавленные образцы				
Наименование образцов	Наименование классов	Количество образцов	Количество достоверных предсказаний	Усредненная доверительная вероятность, %
Меньше 5 лет («Дару Бенд», «Кизлярский молодой», «Крымский статус», «Арапат», «Дудук», «Казбек», «Старый Кенигсберг»)	меньше 5 лет	7	7	98,2
5–7 лет («Barrel», «Old Barrel», «Арапат», «Арвест», «Армянский коньяк», Коктебель»)	5–7 лет	6	6	98,2
Больше 7 лет («Немрут 20»)	больше 7 лет	1	1	86,7
Разбавленные образцы				
Наименование образцов	Наименование классов	Количество образцов	Количество достоверных предсказаний	Усредненная доверительная вероятность %
Меньше 5 лет («Дару Бенд», «Кизлярский молодой», «Крымский статус», «Арапат», «Дудук», «Казбек», «Старый Кенигсберг»)	меньше 5 лет	7	7	98,3
5–7 лет («Barrel», «Old Barrel», «Арапат», «Арвест», «Армянский коньяк», Коктебель»)	5–7 лет	6	6	96,6
Больше 7 лет («Немрут 20»)	больше 7 лет	1	1	86,1

Исходя из результатов, можно заключить, что методы флуоресцентной и КР-спектроскопии в сочетании с обработкой данных алгоритмами МО справляются с задачей классификации коньячной продукции как по географическому происхождению, так и возрасту выдержки. Исходя из вышеизложенного, можно сказать, что подход КР-спектроскопии более выгоден в связи с быстротой анализа и отсутствием необходимости в пробоподготовке. Разработанные методы особенно ценны для быстрого скрининга образцов при

проверке их подлинности и могут быть использованы (при увеличении как обучающей, так и тестовой выборки) как в исследовательских целях, так и для контроля качества продукции (при проверке и подтверждении их характеристик, заявляемых производителями и продавцами).

Глава 5 диссертации посвящена количественному анализу по спектрам КР и градуировке фотометрической шкалы КР-спектрометров для получения интенсивности линий КР в приборно-независимых единицах.

Как было отмечено выше, возможность применения КР-спектроскопии для количественного анализа затрудняется из-за существенной зависимости интенсивности линий КР от особенностей конкретного прибора.

Для преодоления возникающих из-за этого трудностей был предложен метод градуировки фотометрической шкалы КР-спектрометров в приборно-независимых единицах с помощью образцов сравнения, материал которых имеет характерный КР-спектр. Предложены два варианта таких образцов сравнения – в виде пленки и в виде жидкости.

В подразделе 5.1 рассмотрено использование в качестве пленки разработанной во ФГБУ «ВНИИОФИ» меры волновых чисел рамановских сдвигов, материал которой состоит из смеси полистирола и серы. Мера помещена в специальную оправку. На рисунке 11 представлена фотография данной меры.



Рисунок 11 – Мера волновых чисел рамановских сдвигов

Принцип градуировки фотометрической шкалы основан на измерении интенсивности линий КР в приборно-независимых единицах. При измерениях зависимость интенсивности линии КР от концентрации анализируемого компонента выражается формулой

$$I = I_0 \cdot \sigma \cdot A \cdot S \cdot h \cdot C, \quad (3)$$

где I_0 – интенсивность возбуждающего излучения; σ – сечение КР для используемой спектральной линии; A – коэффициент, учитывающий особенности прибора; S и h – соответственно поперечное сечение и толщина области рассеяния (конфокальной области); C – концентрация анализируемого компонента.

Интенсивность линии в нормированных единицах определяется как отношение интенсивности линии КР образца к интенсивности линии образца сравнения

$$I_{\text{норм}} = \frac{I_{\text{обр}}}{I_{\text{мера}}} = \left(\frac{h_{\text{конф}}}{h_{\text{мера}}} * C_{\text{мера}} \right) * C_{\text{обр}}, \quad (4)$$

где $I_{\text{норм}}$ – нормированная интенсивность; $I_{\text{обр}}$ – интенсивность образца; $I_{\text{мера}}$ – интенсивность меры, $h_{\text{конф}}$ – толщина конфокальной области; $h_{\text{мера}}$ – толщина меры; $C_{\text{мера}}$ – концентрация (доля) вещества в мере; $C_{\text{обр}}$ – концентрация (доля) вещества в образце.

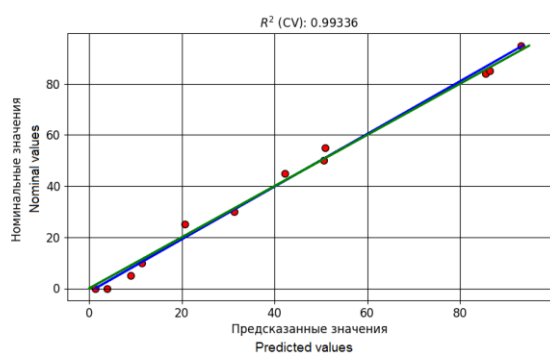
Таким образом, интенсивность линии КР в нормированных единицах пропорциональна концентрации (доле) анализируемого компонента, а единственным параметром прибора, от которого зависит эта интенсивность, является толщина его конфокальной области.

Для проведения экспериментальных исследований использовались высокочистые химические реактивы производства «Sigma-Aldrich»: этанол, метанол, сахароза, глюкоза и фруктоза с чистотой не менее 95-99 %. Измерения проводились на портативном раман-люминесцентном спектрометре «ИнСпектр R532» с длиной волны возбуждения 532.

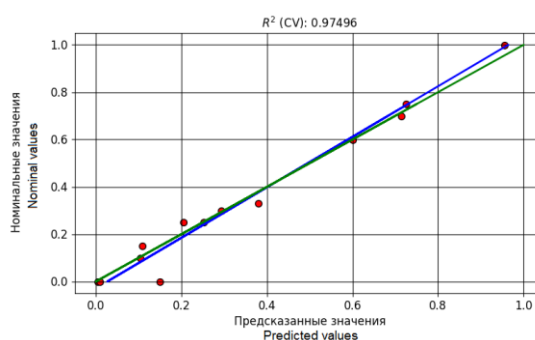
Были измерены КР-спектры трехкомпонентной смеси, состоящей из этанола, метанола и воды и четырехкомпонентной смеси, состоящей из фруктозы,

глюкозы, сахарозы и воды. Для определения состава этих смесей был применен метод PLS-R.

На рисунке 12 представлены результаты кросс-валидации для смеси спиртов (а) и для смеси сахаров (б), где сопоставляются номинальные и предсказанные значения объемных долей компонентов. Точки на графиках располагаются близко к диагональной линии, соответствующей идеальному соответствию предсказанных и реальных значений.



а) для смеси спиртов



б) для смеси сахаров

Рисунок 12 – Результаты кросс-валидации

Для смеси спиртов общая погрешность определения объемных долей не превышает 8,1 %, а для более сложной системы сахаров – 14,3 %. Более высокая погрешность для сахаров объясняется большим структурным сходством молекул и значительным перекрытием их спектральных линий.

Проведенные исследования демонстрируют, что использование образца сравнения в виде пленки, материал которой имеет четко выраженные линии КР, позволяет не только получать спектры, независимые от параметров прибора, но и эффективно проводить количественный анализ сложных многокомпонентных смесей без их предварительного разделения. Метод имеет высокую практическую значимость и может быть усовершенствован путем введения поправок на толщину конфокальной области, что позволит использовать градуировки, построенные на одном приборе, для анализа спектров, измеренных на других КР-спектрометрах, расширяя возможности стандартизации и метрологического обеспечения КР-спектроскопии.

Для более объективной оценки точности разработанной методики была проведена проверка многомерной градуировки с помощью отнормированных на

меру КР-спектров многокомпонентных смесей, не использовавшихся при ее построении. Результаты этой проверки для смеси спиртов представлены в таблице 8, а для смеси сахаров в таблице 9.

Таблица 8 – Результаты предсказания объемных долей компонентов в смеси спиртов для тестового набора, по отнормированным КР-спектрам

Результаты измерения, объемные доли %	Этанол	Метанол	Вода
Номинальная	50	30	20
Предсказанная	48,6	31,1	23,7
Относительная погрешность предсказания	5,7	4,2	8,1

Таблица 9 – Результаты предсказания объемных долей компонентов в смеси сахаров для тестового набора, по отнормированным КР-спектрам

Результаты измерения, объемные доли %	Фруктоза	Глюкоза	Сахароза
Номинальная	10	75	15
Предсказанная	10,8	71,9	17
Относительная погрешность предсказания	9,1	7,1	14,3

В подразделе 5.2 рассмотрена возможность использования в качестве образца сравнения жидкости с четко выраженными линиями КР, а именно разработанного недавно в ФГБУ «ВНИИОФИ» стандартного образца характеристик спектра комбинационного рассеяния света ГСО 12886-2025. Материал этого ГСО представляет собой циклогексан с массовой долей основного компонента 99,9 %.

Для экспериментальной проверки предложенного подхода сравнивались измеренные на двух разных приборах интенсивности КР-линии этанола (880 см^{-1}), нормированной на интенсивность ближайшей к ней линии вышеуказанного ГСО ($801,3\text{ см}^{-1}$) в нескольких водно-спиртовых смесях. Были приготовлены смеси с объемной долей этанола 20, 30, 50, 70 и 100 %. Измерения КР-спектров проводились на двух приборах: раман-люминесцентном портативном спектрометре «ИнСпектр» R532 (характеристики прибора были приведены в подразделе 3.1) и портативном рамановском спектрометре RL 532 (ООО «ФОТОН-

БИО», Россия), пределы допускаемой относительной погрешности измерений волновых чисел не более 2 см^{-1} . Для каждого образца проводилось пять измерений. На рисунке 13 продемонстрированы усредненные фрагменты спектров ГСО циклогексана, полученные на двух приборах.

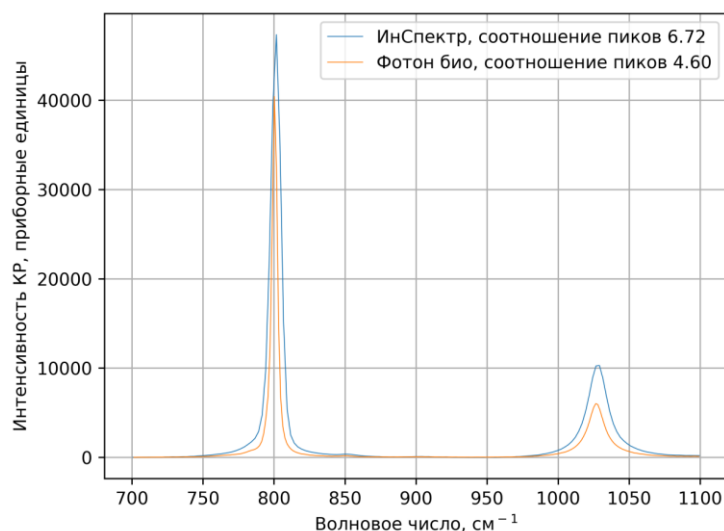


Рисунок 13 – Фрагменты КР-спектров ГСО циклогексана, полученные на приборах «ИнСпектр» R532 и «ФОТОН-БИО» RL 532

Для оценки поправки на различие в отношениях спектральных чувствительностей приборов на линиях $801,3 \text{ см}^{-1}$ и 880 см^{-1} использовались спектры КР чистого этанола, поправочный коэффициент равен 1,532.

Полученное по данным для чистого этанола отношение нормированных интенсивностей КР-линии (880 см^{-1}) можно использовать в качестве коэффициента коррекции нормированных интенсивностей той же линии в спектрах водно-спиртовых смесей, измеренных на спектрометре «ФОТОН-БИО» RL 532, при их сопоставлении с соответствующими интенсивностями, измеренными на спектрометре «ИнСпектр» R 532. Результаты сопоставления приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Сопоставление интенсивностей КР-линии (880 см^{-1}) водно-спиртовых смесей, нормированных на интенсивность линии ($801,3 \text{ см}^{-1}$) циклогексана, измеренных на спектрометрах «ФОТОН-БИО» RL 532 и «ИнСпектр» R 532

Объемная доля спирта	Нормированная интенсивность	Нормированная интенсивность по	Нормированная интенсивность	Относительная погрешность
-------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	------------------------------

в водно-спиртовой смеси, %	по данным «ФОТОН-БИО» RL 532	данным «ФОТОН-БИО», умноженная на коэффициент коррекции $K=1,532$	по данным «ИнСпектр» R 532	нормированных интенсивностей, %
20	0,021	0,032	0,036	5,88
30	0,034	0,052	0,060	7,14
50	0,064	0,098	0,099	0,51
70	0,083	0,127	0,140	4,87

Наличие утвержденного ГСО характеристик спектра КР циклогексана дает возможность предложить приборно-независимые относительные единицы интенсивности КР с нормированием на линии циклогексана, аналогично используемым в флуориметрии относительным единицам флуоресценции (ОЕФ). Такие единицы могут быть востребованы при количественном анализе с использованием спектров КР.

Разработанный метод градуировки фотометрической шкалы КР-спектрометров в приборно-независимых единицах вносит вклад в обеспечение единства измерений в молекулярной оптической спектроскопии, давая возможность сопоставлять результаты измерений, полученные на разных приборах и в разных лабораториях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований разработаны и усовершенствованы методы оптического спектрального анализа с хемометрической обработкой данных на примере конкретных объектов исследования. При этом были выработаны следующие научные и технические решения.

1. Разработан и апробирован метод классификации частиц черного углерода по источникам выбросов по данным об оптической плотности на различных длинах волн. Данную модель планируется включить в состав разрабатываемого специалистами ФГБУ «ВНИИОФИ» ПО для аэталометра.

2. Разработан и апробирован метод градуировки фотометрической шкалы КР-спектрометров в приборно-независимых единицах с помощью образцов сравнения, а также этот метод был использован для количественного анализа многокомпонентных смесей.

3. Разработан и апробирован метод классификации алкогольной продукции по географическому происхождению и возрасту выдержки на основе спектров флуоресценции и КР с последующей обработкой данных методом ЭГБ.

4. Проведены экспериментальные исследования предложенных методов, оценена достоверность и точность получаемых результатов.

5. Выбраны и обоснованы алгоритмы для обработки оптических спектров, на основе этих алгоритмов разработан и апробирован прикладной пакет ПО. Все результаты обработки спектров, приведенные в диссертации, получены с помощью данного ПО.

Список основных работ по теме диссертации

Публикации из перечня ВАК

1. Саакян А. В., Левин А. Д. Программное обеспечение для обработки спектральных данных методами хемометрики и машинного обучения // Аналитика: научно-технический журнал. — 2024. — Т. 14, № 2. — С. 154–160. — DOI: <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2024.14.2.154.160>.
2. Юшина А. А., Аленичев М. К., Саакян А. В., Левин А. Д. Мера волновых чисел рамановских сдвигов и возможности ее применения для количественного анализа // Эталоны. Стандартные образцы. — 2025. — Т. 21, № 1. — С. 22–37. — DOI: <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-1-22-37>.
3. Саакян А. В., Аленичев М. К., Левин А. Д. Характеризация коньяков и виноградных бренди по спектрам флуоресценции, обработанным с помощью методов машинного обучения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2023. — Т. 89, № 10. — С. 25–33. — DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-10-25-33>.
4. Саакян А. В., Юшина А. А., Левин А. Д. Классификация бренди и коньячной продукции по географическому происхождению и сроку выдержки с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния и машинного обучения // Измерительная техника. — 2023. — № 3. — С. 33–38. — DOI: <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2023-3-33-38>.

Патенты и свидетельства на регистрацию ЭВМ

5. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Программа обработки спектров веществ и материалов методами хемометрики и машинного обучения (ИнтелСпектр)» № 202468048 29.08.2024.

Материалы конференций

6. Юшина А. А., Аленичев М. К., Саакян А. В., Левин А. Д. Мера волновых чисел рамановских сдвигов и возможности ее применения для количественного анализа. VI Тезисы докладов. Международная научная

конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» г. Екатеринбург, 2024, с 194-195.

7. Саакян А. В., Аленичев М. К., Левин А. Д. Классификация алкогольной продукции по спектрам флуоресценции с обработкой данных методом машинного обучения. Тезисы докладов. V Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» г. Екатеринбург, 2022, с 130

8. Левин А. Д., Саакян А. В., Аленичев М. К., Юшина А. А., Безденежных В. А., Позднякова Е. А. Определение происхождения частиц черного углерода по спектрам комбинационного рассеяния света с обработкой данных на основе машинного обучения. Тезисы докладов. Всероссийская научно-техническая конференция «Метрологическое обеспечение фотоники-2023» г. Москва, 2023 г, с 117.

9. Саакян А. В., Левин А. Д. Программный пакет для обработки спектральных данных методами хеометрики и машинного обучения. Тезисы докладов. VI Международная научная конференция «Метрология физико-химических измерений» г. Менделеево, 2023, с 75-78.

Список использованных источников

10. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов / В. Шмидт. — М. : Техносфера, 2007. — 368 с.

11. Родионова О. Е., Померанцев А. Л. Хеометрика в аналитической химии [Электронный ресурс]. URL: https://pca.narod.ru/chemometrics_review.pdf (дата обращения: 14.9.2025)

12. Кугаевских А. В., Муромцев Д. И., Кирсанова О. В. Классические методы машинного обучения //СПб: Университет ИТМО. – 2022 [Электронный ресурс]: URL: <https://books.ifmo.ru/file/pdf/3075.pdf> (дата обращения: 14.9.2025)

13. Liu F., Mishchenko M., Arnott W. P., et al. Review of recent literature on the light absorption properties of black carbon: Refractive index, mass absorption cross section, and absorption function // Aerosol Science and Technology. – 2020. – Vol. 54, no. 1. – P. 33–51. – DOI: 10.1080/02786826.2019.1676878.