

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт геохимии им. А.П. Виноградова  
Сибирского отделения Российской академии наук  
(ИГХ СО РАН)

На правах рукописи

Шабанова Елена Владимировна

**МНОГОМЕРНАЯ ОБРАБОТКА  
СПЕКТРАЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИИ  
В ДУГОВОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ АНАЛИЗЕ  
ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗЦОВ**

Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Иркутск – 2013

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Техническое развитие и компьютеризация атомно-эмиссионного анализа.....	14
1.1. Схема процесса химического анализа.....	14
1.2. Геохимия и геоанализ .....	17
1.3. Объекты, пробоотбор и пробоподготовка .....	18
1.4. Аналитическое устройство, измерение и размерность аналитического сигнала .....	19
1.4.1. Аналитическое устройство.....	19
1.4.2. Измерение и размерность аналитического сигнала.....	20
1.5. Обработка спектральной информации и представление результатов .....	23
1.5.1. Процессы обработки спектров.....	23
1.5.2. Программные продукты для атомно-эмиссионного анализа.....	39
1.6. Выводы.....	41
Глава 2. Модели извлечения информации из дуговых атомно-эмиссионных спектров.....	43
2.1. Модели представления информации в дуговом атомно-эмиссионном анализе, адаптированные к компьютерной обработке спектров .....	46
2.1.1. Модель аналитического сигнала.....	46
2.1.2. Аналитическая информация, используемая при градуировании в атомно-эмиссионной спектрометрии .....	51
2.1.3. Структура градуировочных моделей в дуговом атомно-эмиссионном анализе..	51
2.2. Хемометрические подходы к извлечению информации .....	53
2.2.1. Хемометрическая модель выбора оптимального аналитического параметра спектральной линии .....	53
2.2.2. Хемометрическая модель выбора оптимальной градуировочной зависимости ..	56
2.3. Выводы.....	60
Глава 3. Интегрированный программный продукт для автоматической расшифровки дуговых эмиссионных спектров .....	61
3.1. Схема работы ИПП АРДЭС .....	62
3.2. Структуры баз данных ИПП АРДЭС .....	63
3.2.1. База данных стандартных образцов .....	65
3.2.2. База данных аналитических линий.....	66
3.2.3. База данных нормативов количественного химического анализа .....	66
3.2.4. Система управления базами данных .....	67
3.3. База знаний ИПП АРДЭС.....	67
3.4. Представление данных, используемых ИПП АРДЭС .....	68
3.4.1. Структура хранения данных в программе .....	68
3.4.2. Загрузка исходной аналитической информации.....	69
3.4.3. Коррекция исходных данных.....	72

3.5. Алгоритмическое описание математических методов, используемых в ИПП АРДЭС .....	75
3.5.1. Алгоритмы сортировки.....	76
3.5.2. Алгоритмы работы с матрицами .....	77
3.5.3. Алгоритмы построения градуировок .....	79
3.5.4. Алгоритмы проверки качества полученных результатов .....	83
3.5.5. Алгоритмы хемометрического извлечения информации.....	85
3.6. Экспорт полученных результатов .....	87
3.6.1. Рабочий журнал аналитика .....	87
3.6.2. Журналы контроля качества результатов анализа.....	88
3.7. Выводы .....	89
Глава 4. Автоматизированная обработка спектральной информации в методиках дугового атомно-эмиссионного анализа. Достигнутые показатели качества результатов: правильность, воспроизводимость, информативность.....	91
4.1. Эмиссионное определение фтора по способу вдувания-просыпки .....	92
4.2. Определение 25 элементов по способу вдувания-просыпки .....	104
4.3. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб .....	120
4.4. Атомно-эмиссионное определения Au и Pt в концентратах нерастворимого углеродистого вещества .....	131
4.5. Определение бора и фосфора в продуктах производства кремния.....	136
4.6. Атомно-эмиссионное определение примесей в трихлорсилане и четырёххлористом кремнии .....	142
4.7. Выводы .....	148
Заключение .....	91
Список терминов и определений.....	152
Список условных обозначений и сокращений .....	161
Литература .....	165

## Введение

**Актуальность.** В последние десятилетия развитию прямых методов анализа вещества уделяется особое внимание. Эти методы позволяют определять не только элементный состав макро- и микро образцов твёрдых (порошковых) проб без перевода в раствор, но и размеры частиц индивидуальных фаз. Одним из первых физических спектральных методов определения химического состава сложных смесей и чистых веществ явился атомно-эмиссионный анализ с дуговым разрядом (АЭА ДР). До сих пор привлекательность метода заключается в высокой информативности получаемых результатов – это одновременное экспрессное определение микро- и макроэлементов в широком диапазоне содержаний; недорогое и простое в эксплуатации оборудование для анализа порошковых непроводящих материалов, в том числе с высоким содержанием органических соединений; оценка в валовой пробе распределения по размерам частиц рудных минералов и др. Несмотря на большие случайные и систематические погрешности результатов, прямой АЭА по-прежнему остаётся одним из наиболее универсальных методов анализа вещества в науках о Земле; востребован при поисках рудного и нерудного минерального сырья, технологических исследованиях, экологическом мониторинге.

Ранее из-за недостаточности развития теории метода для снижения погрешностей результатов анализа использовали только эмпирические и полуэмпирические приёмы учёта влияния перекрёстных помех и формы нахождения определяемого элемента в пробе (рациональный выбор градуировочных образцов; предварительная пробоподготовка; совершенствование спектральных приборов и др.) [50]. Современное развитие метода связано с заменой спектрографов на компьютеризированные спектрометры с цифровой регистрацией излучения твердотельными детекторами изображений, с использованием стабилизированных дуговых генераторов, вычислительной техники и программного обеспечения (ПО) для управления оборудованием и обработки спектральной информации. Однако обрабатывающее ПО по-прежнему базируется только на простейших вычислительных моделях, которые с 30-х годов прошлого столетия применяли при ручной обработке спектров. Это снижает эффективность использования автоматизированных спектрометров, надёжность результатов и резко ограничивает круг аналитических задач, для решения которых прямой многоэлементный АЭА ДР является наиболее экономически выгодным методом химического анализа.

Отсутствие теоретически обоснованных и хорошо согласующихся с реальными данными вычислительных моделей обработки спектральной информации в АЭА объясняется множественностью взаимных влияний разнообразных факторов, невозможностью их оперативного учёта для каждой пробы, что не позволяет создать физическую модель интенсивности спектральной линии, которая обеспечивала бы необходимую точность

количественного результата многоэлементного анализа. Поэтому совершенствование ПО должно опираться на поиск и применение многомерных моделей обработки данных, адекватно описывающих процессы взаимодействия вещества с аналитическим устройством. Одним из перспективных направлений развития метода является представление процесса химического анализа с точки зрения теории информации, что даёт возможность создавать и использовать информационные модели управления для компьютеризированной обработки спектральной информации, обеспечивая повышение качества результатов АЭА ДР.

Таким образом, **цели исследования** заключались в:

- формировании моделей обработки спектральной информации на основе наиболее информативных признаков для улучшения качества результатов при условии сохранения всех достоинств прямого АЭА ДР (разнообразие объектов исследования, многоэлементность, широкие диапазоны определяемых содержаний)
- проектировании технологических схем функционирования предложенных моделей для автоматизации методик рутинного атомно-эмиссионного анализа;
- создании программного обеспечения для реализации автоматизированных методик определения элементного состава природных и техногенных образцов методом АЭА ДР, ориентированного на обработку эмиссионных спектров, полученных по способам вдувания-просыпки и испарения из канала электрода и зарегистрированных многоканальными анализаторами МАЭС в коммерческом ПО АТОМ (ООО "ВМК-Оптоэлектроника", Новосибирск).

Для достижения поставленных целей потребовалось решение **следующих задач**:

1. Разработка информационной модели аналитического сигнала, структуры градуировочных зависимостей и алгоритмов выбора оптимальных вариантов, как для вычисления аналитического сигнала, так и градуирования при обработке спектральной информации на отдельных этапах процесса анализа.
2. Проектирование технологического процесса выделения необходимой спектральной информации из данных, получаемых любой методикой АЭА ДР.
3. Разработка алгоритмов и архитектуры ПО для обработки дуговых атомно-эмиссионных спектров природных и техногенных образцов.
4. Формирование баз данных и знаний, необходимых для работы ПО.
5. Выбор и апробация способов компьютерной обработки спектральных данных с учётом особенностей конкретного программно-аппаратного спектрального комплекса (способы введения проб в разряд и варианты регистрации спектров) и объекта анализа.
6. Создание, при помощи разработанного ПО, автоматизированных методик прямого АЭА порошковых образцов, оценка их показателей качества (метрологических характеристик и информативности).

**Научная новизна** исследования заключается в следующем:

1. Теоретически обоснована необходимость использования нечёткого моделирования при выборе оптимальной структуры спектральной информации для учёта матричных эффектов (неспектральные влияния) и наложений линий мешающих элементов (спектральные помехи) в дуговом спектре, а также повышения качества результатов АЭС.
2. Для аналитических процессов, имеющих место в методиках АЭС, на основе теории информации и многомерного статистического анализа построены нечёткие модели управления, которые являются полными и устойчивыми:
  - аналитического сигнала спектральной линии с учётом её спектрального окружения и аппаратных особенностей спектральной установки;
  - хемометрического выбора оптимального аналитического параметра;
  - хемометрического выбора оптимальной градуировочной зависимости.
3. Предложенные модели положены в основу разработанного интегрированного программного продукта "Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров" (ИПП АРДЭС) для автоматизации методик прямого атомно-эмиссионного анализа природных и техногенных образцов для улучшения качества результатов.
4. ИПП АРДЭС является набором приложений для решения классификационных и вычислительных задач, которые возникают в практике анализа. ИПП АРДЭС не имеет аналогов в России и за рубежом, т.к. характеризуется следующими принципиальными особенностями:
  - использование информационных моделей нечёткой логики для обоснованного выбора помехоустойчивых вариантов аналитических параметров и  $n$ -мерных градуировочных зависимостей с изменяемой структурой данных;
  - выявления скрытых факторов в структуре исследуемых данных и нахождение числа главных компонент;
  - вычисление  $n$ -мерных градуировочных зависимостей с изменяемой структурой данных;
  - оперирование базами данных (содержаний элементов в стандартных образцах и аттестованных смесях, аналитических линий элементов, нормативов количественного химического анализа) и базами знаний (модули решения классификационных задач).
5. На основе сформированных принципов технологии обработки спектральной информации с использованием автоматизированного спектрального комплекса разработаны методики АЭА ДР, соответствующие III-IV категориям точности Классификации методов лабораторного анализа [87] и предназначенные для поисковых и оценочных геолого-геохимических исследований, выполнения геоэкологического мониторинга состояния территорий, для аналитического контроля промышленного производства кремния.

**Степень обоснованности результатов исследования.** При разработке ИПП АРДЭС проведено математическое и компьютерное моделирование процессов обработки спектральных данных с применением нечёткой логики, методов многомерного статистического анализа и прикладной статистики объектов нечисловой природы. В качестве критериев оптимизации разработанных математических моделей использованы общепринятые в аналитической химии представления о качестве результатов анализа, характеризуемом минимальными случайными и систематическими погрешностями. В вычислительных экспериментах для выбора оптимальных способов компьютерной обработки спектральной информации использована технология обратного распространения ошибки. Достоверность результатов разработанных методик анализа подтверждена способами контроля качества по стандартным образцам состава, методами стандартных добавок и разбавления нейтральной средой, получением согласованных результатов измерений независимыми аналитическими методами. Две методики прошли метрологическую экспертизу и внесены в Реестр методик РФ.

**Практическая значимость работы:**

- 1) Разработана структура информационных моделей, математический и алгоритмический аппарат для учёта спектральных и неспектральных влияний при обработке спектральных данных, полученных при выполнении прямого АЭА ДР порошковых проб природных и техногенных сред.
- 2) Создан ИПП АРДЭС для обработки дуговых атомно-эмиссионных спектров, который позволяет существенно снизить погрешности результатов прямого АЭА при сохранении аналитических возможностей (разнообразие объектов исследования, многоэлементность, широкие диапазоны определяемых содержаний) и высокой производительности метода благодаря замене личных знаний и опыта аналитика на компьютерную модель.
- 3) Для работы ИПП АРДЭС созданы базы данных аналитических линий элементов, содержаний элементов в стандартных образцах и аттестованных смесях, нормативов количественного химического анализа.
- 4) Использование в программном продукте системы шаблонов, позволяет разрабатывать методики и выполнять анализы с минимальным влиянием человеческого фактора. Заложенные алгоритмы проверки качества результатов согласно алгоритмам нормативных документов упрощают процедуры проверки и оценки их точности, ускоряют процесс выдачи результатов.
- 5) ИПП АРДЭС является набором приложений для расчёта содержаний элементов в пробах и оценки качества результатов, которые заносятся в рабочий журнал аналитика, журналы внутреннего оперативного и приёмочного контроля, и выдаются заказчику в виде электронных таблиц или твёрдой копии протокола результатов КХА.

- 6) Разработаны методики КХА порошковых проб с метрологическими характеристиками результатов, соответствующие III-IV Категориям точности классификации методов лабораторного анализа МПРиЭ:
- Эмиссионное определение фтора по молекулярной полосе  $\text{CaF}^+$  способом вдувания-просыпки в горных породах, почвах, рыхлых и донных отложениях, рудах и продуктах их переработки, золе и шлаках энергетических углей (выполнен анализ более 3,5 тыс. проб);
  - Атомно-эмиссионное определение 20 элементов в геологических образцах (горные породы, почвы, рыхлые и донные отложения, руды и продукты их переработки, зола и шлаки энергетических углей) по способу вдувания-просыпки\* (выполнен анализ более 5 тыс. проб);
  - Методика определения массовых долей 22 примесей сорбционно-атомно-эмиссионным методом в трихлорсилане и четырёххлористом кремнии\* (внедрена на ООО "Усолье-Сибирский Силикон");
  - Прямое атомно-эмиссионное определение бора и фосфора в продуктах производства кремния для "солнечной" энергетики (проанализировано более 700 проб);
  - Прямое атомно-эмиссионное определение элементов-примесей в монокристаллах сцинтилляторов на основе фторидов бария (выполнен анализ более 300 проб).
- 7) Две разработанные методики (отмеченные \*) включены в область аккредитации Аналитического отдела ИГХ СО РАН (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.513593)
- 8) Результаты анализа, полученные по автоматизированным методикам АЭА ДР, использованы при разработке, аттестации и доаттестации стандартных образцов состава гранитов СГ-3 и СГ-4 (ГСО №№ 3333-85; 10135-2012), метаморфического сланца ССЛ-1 (ГСО № 3181-95), сыннырита ССн-1 (ГСО № 10171-2012), доломитизированного известняка СИ-2 (ГСО № 3193-85) и полевошпатового доломита СИ-3 (ГСО № 3192-85), вольфрамитолюбнеритового концентрата КВГ(Т) (СОП № 15391-2012). Получены новые данные о содержания благородных металлов в нерастворимом углеродистом веществе из черносланцевых пород месторождения Сухой Лог и пробности Au-Ag частиц.
- 9) Автоматизированные методики использованы для:
- получения новых данных по геохимии пород и руд золоторудных месторождений "Погромное", Восточное Забайкалье (2800 проб); "Озёрное", Бурятия (1600 проб),
  - месторождений кварцитов Бурал-Сарьдаг, Бурятия; Уштобе, Казахстан и др. (более 500 проб);
  - построения государственной геологической карты нового поколения масштаба 1:200 000 по программе ГДП-200 ОАО "Читагеолсъёмка", Чита (800 проб);

- проведения внешнего лабораторного контроля результатов АЭА ДР для лабораторий ФГУПП "Читагеологоразведка" и ООО "ЛИЦИМС", Чита; ФГУП "ИМГРЭ" и ООО "Стюарт Геокемикл энд Эссей", Москва (более 500 проб).

**Личный вклад автора.** Под руководством автора или при непосредственном участии в качестве ответственного исполнителя выполнены: разработка и усовершенствование предложенных моделей и способов обработки спектральных данных, включая моделирование и алгоритмизацию процессов; отладка компьютерных программ; вычислительные эксперименты; создание шаблонов аналитических методик, а также исследовательские и текущие аналитические работы в рамках планов НИР ИГХ СО РАН, интеграционных проектов СО РАН и хозяйственных договоров (2000-2013 гг.). Автор являлась руководителем темы по разработке ИПП АРДЭС в рамках проекта СТАРТ'05 Фонда содействия развитию малых форм предпринимательства в научно-технической сфере при Правительстве РФ (Госконтракт 3372 Р / 5831).

На защиту выносятся:

1. **Информационные модели** аналитического сигнала, хемометрических способов выбора оптимального аналитического параметра и оптимальной градуировочной зависимости, построенные с привлечением нечёткой логики, теории информации и многомерного статистического анализа. Они обеспечивают учёт аппаратных особенностей спектральной установки, спектральных и неспектральных влияний; повышение качества результатов при сохранении всех достоинств прямого АЭА ДР (разнообразие объектов исследования, многоэлементность, широкие диапазоны определяемых содержаний).
2. **Технология функционирования предложенных моделей**, продуцирующая при разработке автоматизированных методик шаблоны для выполнения рутинного АЭА с минимальным влиянием человеческого фактора. Встроенные алгоритмы проверки качества результатов упрощают процедуры внутреннего оперативного и приёмочного контроля и ускоряют процесс их выдачи.
3. **Интегрированный программный продукт "Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров"** (ИПП АРДЭС), разработанный на основе информационных моделей и технологии обработки спектральных данных, является набором приложений для решения классификационных и вычислительных задач АЭА ДР.
4. **Использование ИПП АРДЭС** для разработки автоматизированных методик АЭА ДР **улучшает точность результатов**, которые могут применяться как для поисковых, так и для оценочных геолого-геохимических исследований, геоэкологического мониторинга состояния территорий и аналитического контроля промышленного производства кремния.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на следующих конференциях и совещаниях: XXI Съезд по спектроскопии (Звенигород, 1995), International Congress on Analytical Chemistry (Moscow, 1997), European Conference on Analytical Chemistry EUROANALYSIS IX-XI (Italy, 1996; Switzerland, 1998; Portugal, 2000); III и VIII Всероссийские конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика" (Краснодар, 1998; Архангельск, 2011); European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (France, Pau, 1999); XIV Уральская конференция по спектроскопии (Заречный, 1999); Международной конференции "Математика, информатика и управление" (Иркутск, 2000); International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry (Belgium, Antwerp, 2000); II International Siberian Geoanalytical Seminar (Irkutsk, 2001); XI Всероссийский семинар "Нейроинформатика и ее приложения" (Красноярск, 2001); IV-IX Конференции по аналитической химии "Аналитика Сибири и Дальнего Востока" (Томск, 1993, 2008; Новосибирск, 1996; 2000; 2004; Красноярск, 2012); Международном форуме "Аналитика и аналитики" (Воронеж, 2003); International Conferences on the Analysis of Geological and Environmental Materials GEOANALYSIS (Finland, 2003; China, 2006); Международные симпозиумы "Применение анализаторов МАЭС в промышленности" (Новосибирск, 2003, 2006, 2007, 2009, 2011, 2012); I, III Всероссийские конференции "Аналитика России" (Москва, 2004; Краснодар, 2008); International Conference on Chemometrics and Bioinformatics in Asia (China, Shanghai, 2004); International Winter Symposium on Chemometrics WSC-2, 3, 4, 6 (Барнаул, 2003; Пушкинские горы, 2004; Черноголовка, 2005; Казань, 2008); Совещание "Кремний-2004" (Иркутск, 2004); Всероссийские конференции "Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего востока" (Иркутск, 2005); "Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды" (Иркутск, 2007); "Стандартные образцы в измерениях и технологиях" (Санкт-Петербург, 2008); "Современный атомно-эмиссионный анализ и науки о Земле" (Иркутск, 2009); 1-й и 2-ой Съезд аналитиков России (Москва, 2010, 2013); XIX Черняевская конференция (Новосибирск, 2010); I и II Конференции "Геология Забайкалья" (Улан-Удэ, 2011, 2012); Конференции молодых учёных "Современные проблемы геохимии" (Иркутск, 1999, 2000, 2003, 2007, 2011); Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии (Краснодар-Туапсе, 2012); Московский семинар по аналитической химии (Москва, 2008).

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в главе книги "Progress in Chemometric", 31 статья (17 в российских журналах, рекомендованных ВАК; 5 в международных журналах, 9 в российских сборниках статей) и более 100 тезисах докладов на российских и зарубежных конференциях. Интегрированный программный продукт "Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров" зарегистрирован в Реестре

программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ. Две методики анализа включены в Реестр методик РФ.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, четырех глав и заключения; списков: литературы (301 ссылка), терминов и определений, условных обозначений и сокращений. Текст диссертации изложен на 180 страницах машинописного текста, содержит 54 таблицы и 57 рисунков.

#### **Основные публикации по теме диссертации**

1. Shabanova E.V., Vasilyeva I.E. Modeling of data structure for multivariate calibration in atomic emission spectrometry // Progress in Chemometric research / ed. A. Pomerantsev. NY.: NOVA Science Publishers, 2005. P. 137-149.
2. Васильева И.Е., Кузнецов А.М., Васильев И.Л., Шабанова Е.В. Градуировка методик атомно-эмиссионного анализа с компьютерной обработкой спектров // Журнал аналитической химии, 1997. Т. 52, № 12. С. 1238-1248.
3. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V. Calibration model of simultaneous multielement atomic-emission analysis using analytical line groups of each determined element // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1998. V. 361, № 3. P. 280-282.
4. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., Kuznetsov A.M. Evaluation of similarity of macro-element compositions of sample and calibrating RSM in multielement AEA // Chimia, 1998. V. 52, № 7-8. P. 340.
5. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., Sokolnikova Yu.V., Proydakova O.A., Lozhkin V.I. Selection of internal standard for determination B and P by ICP-MS in silicon photovoltaic materials // Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999. V. 14, № 9. P. 1521-1523.
6. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Васильев И.Л. Оптимизационные задачи при выборе методических условий анализа вещества // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67, № 5. С. 60-66.
7. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Сокольникова Ю.В., Пройдакова О.А., Непомнящих А.И., Васильев И.Л., Финкельштейн А.Л. Комплекс методов определения примесей в мультикремнии и продуктах его производства // Аналитика и контроль, 2001. Т. 5, № 1. С. 24-34.
8. Shalaev A., Radzhabov A., Shabanova E. Introducing alkali impurities into BaFBr:Eu<sup>2+</sup> crystals and their effect on photo-stimulated luminescence// Nuclear instruments and methods in physics research (Section A), 2002. V. 486, № 1-2. P. 471-473.
9. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Прямое атомно-эмиссионное определение серебра и золота в геологических образцах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71, № 10. С. 10-16.
10. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Непомнящих А.И. Модель аналитического параметра спектральной линии в атомно-эмиссионном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71, № 1. С. 11-18.
11. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Васильев И.Л., Непомнящих А.И. Модели градуировки и оценка их применимости в многоэлементном атомно-эмиссионном анализе твердых образцов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71, № 2. С. 9-15.
12. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Васильев И.Л. Применение МАЭС для автоматизации дугового атомно-эмиссионного анализа // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 2. С. 150-156.

13. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., Pakhomova N.N., Epova E.N. Atomic emission determination of microelemental composition of diatoms // Chinese Journal of Geochemistry. 2006. V. 25 (Suppl.), P. 201-202.
14. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Моделирование структуры данных при использовании многомерной градуировки в атомно-эмиссионной спектроскопии // Аналитика и контроль, 2009. Т. 13, № 1. С. 23-32.
15. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль, 2009. Т. 14, № 4. С. 186-200.
16. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль, 2009. Т. 14, № 4. С. 201-213.
17. Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Использование многомерных градуировок для атомно-эмиссионного определения бора и фосфора в продуктах производства кремния // Аналитика и контроль, 2011. Т. 15, № 3. С. 353-362.
18. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1(II). С. 14-24.
19. Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1(II). С. 24-33.
20. Струневич С.К., Васильева И.Е., Пройдакова О.А., Шабанова Е.В., Джугашвили А.А. Некоторые особенности пробоподготовки трихлорсилана и четырёххлористого кремния к атомно-эмиссионному определению примесей // Аналитика и контроль. 2012, Т. 16, № 1. С. 4-13.
21. Шабанова Е.В., Джугашвили А.А., Васильева И.Е., Струневич С.К., Пройдакова О.А. Атомно-эмиссионное определение примесей в трихлорсилане и четырёххлористом кремнии // Аналитика и контроль, 2012. Т. 16, № 1. С. 14-22.
22. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Анчутина Е.А., Сулопарова В.Е. Исследование стабильности материала стандартных образцов состава горных пород СГ-3, ССЛ-1, СИ-2 и СИ-3 // Стандартные образцы. 2012. № 2. С. 13-30.
23. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Развозжаева Э.А. Благородные металлы в нерастворимом углеродистом веществе черносланцевых пород и руд по данным прямого атомно-эмиссионного анализа // Геохимия, 2012. № 9. С. 860-866

#### **Материалы конференций**

24. Павлов С.М., Шабанова Е.В. ИПП АРДЭС – инструмент для обработки атомно-эмиссионных спектров геологических образцов // Материалы конф. молодых ученых. Иркутск: Изд-во ИГ СО РАН, 2007. С. 175-177.
25. Романова А.С., Шабанова Е.В. Методические рекомендации по выбору аналитического параметра для определения содержания серебра, меди и хрома в геологических образцах по способу вдувания-просыпки // Материалы конф. молодых ученых. Иркутск: Изд-во ИГ СО РАН, 2007. С. 178-181.

26. Шабанова Е.В., Павлов С.М., Романова А.С. Количественный дуговой атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просыпки с помощью ИПП АРДЭС // Материалы конф. молодых ученых. Иркутск: Изд-во ИГ СО РАН, 2007. С. 189-191.
27. Шабанова Е.В., Павлов С.М. Возможности ИПП АРДЭС в анализе твёрдых образцов // Материалы конф. молодых ученых. Иркутск: Изд-во ИГ СО РАН, 2007. С. 192-194.
28. Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Пройдакова О.А., Васильева И.Е. Определение мышьяка в сопряженных средах "вода–почва–растение" атомно-эмиссионными методиками // Геология Западного Забайкалья: Материалы Всерос. молодеж. науч. конф. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2011. С. 134-137.
29. Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Количественная методика одновременного определения 20 элементов в геохимических объектах методом атомно-эмиссионной спектроскопии по способу вдувания-просыпки // Геология Забайкалья: Материалы Всерос. молодеж. науч. конф. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2011. С. 137-141.
30. Воронин В.И., Швецов С.Г., Осолков В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Фиторемедиация грунта, загрязненного мышьяком // Геоэкологические, экономические и социальные проблемы природопользования: Материалы науч. конф. и симпозиума. Чита: Изд-во ЗабГГПУ, 2011. С. 21-23.
31. Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Способы учета матричных и спектральных влияний при сцинтилляционном атомно-эмиссионном определении Au, Ag, Pt и Pd в геологических образцах // Геология Забайкалья: Материалы Всерос. молодеж. науч. конф. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2012. С. 32-46.
32. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е., Забанов Ю.А. Некоторые приёмы математической обработки информации в атомно-эмиссионной спектроскопии // Применение анализаторов МАЭС в промышленности: материалы XII междунар. симп. Новосибирск: ВМК-Оптоэлектроника, 2012. С. 34-41.

#### **Объекты интеллектуальной собственности**

33. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Павлов С.М. Интегрированный программный продукт "Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров" (ИПП АРДЭС) / Реестр программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ (Свидетельство № 2006610490 от 1 февраля 2006 г.).
34. Методика СТП ИГХ-015-01. Мультикремний, кремний кристаллический, диоксид кремния, кварц и трихлорсилан. Методика выполнения измерений массовых долей примесей / Васильева И.Е., Пройдакова О.А., Шабанова Е.В. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2001. 26 с.
35. Методика ФР.1.31.2008.05150. Методика КХА. Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просыпки / Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Павлов С.М. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2007. 26 с.
36. Методика ФР.1.31.2010.07881. Трихлорсилан и кремний четыреххлористый. Методика определения массовых долей примесей сорбционно-атомно-эмиссионным методом / Васильева И.Е., Пройдакова О.А., Шабанова Е.В. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2010. 24 с.

## **Глава 1. Техническое развитие и компьютеризация атомно-эмиссионного анализа**

На протяжении 200-250 лет развитие науки, оцениваемое количеством публикаций, для большинства достаточно широких областей знания (физика, химия, биология) описывается экспоненциальным законом, а далее – логистическим законом с некоторым предельным уровнем развития [8, 26, 60, 254, 120, 138, 160]. Полагали, что закономерность может измениться после широкого внедрения в научные исследования информационных машин и технологий свёртывания данных. Реально влияние компьютеров на жизнь и науку оказалось значительно меньшим, чем рассчитывали исследователи в 60-х годах прошлого столетия.

Анализируя современную ситуацию, авторы [8, 120, 180] прогнозируют, что главные события в сфере современной науки и технологии XXI века будут связаны с когнитивными технологиями, ориентированными на помощь исследователю в постановке и решении плохо формализованных творческих задач, на выявление и эффективное использование способности познавать. Под когнитивными технологиями понимаются способы и алгоритмы достижения целей, опирающиеся на данные о процессах познания, обучения, коммуникации, на представления нейронаук, компьютерные информационные технологии, математическое моделирование элементов сознания, которые связаны с исследованием нелинейных процессов и явлений. Наблюдаемый рост интеллектуальной составляющей компьютерных технологий предусматривает усиление внимания к алгоритмам и сложным задачам, близким к предельным возможностям вычислительных систем, к числу которых, безусловно, относятся проблемы изучения состава, структуры и свойств объектов материального мира.

### **1.1. Схема процесса химического анализа**

Базисом для применения когнитивных технологий в химическом анализе являются интенсивная автоматизация и компьютеризация аналитического оборудования, включая классические методы анализа, такие как дуговая и искровая атомно-эмиссионная спектрометрия [122, 123, 153, 185, 234, 235], спектрофотометрия [102, 137], электрохимические методы [156, 178, 187]. Дальнейшее их развитие связано с созданием математических моделей управления для процедур аналитических методов и контроля качества получаемых результатов химического анализа [10, 50, 58, 70-73, 122, 123, 126, 129, 133, 201, 202, 208, 213, 253, 254, 265, 266 и др.].

Стандартная схема процесса химического анализа начинается с преобразования задачи, поставленной потребителем (геологом, технологом, экологом и др.), в аналитическую задачу (рис. 1.1.) [42]. Точная постановка (формулировка) аналитической задачи – необходимое условие, позволяющее подобрать наиболее подходящий метод, прибор и методику и даст

уверенность, что результаты анализа будут применены с пользой для дела [7, 122-125, 148, 191, 196 и др.]. С позиций теории информации схема является полной, так как определяет содержание входных и выходных данных, описывает направление их движения, конкретизирует термины "принцип анализа", "метод анализа" и "методика анализа". *Принцип анализа* – некоторое явление природы, которое может представить аналитику, интересующую его информацию. *Метод анализа* – ход анализа с точки зрения его важнейших этапов в соответствии с тем или иным принципом анализа. *Методика анализа* – это полное описание всего хода анализа, где в форме подробных прописей оговариваются все детали анализа, включая отбор пробы и способ представления результатов.

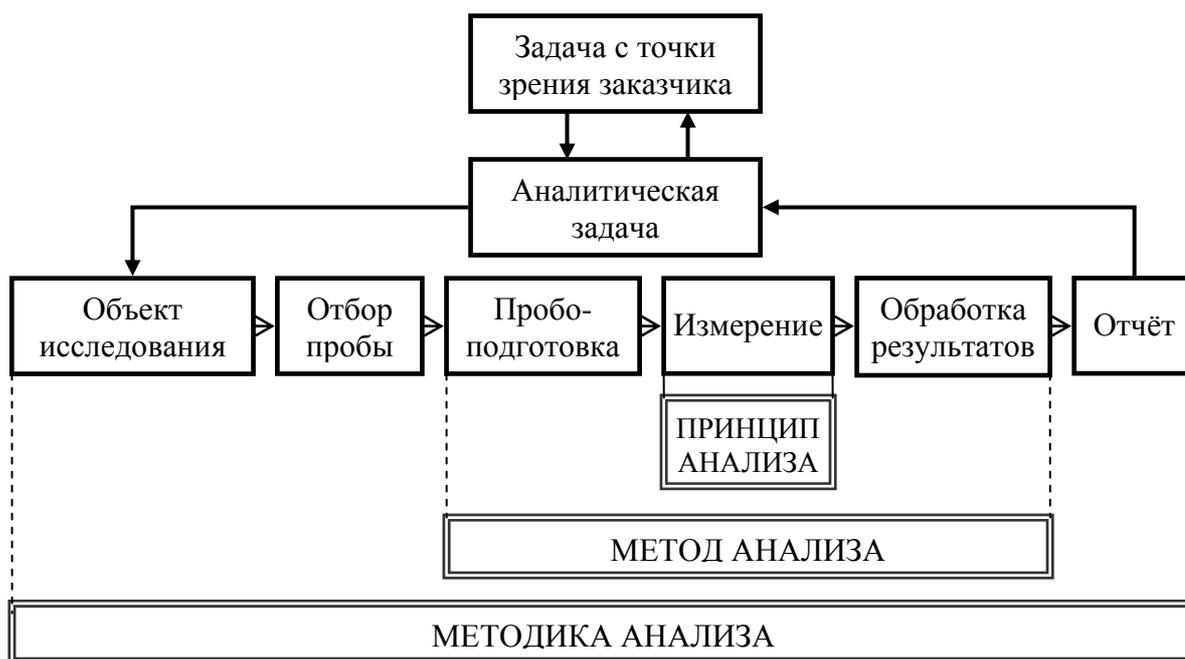


Рис. 1.1. Общая схема процесса анализа [42].

Совокупность методов элементного анализа, для которых принцип анализа – это преобразование анализируемых образцов в состояние отдельных свободных атомов, концентрации которых затем измеряются спектроскопически, относят к атомной спектроскопии.

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС), один из широко применяемых на практике методов химического анализа, основывается на том, что каждый атом элемента имеет свой характеристический спектр – индивидуальное распределение энергии излучения в зависимости от длины волны. Эмиссионный спектр пробы (спектр испускания) является суперпозицией характеристических спектров, составляющих её атомов, и сплошного излучения источника. Интенсивность характеристических спектров пропорциональна содержанию элемента в пробе [10, 21, 23, 25, 27, 49, 52, 55, 65, 68-70]. Процесс атомно-эмиссионного анализа (АЭА) включает испарение анализируемой пробы, диссоциацию (атомизацию) её молекул, возбуждение излучения атомов и ионов, разложение получаемого излучения в спектр, регистрацию спектра,

идентификацию спектральных линий для установления элементного состава пробы, измерение интенсивности аналитических линий элементов и нахождение содержания элементов с помощью градуировочных зависимостей.

Для этого метода разработаны варианты пробоподготовки образцов определённого типа и способы обработки результатов для идентификации и определения в них того или иного элемента. Для прямых методик АЭА отсутствуют погрешности процедур перевода проб из одного агрегатного состояния в другое, и пределы обнаружения удовлетворяют требованиям большинства практических задач [65, 122, 123, 234, 235]. Нередко для характеристики методик используют не вполне корректный термин "методика количественного химического анализа", несмотря на то, что любой анализ включает идентификацию аналита, но на стадии разработки методики надёжность этой процедуры не оценивается и не указывается [148]. Более разумно классифицировать методики по уровню ошибочных результатов на скрининговые и референтные [148] или по типу валидации [84, 87].

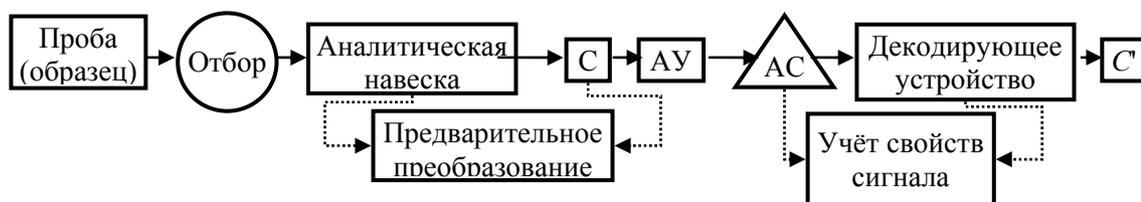


Рис. 1.2. Схема преобразования сигнала и передачи информации при анализе вещества [50]:  
 АУ – аналитическое устройство; АС – аналитический сигнал;  
 С – содержание аналита в пробе (входной сигнал); С' – результат анализа (выходной результат).

Для атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа в [50] была дана схема преобразования сигнала и передачи информации (рис. 1.2), в которой этап измерения детализирован и каждый блок несёт свой информационный объём [50, 54, 204, 253, 254]. Аналитическая навеска служит первичным источником информации, количество определяемого элемента можно интерпретировать как входной химический сигнал [50]. Результат анализа – это итог декодирования измеренного аналитического сигнала. В основе декодировки лежит однозначная связь между входным и выходным сигналами, описываемая градуировочной зависимостью. Способы декодирования могут основываться на классической параметрической и непараметрической статистике [2, 40, 41, 51, 168]. Для одного и того же аппаратного варианта методики правильность и точность результатов анализа зависят от использованных процедур измерения и обработки аналитического сигнала [125, 126, 169, 286]. Расширение возможностей прямого анализа – это результат не только разработки оригинальных технических приёмов (новые источники, системы ввода вещества и детектирования спектров), но также развития математических и хемометрических способов обработки спектральной информации [50, 153].

Объединение рассматриваемых схем в одну даёт возможность более чёткого описания аналитических процессов и разработки их математических моделей, в частности для АЭА (рис. 1.3).

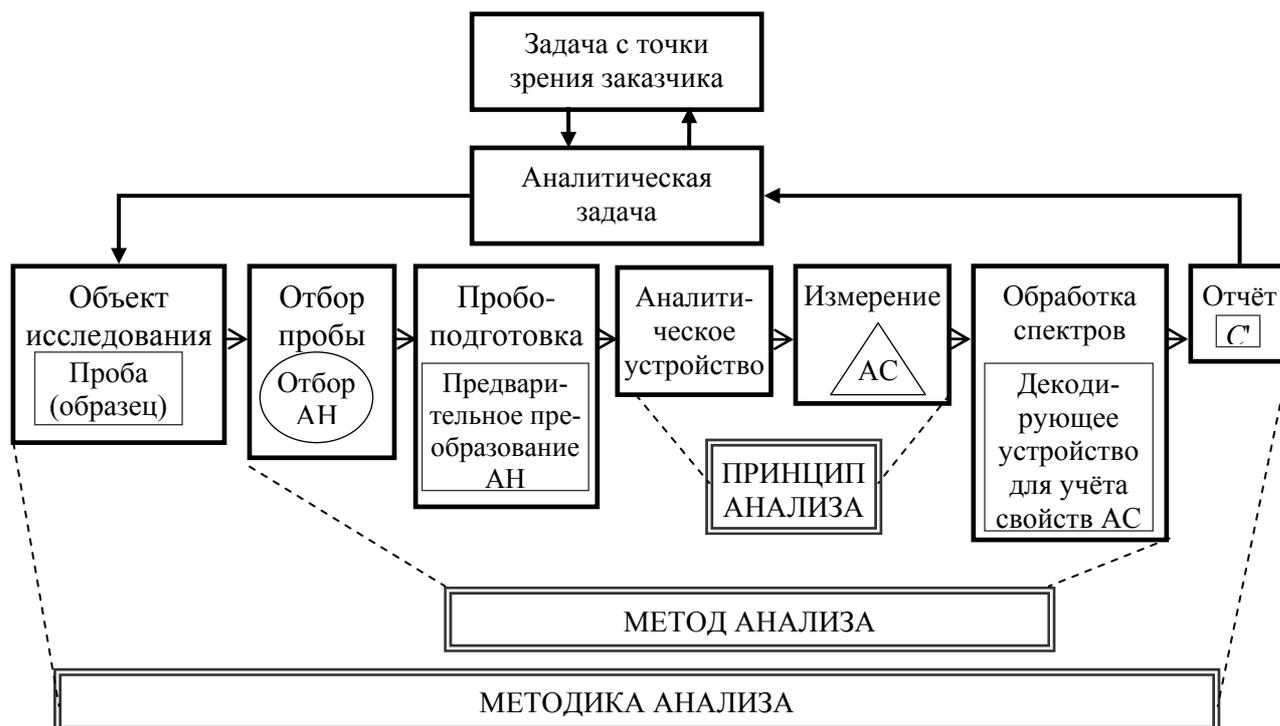


Рис. 1.3. Объединённая схема преобразования сигнала и передачи информации в аналитическом процессе.

## 1.2. Геохимия и геоанализ

Геохимия, по сравнению с другими науками о Земле, в наибольшей мере связана с аналитической химией. Неслучайно её зарождение и становление совпало во времени с созданием атомно-эмиссионной спектроскопии (1859 г.), основы которой были заложены Г.Р. Кирхгофом и Р.В. Бунзеном, и открытием Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (1869 г.) [133]. Использование атомно-эмиссионного анализа для определения химического состава природных объектов (солей из минеральных вод, минералов, руд и продуктов их обогащения) привело к открытию более 20 новых химических элементов и заполнению пустых клеток Периодической таблицы. Атомно-эмиссионный анализ ("спектральный анализ") получил свое развитие сначала для пламени, затем – дугового разряда. Результаты определения элементного состава, полученные методом АЭС, стали постоянно использовать в работах выдающиеся геохимики В.И. Вернадский, Ф.У. Кларк, В. Гольшмидт, А.Е. Ферсман, Л. Аренс, А.П. Виноградов и другие. Получение информации об элементном, минеральном и изотопном составе горных пород, руд, минералов, почв, осадков, растений и пр. – необходимое звено в решении фундаментальных и прикладных задач геохимии [13, 25, 30, 31, 35, 47, 48, 58, 65, 133, 146, 207, 208, 211, 212, 218, 219, 220, 230, 232, 241, 245, 276, 278 и др.].

Проблемы анализа геологических проб, так называемого геоанализа, связаны со специфическими особенностями объектов исследования и требованиями к аналитическим данным наук о Земле, для которых исходной геохимической информацией является элементный химический, минеральный (формы нахождения элементов в определённых соединениях) и изотопный состав образцов. Выбор метода и методик анализа или их сочетаний осложняется:

- широчайшим разнообразием состава и свойств исследуемых геохимических образцов, находящихся в разных агрегатных состояниях;
- необходимостью определения элементов, желательно одновременного, в диапазонах от кларковых до рудных содержаний;
- жёсткими требованиями к достоверности результатов, экспрессности их получения (высокой производительности) и экономической привлекательности.

Применимость аналитического метода к конкретным задачам геоанализа также зависит от минимального содержания элемента, которое может быть определено конкретной методикой с заданной доверительной вероятностью; а также точности, правильности и прецизионности результата анализа [12, 35, 48, 67, 146, 251 и др.]. С одной стороны, для каждого образца помехи, вносимые при анализе в измеряемые сигналы за счёт изменения макросостава и влияний интерферентов, индивидуальны, что требует различных подходов и методических приёмов к анализу разных проб. С другой стороны, экономический показатель "цена – объём и качество информации" оказывается решающим условием, так как на этапах скрининговых исследований (поисковые геологоразведочные работы, экологический мониторинг или технологические задачи) за короткий срок необходимо проанализировать сотни и тысячи проб на широкий круг элементов и компонентов [124, 133, 170 и др.].

В этих противоречивых условиях атомно-эмиссионный анализ до сих пор оказывается информативным, экспрессным, дешёвым аналитическим методом определения элементного состава природных и техногенных образцов в любом агрегатном состоянии для большинства практических задач.

### **1.3. Объекты, пробоотбор и пробоподготовка**

Геохимические объекты анализа (образцы природных и техногенных сред) находятся в газообразном, жидком, твёрдом состоянии и характеризуются максимально широкими вариациями макро- и микроэлементного состава.

Отбор пробы (образца) из объекта исследования предусматривает обеспечение представительности аналитической навески, которая обусловлена как особенностями состава, свойств и генезиса объекта исследования, так и задачей, которую ставит потребитель анализа. Аналитическая навеска (АН) – это первичный источник информации.

Для большинства аналитических методов АН невелика по сравнению с размерами объекта анализа, поэтому встает вопрос соответствия представительной массы образца и аналитической навески. Это одно из принципиальных требований аналитической процедуры, особенно при определении примесей, неравномерно распределённых в большом объеме исследуемого вещества. Различные варианты атомно-эмиссионной спектроскопии оперируют навесками от  $n \times 10^{-6}$  мг (при лазерном пробоотборе) до  $n \times 10$  г (пламя, дуговой, искровой и тлеющий разряды, индуктивно связанная и микроволновая плазма) или более при использовании процедур концентрирования микроэлементов [55, 122, 123, 234, 235].

Разработке теории и практических приёмов пробоотбора и пробоподготовки посвящены исследовательские работы [24, 31, 35, 75, 104, 171 и др.]. Однако в современных российских метрологических документах роль пробоотбора снижена [148].

## **1.4. Аналитическое устройство, измерение и размерность аналитического сигнала**

### **1.4.1. Аналитическое устройство**

Аналитическое устройство (АУ) представляет совокупность аппаратуры и операций, необходимых для получения спектральной информации (рис. 1.3). АУ в АЭА включает атомизатор с устройством для введения пробы в плазменный источник возбуждения атомов, диспергирующую оптико-механическую и регистрирующую системы [10, 50, 52, 70, 99, 101, 122, 123, 284, 293]. Способы подготовки представительной пробы к анализу направлены на преобразование аналитической навески в состояние, пригодное для введения в АУ. Разнообразие вариантов атомизации проб в АЭС (пламя – Пл, дуговой, искровой и тлеющий разряды – ДР, ИР и ТР, индуктивно связанная и микроволновая плазма – ИСП и МП, лазер – ЛА и др.) позволяет применять прямые многоэлементные методики для анализа разнообразных природных и техногенных сред, не требующие изменения агрегатного состояния анализируемой пробы. Так, для анализа металлов и сплавов применяют ИР или ТР [185, 277, 293 и др.]; непроводящих порошков без их предварительного перевода в раствор – в ДР [42, 65, 284 и др.]; воды (природной – поверхностной и глубинной, сточных или технологических растворов) оптимальной оказывается ИСП [55, 70 и др.]. Современные компьютеризированные спектроаналитические генераторы имеют малые габариты, обеспечивая высокую стабильность плазмы для различных параметров и режимов, синхронизируют работу внешних устройств, что приводит к уменьшению доли аппаратных погрешностей в результатах анализа.

В зависимости от конструктивных особенностей в АУ используется непрерывное или импульсное введение вещества в плазму, одно- или многоканальная, интегральная или сцинтилляционная регистрация спектра, в том числе в режиме реального времени [10, 50, 52, 70, 122, 123, 149, 150, 211, 212, 219, 234, 293, 299]. Качество и количество извлекаемой из спектра

информации (измеряемых аналитических сигналов – АС) определяются характеристиками оптической системы и детектора: светосила, спектральный и динамический диапазоны, количество каналов связи, минимальное время накопления (базовая экспозиция) и считывания сигнала, спектральное и временное разрешение, отношение сигнал-шум и т.д.

Оптико-механические системы, включающие линзы, зеркала, призмы и/или дифракционные решётки (плоская, вогнутая, эшелле), собраны по определённым схемам (Эберта, Пашена-Рунге, Черни-Тёрнера и др.) [10, 21, 27, 55 и др.]. Реализованные в них известные принципы рефракционной и дифракционной оптики удовлетворительно решают большинство практических задач [109, 101]. Наиболее значимым достижением в улучшении оптико-электронных схем сбора излучения за последние сорок лет стало создание нового поколения приборов с твёрдотельными детекторами (ТТД): ПЗС-линейки и матрицы, фотодиодные линейки [34, 42, 71, 99, 101, 122, 205, 216, 217, 234, 239, 260, 283 и др.]. Такие детекторы объединили преимущества фотографической (фотопластинка) и фотоэлектрической (ФЭУ) регистрации: излучение в диапазоне от УФ- до ИК-длин волн преобразуется в электрические сигналы, и изображение оптического спектра можно наблюдать в режиме реального времени. Реализовать преимущества ТТД удалось с развитием компьютерных технологий. Одновременная регистрация спектра позволяет использовать в анализе разные по интенсивности линии каждого элемента, что удобно при больших вариациях их содержаний и существенных изменениях интенсивности спектрального фона. Записывая слабые линии макрокомпонентов и сильные микропримесей, можно определять полный состав пробы (до 75 элементов) в одном цикле измерений без разбавления пробы или концентрирования примесей [98, 103, 122, 123, 130, 133, 289 и др.]. С каждым годом технические возможности фотоэлектрической регистрации расширяются, что приводит к улучшению точности измерения спектральных интенсивностей и результатов анализа, а также к развитию такого "экзотического" метода как сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ [50, 151, 181, 198, 199, 203].

#### **1.4.2. Измерение и размерность аналитического сигнала**

Под измерением понимается операция, связанная с выявлением и количественной оценкой различных свойств исследуемых явлений и процессов. Результатом химических измерений является аналитический сигнал (АС), несущий спектральную информацию о составе пробы. Измерение АС – это определённое преобразование (кодирование) аналитической информации в область определения состава и свойств образца (химическую область определения), а область определения сигнала в аналитическую информацию (рис. 1.4.) [50, 224-226].

После введения образца в АУ следует регистрация излучения в диапазоне длин волн, задаваемом спектральным прибором, и измерение АС. В атомно-эмиссионной спектроскопии

каждый зарегистрированный спектр представляет многомерное наблюдение, в котором зафиксированы аналитические сигналы в виде пиков на характеристических длинах волн элементов, присутствующих в пробе, и компонентов плазмы. Интенсивность характеристических спектров пропорциональна содержанию элемента в пробе, зависит от конструктивных особенностей АУ (спектрометра) и вещественного состава пробы. Площадь под кривой, соответствующей АС, отражает количество энергии излучения спектральной линии (рис. 1.5 а). Изменение интенсивности и формы АС можно также наблюдать во времени (рис. 1.5 б). Запись интенсивности АС, как функции позиции сигнала на определённой длине волны (рис. 1.5 а) или как функции интенсивности сигнала во времени (рис. 1.5 б), которая может быть обратно преобразована в двумерную аналитическую информацию.

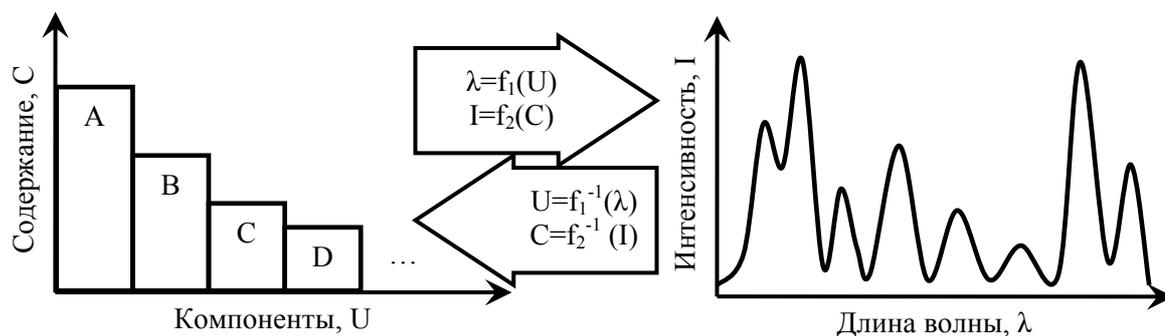


Рис. 1.4. Отношение между областью определения образца и областью определения сигнала в случае элементного анализа [224-226].

Типичной одномерной аналитической информацией является наблюдаемая функция измеряемого АС при изменении длины волны, частоты, отношения масса/заряд и др. [226]. Одномерная аналитическая информация соответствует анализу одного заданного аналита обычным одноэлементным методом анализа подобно атомно-абсорбционной спектрометрии.

Многомерная информация может быть получена последовательным изменением каналов детектирования (сначала измерение одного аналита, затем другого в спектрофотометрии) или источников возбуждения (смена ламп полого катода в атомно-абсорбционной спектрометрии), а также последовательным измерением одного и того же аналита, который разделён во времени в виде разных форм (хроматография). Двухмерная аналитическая информация может быть преобразована в трёхмерную, если данные дополняются измерениями, связанными с временной зависимостью.

Форма и свойства АС зависят от способа введения и регистрации вещества в АУ (рис. 1.6). В АЭС при регистрации излучения многоканальными твёрдотельными детекторами на каждой длине волны проводится также развёртка сигнала во времени. В оцифрованном спектре АС состоит из суммы или среднего частей сигнала, полученных при определённой базовой экспозиции в заданном интервале времени регистрации спектра [50, 63]. Таким образом, регистрация АС может быть как интегральной (суммирование и/или усреднение АС в

непрерывном интервале времени), так и сцинтилляционной (суммирование отдельных кратковременных дискретных импульсов АС).

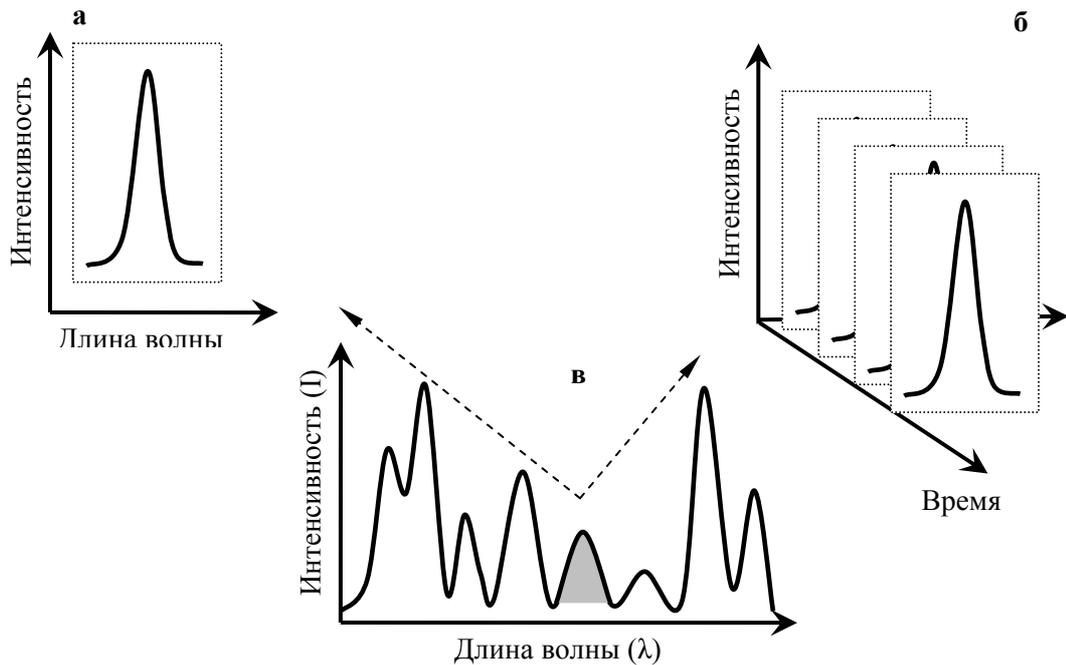


Рис. 1.5. Размерность спектральной информации из аналитического сигнала: двухмерная спектральная информация (а); одномерная (б) и многомерная (в).

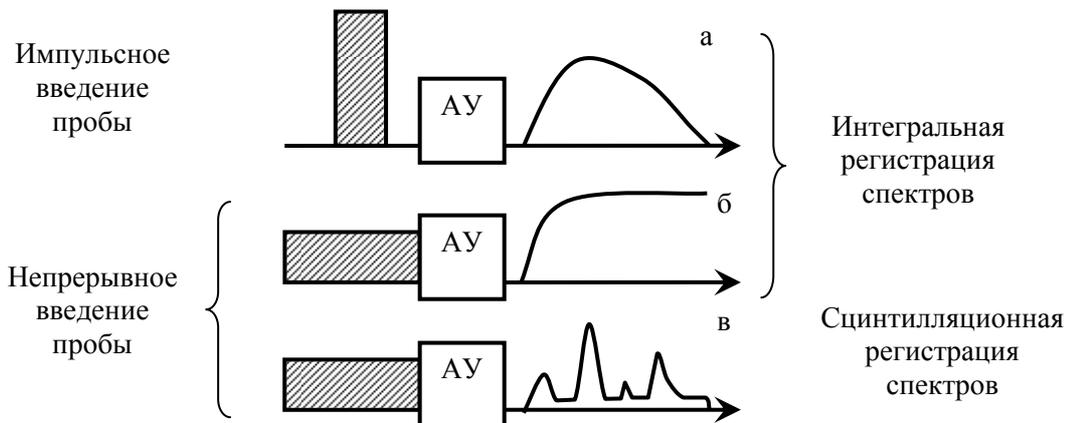


Рис. 1.6. Схематичное представление входного (слева) и выходного (справа) сигнала при: импульсном (а) и непрерывном (б, в) введении пробы в аналитическое устройство; интегральном (а, б) и сцинтилляционном (в) способе регистрации.

Примером импульсного воздействия на АУ является полное испарение вещества из канала электрода, когда выходной сигнал – кривая испарения-возбуждения [65], впрыск раствора в ИСП [42, 123, 233 и др.] или испарение и атомизация конечного объёма вещества при лазерном пробоотборе (ЛА-ИСП) [122, 123, 234, 235 и др.] и анализе [207, 208, 220 и др.] (рис. 1.6 а). При непрерывном введении вещества в АУ (например, просыпание порошков через горизонтальную дугу [50, 52] или вдувание в плазматрон [149-151], равномерная подача растворов в ИСП) в течение кого-то времени наблюдается АС, изменяющийся скачком от 0 до постоянной величины (рис. 1.6. б).

При непрерывном входном сигнале возможна одновременная запись интегрального и сцинтилляционного аналитических сигналов (рис. 1.6 б и в) [101, 151, 181, 198, 203]. Деление АС по длинам волн и/или во времени позволяет использовать для анализа только наиболее информативные части, что обеспечивает увеличение разрешающей способности АУ и отношения сигнал-шум, улучшение точности результатов [50, 65, 181, 198, 203, 205].

При любом входном и выходном сигналах получаемый спектр отражает многопризнаковую природу явлений, изучаемых в АЭС. Выходной сигнал в АЭА может быть одномерной и многомерной величиной. Многомерность может отражать как число одновременно определяемых элементов, так и количество частот сигнала.

Понятие размерности в аналитической химии распространяется как на дискретные, так и непрерывные величины, такие как: число и содержание аналитов; позиция АС (т.е. энергия сигнала или характеристика времени) и интенсивность аналитического сигнала; число переменных (собственные и скрытые), учитываемые в декодировании АС [226]. Размерность аналитического сигнала и химических измерений влияют на тип управления данными и определяют способ декодирования АС (одномерное, двухмерное или многомерное) [42, 63, 226, 236 и др.].

## **1.5. Обработка спектральной информации и представление результатов**

### **1.5.1. Процессы обработки спектров**

В программной статье [260] автор связывал перспективы развития атомно-эмиссионного анализа с его возможностью одновременного определения макро- и микроэлементов в пробе при минимальной информации о связях между зарегистрированными данными и составом образца в сочетании с элементарными вычислительными процедурами. При всех возможностях метода он отмечал, что нет смысла в регистрации большого количества данных до тех пор, пока не будут найдены способы обработки получаемой информации.

Развитие способов обработки спектральной информации тесно связано с техническим и научным прогрессом [6, 10, 26, 50, 53, 215 и др.]. Например, при фотографической регистрации блок "обработка спектральной информации" (рис. 1.3.) содержал следующие операции: построение характеристической кривой (для перевода почернения в интенсивность, нахождение места положения пика линии аналита), определение точек и интенсивности фона, построение одномерных градуировок, получение результатов анализа проб, затем проверка качества градуирования и полученных результатов [39, 55, 98, 100, 121 и др.]. Вся спектральная информация хранилась на фотопластинках, а её обработка велась визуально или вручную, результаты записывались на бумаге. В настоящее время основным средством хранения, обработки и передачи любого вида информации является персональный компьютер, с помощью

которого проводят кодирование информации, т.е. устанавливают взаимно однозначное соответствие элементам из одного алфавита (набора) элементов из другого алфавита [6, 18, 19, 43, 53]. В схеме преобразования информации в данные (рис. 1.7) представлены проводимые над информацией и данными процедуры, которые выполняются после введения информации в компьютер.

Измерительные приборы приобретают новые характеристики с развитием их технической реализации [215]. Сегодня под обработкой спектральной информации понимается меньшее число операций, чем раньше. Имеет смысл блок "обработка спектральной информации" (рис. 1.3.) разбить на три части: предварительная обработка, т.е. подготовка к градуированию; градуирование и получение результатов анализа; проверка показателей качества градуирования и полученных результатов.

Искусству выделения химически надёжной информации из данных, полученных экспериментально, дано название "хеометрика" по аналогии с биометрикой, эконометрикой и т.д. С помощью хеометрики можно сделать вывод о структуре химической задачи и способах её математического и статистического описаний. Хеометрика является подразделом информатики, аналитической химии и статистики. Методы, которые используются в хеометрике, ориентированы на формальное моделирование. Хеометрические способы обработки информации незаменимы, когда требуется выделить полезный сигнал на фоне шумов, оптимизировать методику анализа или обработать информацию, представленную в виде многомерного массива данных [42, 63, 224, 236, 297 и др.].

### Предварительная обработка

В атомно-эмиссионной спектроскопии применение способов обработки аналитических сигналов зависит от используемых вариантов введения вещества в плазму и способов регистрации спектров. Способы обработки измерений в спектрах обычно не регламентируются при составлении прописей методик, поэтому требуется экспериментальным путём устанавливать и доказывать необходимость и применимость того или иного способа. Цель

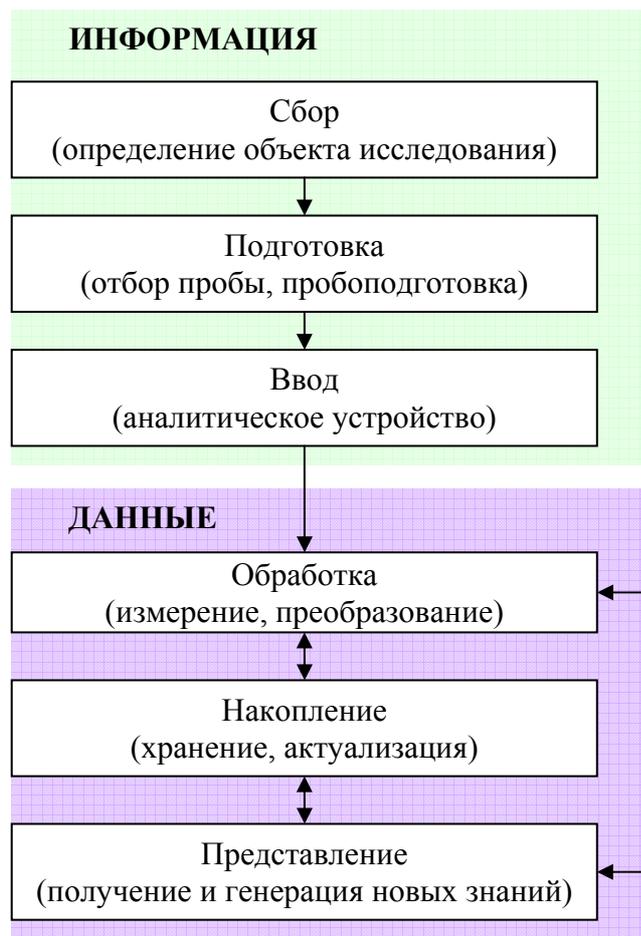


Рис. 1.7. Схема преобразования информации в данные.

предварительной обработки заключается в нахождении полезного аналитического сигнала (ПАС) всех аналитов для улучшения градуировочной модели и получения лучших предсказаний [209]. Как известно, любой сигнал искажается случайными помехами – шумами. В простейшем случае средний уровень шумов постоянен и не зависит от величины полезного сигнала. Поэтому чем меньше величина ПАС, тем большая относительная погрешность, вносимая шумами. Отношение сигнал-шум можно охарактеризовать как отношение средней величины полезного сигнала к стандартному отклонению сигнала. При отношении сигнал-шум (ОСШ) меньшем, чем 2-3, качество результатов анализа оказывается неудовлетворительным [42]. Самый простой способ увеличения ОСШ – накопление сигнала посредством суммирования и усреднения результатов многократных измерений, т.е. специфическая регистрация спектров (см. 1.4.2) [42, 50, 52, 63, 98, 99 и др.]. Другой способ заключается в использовании специальных фильтров. Ранее использовались аппаратные средства – аналоговые фильтры. Сейчас преобладают цифровые фильтры, основанные на численных методах. Цифровые фильтры устойчивее аналоговых, они мало подвержены воздействию электронных шумов [1, 6, 15, 70-74, 77, 80, и др.].

При многоканальной регистрации обработка результатов измерения аналитического сигнала (рис. 1.3.) оперирует аналитической информацией, представленной в форме матриц или набора данных с  $i$  числом элементов, определённых в  $j$  образцах

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1u} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2u} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{j1} & x_{j2} & \cdots & x_{ju} \end{bmatrix}. \quad (1.1)$$

При обработке таких аналитических данных возникают следующие основные задачи:

- увеличение полезного сигнала по сравнению с шумами;
- выделение данных с целью подавления сигнала фона и улучшения разрешения пиков;
- объединение (интеграция) данных для нахождения площади пиков.

Способ выделения ПАС зависит от программного обеспечения, сопровождающего прибор. Выделение ПАС осуществляют через нахождение для каждой линии аналита оптимального аналитического параметра [50, 98, 102, 103, 201] или выделение из всего зарегистрированного спектра тех переменных (характеризующих аналит), которые наименее подвержены шумам [209, 243, 262, 271 и др.].

При компьютеризированной многоканальной регистрации спектров легко выполнять математическую коррекцию фона и вычислять пиковые и интегральные аналитические параметры (АП) аналитического сигнала. Логически обоснованное количество вариантов АП не превышает двух-трёх десятков вариантов [10, 100, 121, 201]. Для одиночно расположенных

спектральных линий, не имеющих наложений, воспроизводимость интегральных АП лучше, чем для пиковых [63, 201, 217, 230]. Но в большинстве случаев при анализе геологических объектов наблюдаются одиночные линии только макрокомпонентов, а линии микроэлементов испытывают спектральные помехи. Причинами перекрытия являются малая разрешающая способность спектральной аппаратуры, которые не устранимы без потери спектральной информации. В ряде работ предлагаются способы разделения перекрывающихся спектральных компонентов [42, 58, 63, 72-74, 77, 102, 141, 143, 144, 147, 156, 158-160, 163, 164, 178, 187, 207-209, 230, 234, 235, 286, 287, 296, 299 и др.], однако эти методы требуют априорного знания о количестве компонентов и некоторых их свойств [143, 144, 163, 164, 165, 193, 194 и др.], и, кроме этого, не приводят к единственному решению [17]. Поэтому в атомно-эмиссионном анализе природных объектов такие способы практически не используются.

Бурное развитие компьютерных технологий позволило отойти от измерения единичных линий аналита и точек фона около этих линий и использовать большую часть атомно-эмиссионного спектра без потери точности в результатах анализа [207, 265, 266, 287]. Однако большое число регистрируемых откликов, характерное для современного оборудования, и малое количество образцов, участвующих в градуировании, приводит к необходимости выбора ограниченного числа переменных. В начале 1990-х годов, благодаря работам [1, 20, 78, 215 и др.], начали использовать три способа выделения набора переменных, используемых в градуировках: постепенное исключение, предварительный выбор и пошаговая регрессия [243, 247, 249 и др.]. В начале 2000-х в практику стали широко внедряться ПЛС [77, 80], LASSO (сжатие по абсолютному наименьшему и оператору выбора) [285], гребневая регрессия [255], генетические [210, 282] и вероятностные [214, 272] методы выбора оптимального набора переменных. Основной принцип перечисленных методов состоит в ортогональной коррекции данных, позволяющей контролировать систематические вариации в исходных данных  $X$ , не коррелирующих с матрицей откликов  $Y$  (либо для подавления систематической вариации в  $Y$ , не связанной с  $X$ ) [298]. Во всех случаях выбор переменных направлен на улучшение используемой модели и получения лучших предсказаний. Замена многих неподходящих, зашумлённых или ненадёжных переменных обычно улучшает предсказание и/или снижает сложность итоговой модели градуирования. Оптимальный способ для проведения выбора переменных заключается в тестировании всех комбинаций переменных и выбора лучших из них. На практике это обременительно и занимает много времени, так как число комбинаций для 50-100 исследуемых переменных достаточно велико даже для быстрых компьютеров. При возможности протестировать все комбинации переменных остаётся риск переподгонки модели, пока число образцов больше, чем число комбинаций переменных [209]. По этим причинам развивается количество методов выбора переменных, в которых делается попытка найти

хороший набор переменных, а не оптимальный [237]. Применимость каждого из этих методов зависит от набора данных и целей исследования [209, 222, 281, 282 и др.]. Так как общая практика выбора переменных заключается в использовании обучающей выборки данных для выделения наиболее информативных характеристик, и затем с помощью этой выборки проведение обучающей классификации по выбранным характеристикам. Использование одной и той же обучающей выборки для выделения и классификации может явиться причиной смещений в оценках классификационных параметров [215]. Это смещение, известное как "смещение, обусловленное выбором переменных" изучалось со статистической точки зрения в [78]. После чего было рекомендовано тщательно подбирать алгоритм выбора переменных и только потом строить регрессионную модель. В работе [252] обсуждаются разные негативные влияния алгоритмов, которые могут влиять на смещение оценок параметров и приводить к излишнему уточнению итоговой модели.

Как альтернатива проекционным методам (АГК, ПЛС и др.) были разработаны методы анализа независимых компонентов (АНК), основная идея которых заключается в нахождении математических преобразований данных в линейные комбинации статистически независимых компонентов с минимальной потерей информации [271 и др.].

Однако трудность применения методов выбора набора переменных в атомно-эмиссионной спектроскопии с любым источником (ДР, ИР, ИСП или ЛА) заключается в том, что программное обеспечение, поставляемое с приборами, не позволяет аналитику оперировать полным цифровым спектром. Хотя в большинстве программ полные спектры можно визуализировать, но для анализа допустимы только какие-то ограниченные участки спектра, отражающие интенсивность характеристической линии аналита.

## Градуирование

Атомно-эмиссионная спектроскопия – это относительный метод, который нуждается в градуировании с использованием подходящих стандартных образцов вещественного состава, т.е. определения закона преобразования входного химического сигнала в выходной аналитический

$$I = FC, \quad (1.2)$$

где  $I$  – измеряемый АС,  $C$  – содержание элемента в пробе, а  $F$  – передаточная функция. Взаимодействие основных процессов в АУ всегда сопровождается появлением дополнительных связей, вторичных процессов, приводящих к помехам. В результате наложения вторичных процессов нарушается основная связь, а из-за помех сигнал  $I_{\text{истинный}}$  может быть принят за  $I_{\text{искажённый}}$ , и как следствие, содержание  $C_{\text{истинное}}$  будет  $C_{\text{искажённое}}$ . Прямая пропорциональность между массовой долей элемента и АС для АЭА – исключение, а не правило. Сложный характер связи между содержанием аналита и величиной АС устанавливают эмпирическим путём. При

этом существует зависимость интенсивности спектральной линии от количества определяемого элемента [50, 52, 68 и др.]

$$I = \int_0^t J(t) dt = B\gamma\tau m(1 - \bar{x}) \exp\left(-\frac{E}{k\bar{T}}\right), \quad (1.3)$$

где  $B$  – константа, учитывающая свойства элемента и спектральной линии;  $\gamma$  – коэффициент использования атомов элемента при образовании сигнала;  $\tau$  – среднее время нахождения атомов элемента в зоне образования сигнала;  $m$  – масса элемента в навеске;  $E$  – энергия возбуждения линии;  $\bar{x}$  и  $\bar{T}$  – средние эффективные значения степени ионизации атомов и температуры возбуждения;  $k$  – постоянная Больцмана. В формуле не рассматриваются побочные процессы (реабсорбция линий, диссоциация молекул на атомы и пр.), зависящие от присутствия атомов других элементов. Кроме этого, при анализе каждой пробы не возможно оперативно рассчитать и использовать величины параметров  $\gamma$  и  $\tau$ ,  $\bar{x}$  и  $\bar{T}$ . Выполненные в [228] расчёты показали, что погрешность результатов составляет более 30-35 % и соответствует полуколичественному анализу. Это связано с тем, что физические константы используемые в расчётах, вероятности переходов и т.п., имеют погрешность определения около 30-50 %. Попытки применения термодинамического моделирования перехода от состава многокомпонентной испаряемой конденсированной фазы к составу плазмы в [174, 175] не привели к улучшению точности. Аналогичные результаты были получены и для ЛА АЭС в [207] при использовании предположений о термодинамическом равновесии и гомогенности вещества с определением температуры плазмы и нахождения температуры ионов элементов. В работе [142] показана возможность определения количеств вещества с помощью теоретических спектров и аппаратной функции прибора. Основная трудность такого подхода – это составление библиотеки спектров для каждого прибора и каждого вещества, а также очень большие временные затраты на обработку малого участка (один или два элемента) одного реального спектра, которая составляет от 2 до 15 минут.

В ситуации, когда предсказать функцию отклика из теоретических соображений практически невозможно, для описания декодирующей функции используется эмпирическая формула Ломакина-Шайбе

$$I = aC^b, \quad (1.4)$$

где  $I$  – интенсивность спектральной линии,  $C$  – содержание элемента,  $a$  и  $b$  – некоторые постоянные, зависящие от свойств излучающих атомов и способа возбуждения спектра. Логарифмируя уравнение (1.4), получаем линейную связь между переменными на интервале в 1,5-2,5 порядка содержания аналита. В качестве моделей градуировочных графиков применяются линейные (МНК-1) и квадратичные (МНК-2) регрессионные зависимости

$$\lg AP = a_1 + a_2 \lg C, \quad (1.5)$$

$$\lg AP = a_1 + a_2 \lg C + a_3 \lg^2 C, \quad (1.6)$$

где  $\lg AP$  и  $\lg C$  – логарифмы АП спектральной линии и массовой доли элемента соответственно,  $a_1, a_2, a_3$  – коэффициенты, рассчитанные методом наименьших квадратов [1, 2, 20, 33, 39, 61, 63, 66 и др.]. В АЭА градуировка проводится для каждой аналитической линии индивидуально, причём для группы линий аналитов тангенсы углов наклона должны быть близки к единице. Уравнение (1.5) часто представляют как стандартную модель, которая связывает экспериментальные данные со справочной информацией для определения близости ожидаемого ("обычного") поведения разных спектральных линий и их групп с наблюдаемым. Любые отклонения от "обычного" поведения, которые нельзя объяснить в стандартной модели (например, с помощью выбора свойств её параметров), могут затем трактоваться как матричные эффекты и требовать дополнительного разъяснения [39, 50, 65, 293 и др.].

Изучаемые в АЭС явления имеют многопризнаковую природу, как и большинство реальных объектов и процессов. Поэтому предпочтительней использовать многомерные подходы к градуированию, представляя наиболее существенные характеристики объекта в многомерном пространстве, для выделения скрытых, но объективно существующих закономерностей. Влияния неспектральных и спектральных помех, которые полностью не учитываются с помощью вычисления аналитических параметров, может существенно исказить линейность. Так, например, влажность проб влияет на интенсивность спектральных линий в ДР АЭА [65] или линии свинца в ЛА АЭА [245]. Вариации минерального состава приводят к изменениям температуры плазмы и, таким образом, значительно влияют на интенсивность сигнала. Эти изменения можно корректировать градуировкой и тщательным составлением обучающей выборки из образцов, близких по составу к анализируемым материалам [52, 55, 65, 211, 212, 220, 241, 270, 278 и др.]

Тенденция последних лет показывает, что многие аналитики отказываются от классической линейной регрессии. Однако в некоторых случаях классическая одномерная градуировочная модель оказывается полезной [129, 130, 200, 202, 243, 244], благодаря множеству интересных статистических свойств, с помощью которых легко интерпретировать данные в физико-химических моделях.

В 1989 году вышла книга [77] о многомерном градуировании в аналитической химии, которая сегодня является каноническим учебником. С тех пор опубликовано огромное количество статей и книг с подробным описанием того или иного способа многомерной градуировки. Наиболее известными являются множественная линейная регрессия (классический метод наименьших квадратов), регрессия на главных компонентах (РГК),

регрессия на проекции латентных структур (РПЛС), локальновзвешенная регрессия (ЛВР), нейросеть (НС). Модели многомерной градуировки, применяются для предсказания одного или нескольких параметров из набора многомерных данных. Эти методы могут обрабатывать наборы данных даже когда число переменных много больше, чем число образцов [2, 3, 10, 15, 17, 20, 33, 73, 74, 76, 77, 80 и др.]. Однако в некоторых ситуациях они могут быть применены не только при снижении числа переменных, но и для: (а) улучшения предсказательной способности модели, (б) более адекватной интерпретации аналитического процесса, (в) уменьшения стоимости измерения.

Со статистической точки зрения наиболее известной линейной моделью является МЛР [1, 2, 37, 39 и др.], в которой используется несколько переменных, причём они могут быть сильно коллинеарными. Модели на основе МЛР удобны, как для градуирования, так и предсказания при условиях, что наблюдается линейная зависимость между интенсивностью и содержанием, а предсказание выполняется в области определения градуировки. Одной из разновидностей МЛР является ЛВР, но это неустойчивый метод и, как следствие, он труднее в использовании [1, 117 и др.].

РГК является не менее популярной моделью [73, 77 и др.], которая схожа по свойствам с МЛР. Процедура построения регрессии состоит из двух шагов. На первом шаге определяются главные компоненты, которые являются линейными комбинациями первоначальных (исходных) данных. Они могут рассматриваться как новые переменные, которые суммируют оптимальным способом присутствующие изменения в спектрах. Линейные комбинации первоначальных переменных, составленные таким образом, чтобы они оптимизировали главный критерий (максимально объяснённое различие в данных), называются скрытыми (латентными) переменными. Второй шаг, или регрессионный шаг, применяется к вновь полученным латентным переменным. Когда присутствует коллинеарность в исходных переменных, главные компоненты позволяют лучше интерпретировать наблюдаемые изменения в наборе данных. При экстраполяции РГК более надёжна, чем МЛР, но модель должна строиться по данным с линейной зависимостью между интенсивностью и содержанием.

Другим широко известным проекционным методом является РПЛС [73, 80, 247, 248]. Регрессия воспринимается пользователями как одношаговый метод, однако состоит из двух параллельных действий – одновременного разложения матриц со спектральными данными и содержаниями. Таким образом, результирующие спектральные вектора прямо относятся к вкладам, представляющим интерес (в РГК, вектора – это просто наиболее общие спектральные вариации данных, в которых до конечного регрессионного шага полностью игнорируются их отношения со значимыми вкладами). РПЛС при схожем исполнении с РГК быстрее, но труднее

в понимании и интерпретации. Это линейный метод, но вполне хорошо работает с данными со средней нелинейностью.

За последние 20 лет предложено огромное количество модификаций РГК и РПЛС, а также продолжается поиск других методов, например, гребневая регрессия. Основным достижением в РГК и РПЛС является улучшение алгоритма NIPALS [240, 248]. В проекционных регрессионных методах (использующих понятие латентных переменных), с одной стороны, взятие нескольких дополнительных компонент может помочь решить проблему слабой нелинейности, а с другой, мы можем удалить переменные, вызывающие сильную нелинейность.

В современной литературе [15, 22, 32, 56 и др.] существует большое количество примеров применения нейросетей, настраиваемых в процессе градуирования методом обратного распространения ошибки. Формирование НС начинается с создания линейной комбинации исходных переменных, которые затем преобразуются в нелинейные путём применения функций передачи. Поэтому метод лучше работает в случае наличия нелинейности в отношениях  $y$  и  $X$ , чем описанные выше линейные методы. НС также хорошо работают с линейными данными. Так же как и большинство типов регрессионных зависимостей, экстраполяция НС вне градуировочной области определения приводит к плохим результатам. При использовании НС интерпретация источников погрешностей результатов представляет наибольшую трудностью.

Для всех моделей, используемых для градуирования, данные представляют в виде матрицы  $X_{j \times u}$ , где  $j$  – образцы, измеренные на  $L$  длинах волн для  $u$  элементов. Каждый образец характеризуется величинами содержаний или другими характеристиками, которые вместе определяют  $y$ -вектор. Задача градуирования заключается в разработке модели  $y=f(X)$ , которая может использоваться для предсказания  $y$ -величин в новых неизвестных образцах. Как одномерные, так и многомерные линейные регрессии отражают, в основном, линейные связи. Однако существует достаточное количество примеров нелинейных связей, которые можно разделить на группы (рис. 1.8.).

Опираясь на теорию атомно-эмиссионного анализа, в каждой группе можно провести линеаризацию отдельных участков или всей области. Слабая нелинейность (рис. 1.8б) означает, что большая часть отношений линейна, а нелинейность наблюдается только для крайних значений переменных. Строгая нелинейность, описанная монотонной функцией, может быть представлена совокупностью локально линейных связей (рис. 1.8в и д). При отсутствии монотонности, отношения трудны для рассмотрения (рис. 1.8г). Для линеаризации данных существуют средства-помощники:

- фундаментальная теория анализа [42, 50, 52, 55, 62, 65, 68-70, и др.];
- выделение скрытых компонентов [3, 72, 73, 80, 209, 236, 269 и др.];

- использование преобразований латентных переменных [262];
- замена отдельных переменных, влияющих на нелинейность [261];
- использование нелинейных по своей сути методов [263];
- локальная трансформация переменных (логарифмирование, веса) [1-3, 6, 14, 16, 20, 72, 73, 78, 80 и др.];
- преобразование через соседей (сглаживание, фильтры Савицкого-Голайя) [72];
- глобальная трансформация (Фурье, Вейвлет) [1-3, 6, 17, 29, 33, 42, 70, 72, 77, 78 и др.];
- разбиение GIFI (нейросети) [74, 15, 32 и др.].

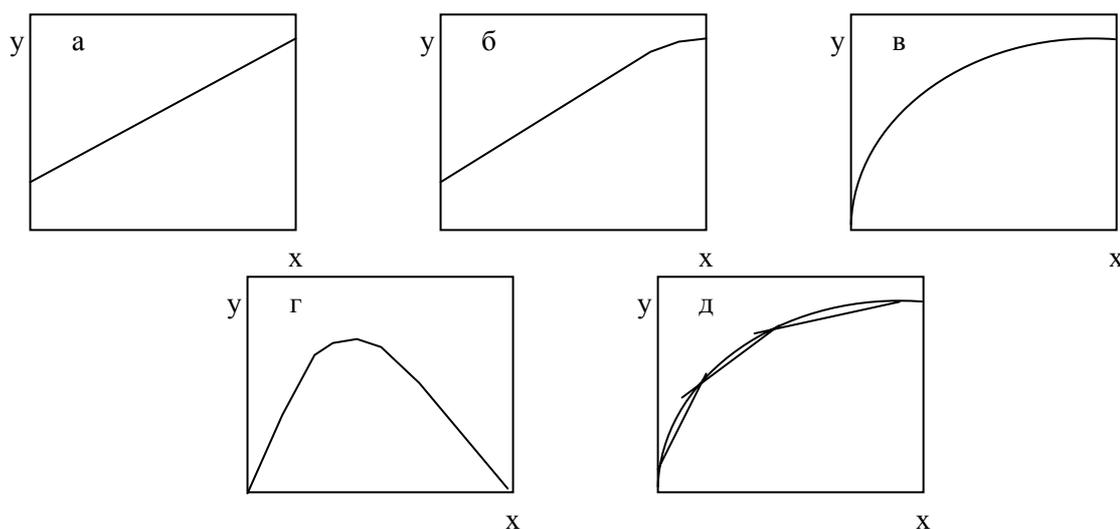


Рис. 1.8. Классификация связей по группам: (а) линейные; (б) слабо нелинейные; (в) строго нелинейные монотонные; (г) немонотонные нелинейные; (д) локально линейные [240].

В группе Массарта [117] был предложен алгоритм выбора градуировочной модели в зависимости от структуры имеющихся данных (рис. 1.9). Например, если существуют:

- кластеры в данных по  $X$  или  $y$ , тогда чаще используются модели локального моделирования, которые не работают при небольшом числе градуировочных образцов;
- нелинейные связи между  $y$  и некоторыми или всеми  $X$  переменными, тогда применяют универсальный аппроксиматор – НС или проводят трансформацию данных с последующим применением линейных одно- или многомерных моделей градуирования.

Исследования применимости многомерных градуировок для геоанализа в АЭС (любой источник возбуждения) показали, что наиболее точные результаты получают с помощью РПЛС [208, 232, 256, 299] (косвенное подтверждение нелинейных процессов в плазме). Все авторы также отмечают, что набор элементов обучающей выборки оказывает влияние на точность результатов [74, 77-79, 207, 256, 267]. В АЭС обучающая выборка включает спектры стандартных образцов (СО) адекватного состава исследуемым пробам [35, 52, 65, 79, 208, 265 и др.]. На практике часто трудно подобрать к исследуемым пробам аналогичный по составу СО

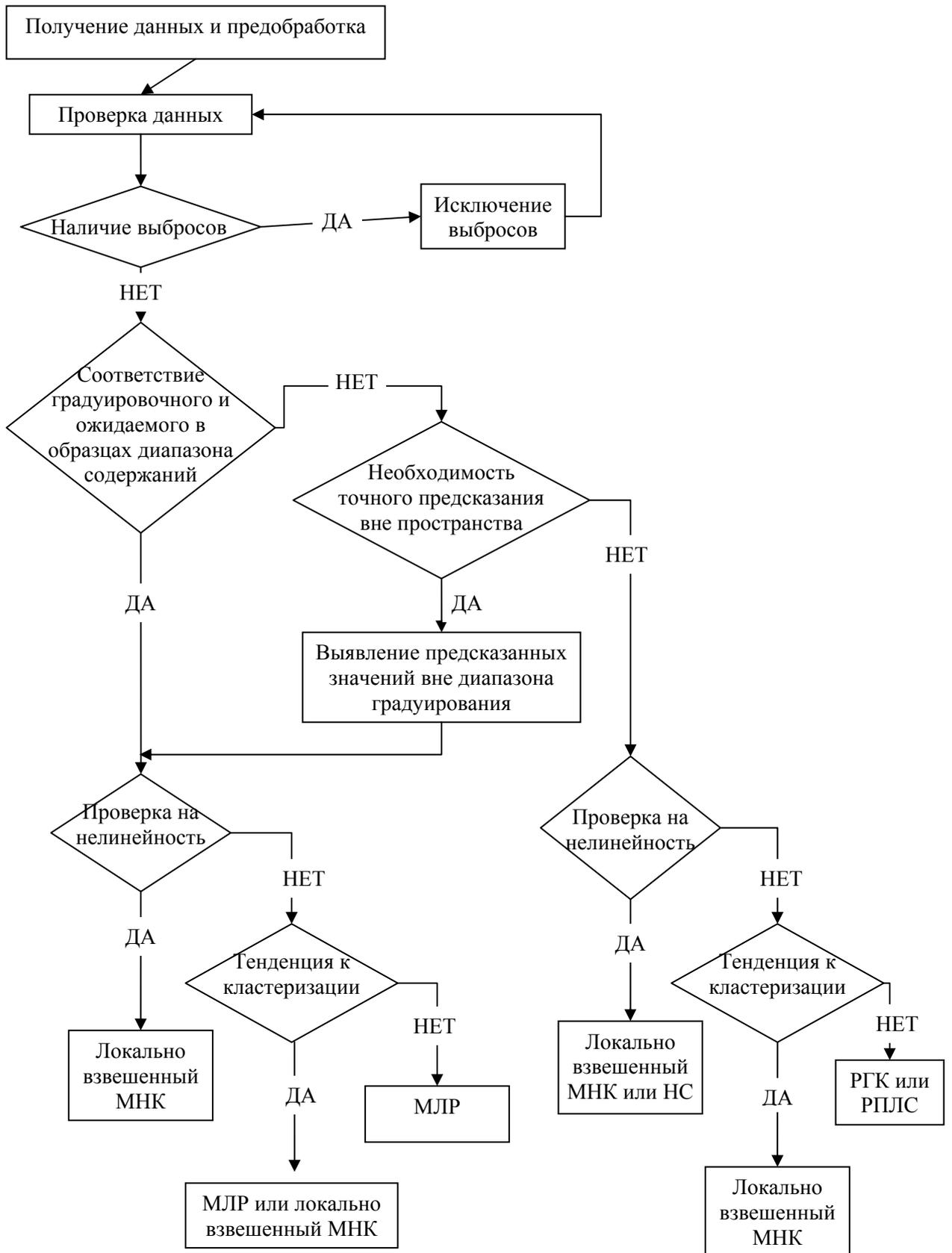


Рис. 1.9. Алгоритм выбора способа градуирования в зависимости от данных [117].

из-за отсутствия такового. Идеальная обучающая выборка для геоанализа образцов неизвестного состава охватывает наиболее широкий диапазон, как типов горных пород, так и

разнообразных содержаний аналитов. Если пространство содержаний обучающей выборки не имеет пробелов ("дыр"), тогда для образцов неизвестного состава всегда будет существовать какой-то аналог из обучающей выборки. На практике имеются только отдельные стандартные образцы, представляющие узкий класс содержаний.

В [207] предлагается непосредственно перед анализом разделять образцы на классы с помощью кластеризация по  $k$ -средним всех спектров и создания РПЛС моделей в каждом кластере или последовательного применения РПЛС моделей для предсказания состава образцов с последующей кластеризацией по  $k$ -средним предсказанных содержаний на группы спектров. Однако выполненные исследования показали, что кластеризация может помочь улучшить точность результатов, но большой и разнообразный набор образцов в обучающей выборке является более надёжным способом повышения точности результатов анализа. Этот вывод теоретически обосновывается в [232]. Методики многомерного градуирования добавляют трудности при создании обучающей выборки, так как они требуют отсутствия нулевых компонентов (пустых позиций) матрицы  $X$  [1-3, 20, 33 и др.]. С одной стороны, пустые позиции можно заполнить средними значениями по соответствующему столбцу, или случайными величинами, в пределах диапазона измерения соответствующего признака, и заведомо увеличить погрешность результатов. С другой стороны, как следствие, возникает необходимость в веществе многокомпонентных стандартных образцов. Алексеев Е.В. предложил в [119] создавать не вещественные СО, а виртуальные на основе полуэмпирических схем и соответствующих банков данных. Реализация такого предложения возможна в рамках логико-вероятностных подходов [6, 15, 17, 32, 43, 56, 169, 179 и др.]. Например, в работе [301] показано использование нечёткой нейросети для предсказания концентрации фреона в узком диапазоне концентраций в присутствии помех газов по виртуальным СО. В соответствии с современным состоянием АЭС такой подход ещё не скоро будет реализован из-за отсутствия теории учёта всех влияний, имеющих место в плазме.

### **Показатели качества полученных аналитических результатов**

Решение обратной задачи (нахождение содержаний аналитов в пробе) после построения градуировочной зависимости не является заключительным аналитическим действием, т.к. результат не может быть опубликован или представлен без установления его надёжности [229]. Измерение без погрешностей невозможно [12, 13, 28, 37, 146 и др.], поэтому любой результат всегда содержит случайную и систематическую составляющие погрешности. Их характеристиками являются: точность; правильность и прецизионность [84, 87, 118 и др.].

Проблема повышения точности остаётся актуальной даже при постоянно улучшаемых технических параметрах приборов и моделей градуирования [17, 297]. Любое использование в естественных науках вполне определенной математической модели сводится к решению того

или иного уравнения. Знак равенства между левой и правой частями уравнения подразумевает, что эти части могут быть сравнены без "люфта", но любой математический метод не способен обеспечить его отсутствие. Улучшение точности решения поставленной математической задачи может быть бесконечным, и оно не ликвидирует различие моделей и природы. Кроме математических погрешностей надо ещё учитывать неизбежное упрощение модели [17, 297]. Поэтому все модели градуирования следует рассматривать как приближительные модели: "Экспериментальные Данные" = "Химическая модель" + Шумы. Причём "Химическая модель", касающаяся экспериментально определённых переменных, имеет связь со статистической моделью, которая описывает изменчивость данных в "Химической модели":  $X = M + E$ . Проверка области действия "химической модели" с помощью остатков ( $E$ ) может помочь сделать вывод о пригодности этой модели. В многомерной области определения остатки сопоставимы с уровнем инструментального шума, если набор градуировочных образцов достаточно представительный по отношению к тестовым образцам. Однако если тестовые образцы представлены неградуированными компонентами, то остатки могут быть аномально высокими по сравнению с инструментальным шумом. Точность можно повысить за счёт градуирования по нескольким СО состава адекватного исследуемым образцам с последующим учётом межэлементных взаимодействий по измерениям температуры и электронной плотности в источнике [208, 228, 260]. Основным недостатком такого решения – огромное количество данных. Само понятие точности "расплывается" и приобретает черты неопределённости, т.к. сравнение с экспериментом подразумевает наличие статистики, всегда образующей нечёткие множества [17, 36, 41, 142, 169, 297].

Кроме пригодности важным является определение интервалов предсказания в каждой точке градуировочной зависимости [17, 63, 67, 73, 77, 297, 137]. С этой целью градуируются по стандартным образцам с содержаниями аналитов, установленных с доверительными интервалами значительно более узкими, чем в требованиях к результатам анализа. Существует два основных способа их вычисления: распространение ошибки (propagation error) и дискретизация (resampling) [231, 236, 261].

Если рассматривать общую практику применения многомерных градуировок, то основной оценкой погрешности является среднеквадратичная погрешность предсказания (RMSEP) – среднее над числом образцов, применяемых для тестирования модели [77]. Однако средняя погрешность характеризует модель, а не индивидуальные (неизвестные) образцы на этапе прогнозирования. Поэтому, хотя RMSEP является корректной суммарной статистикой при обучении, средняя погрешность не может привести к надёжным доверительным интервалам. Для получения наиболее реальных величин интервалов предсказания необходимо рассматривать два основных источника погрешности: содержания и измерения

инструментальных сигналов. Если градуировочный набор разделён на обучающую и тестовую выборки, тогда вычисленная погрешность в предсказываемых содержаниях обеспечивает идею проверяемой стандартной погрешности. В некоторых случаях градуировочный набор разделён на два: один для градуировки, оставшийся – для предсказания. В случае когда тестовая выборка содержит образцы, расположенные, в основном, в центре градуировочного пространства, наблюдается "пессимистическая" оценка погрешности [269]. Следует заметить, что присутствие неожиданных интерференций может привести дополнительный источник погрешности. Обычно образец предсказания, с неожиданными интерференциями, имеет погрешность предсказания много большую, чем ожидаемая для образцов простого состава.

В принципе не существует концептуального различия относительно показателей качества и оценки точности между одномерными и многомерными методами градуирования, но развитие аналитических методов и способов обработки данных подталкивает к регулярному пересмотру подходов к оценкам качества градуировочных моделей [236, 269]. В нормативных документах для одномерных градуировок, кроме точности, рекомендуется оценивать погрешности предсказания, доверительные интервалы и показатели качества градуирования (селективность, ОСШ, предел обнаружения, определения и т.д.) [42, 84, 224, 225, 269 и др.]. Эти же показатели интересны при многомерном градуировании, но основные проблемы возникают при разработке формул и их внедрении в практику.

В качестве количественной характеристики селективности в разных методах применяют разные величины. К ним относят коэффициент селективности в потенциометрии или разрешение в хроматографии, для наиболее общего описания степени разрешения двух аналитических сигналов используют разрешающую способность. Ранее селективность сигнала достигали либо экспериментальным способом (очисткой образца – изменением состава), либо инструментальным способом (использование прибора с высоким разрешением). Сейчас в современном геоанализе, корректно применяя хемометрику, можно эффективно извлечь селективную информацию из неселективных данных. Однако сильно загрублённая градуировочная модель увеличит ненужные влияния из сигналов, которые задаются отношением между инструментальным шумом и чувствительностью [236]. Инструментальный шум может быть вычислен: (1) с помощью повторных экспериментов над образцами и (2) из проверки остатков на предсказательном шаге [236, 237, 240].

Понятия количественных пределов (обнаружения, определения, точности, гарантированный и т.д.) было заложено в пионерских статьях Н. Kaiser [253, 254], а уже в 1976 году IUPAC установил предел обнаружения как 3-х  $\sigma$ -ый критерий, а предел определения – 10-ти  $\sigma$ -ый, гарантированный предел – 6-ти  $\sigma$ -ый. В 2008 году из международного словаря по метрологии исчезло понятие количественных пределов [223]. Это может быть связано с тем, что

существуют разные подходы к вычислению пределов (оценки пределов обнаружения по погрешности контрольного опыта весьма условны), и как следствие, аналитик по одним и тем же данным может получить разные несовпадающие величины [206, 266]. Поэтому в работе [206] при рассмотрении одномерных данных рекомендовано ограничиваться вероятностной оценкой предела определения, то есть нахождение такого значения содержания аналита, которое может быть определено с заданной погрешностью, или более реальной оценкой предела определения по нижней точке градуировочного графика, полученной с приемлемой точностью. До сих пор не существует общепринятой многомерной модели инструментальных сигналов, объединяющей оценки пределов обнаружения [269, 274 и др.].

Исторически сложилось в СССР, а потом в Российской Федерации, что результаты геоанализа разделяются на пять категорий по точности [31, 87, 91, 95]. При этом у каждой методики анализа на определённом диапазоне содержаний существует свой конкретный запас точности, который отражает неопределённость, вносимую ограниченным объёмом экспериментального материала. Результаты, полученные одной и той же методикой, но в разных диапазонах содержаний элемента, могут иметь разный запас точности и, как следствие, соответствовать разным категориям анализа. Применение методик анализа той или иной категории точности определяется решаемыми задачами и вытекающими из них требованиями к точности результатов анализа компонентов в минеральном сырье.

Применение новых методов и методик анализа с улучшенными метрологическими характеристиками часто связано с увеличением затрат. Поэтому оценка по различию затрат на анализ одной пробы обычно не позволяет объективно оценить экономический эффект от улучшения качества новой или усовершенствованной методики. Для согласования качественных и количественных интересов в сложных системах, использующих результаты аналитических исследований, недостаточно "универсального скаляризатора", в роли которого выступают деньги, поэтому дополнительным критерием выбора конкретной методики анализа из множества возможных является её информативность, выраженная через количество информации предоставляемой пользователю [170, 253, 254].

При оценке информации различают три аспекта: синтаксический (представления информации вне зависимости от её смысловых и потребительских качеств, т.е. только данные), семантический (проверка смыслового содержания) и прагматический (оценка возможности достижения цели с учетом полученной информации). В 1928 г. американский инженер Р. Хартли [64] рассматривал процесс получения информации как выбор одного сообщения из конечного наперёд заданного множества из  $N$  равновероятных сообщений, а количество информации  $P_{inf}$ , содержащееся в выбранном сообщении, определял как двоичный логарифм  $N$ ,  $P_{inf} = \log_2 N$ . В 1948 г. американский учёный К. Шеннон [64] предложил другую формулу,

учитывающую возможность неодинаковой вероятности сообщений в наборе,

$P_{inf} = -n \sum_{i=1}^m P_i \log_2 P_i$ , где  $P_i$  – вероятность того, что именно  $i$ -е сообщение выделено в наборе из

$N$  сообщений. Количество информации не затрагивает смысла и важности сообщения, а связано со степенью его неопределённости характеризуемой информационной энтропией

$H = -\sum_{i=1}^m P_i \log_2 P_i$ . Неопределенность снижается при получении информации. Поэтому

получаемая информация, приходящаяся в среднем на один символ источника сообщений, количественно определяет степень уменьшения неопределенности. [19, 64, 227, 253, 254].

Достоинством теории информации при использовании её в различных областях науки является возможность введения единой количественной меры, которая содержится в любых сообщениях, в том числе и в результатах анализа. В ряде работ информационный подход также используется при оценке и сопоставлении возможностей различных методов анализа [225, 253, 254].

С точки зрения аналитической химии, вся информация о химическом составе исследуемого объекта поступает через множество проб и используемые методы анализа [7, 50, 54, 253, 254]. Исследуемые пробы представляют дискретные системы и им заведомо присуща некоторая степень неопределённости, следовательно, результаты анализа тем ценнее и содержательнее, чем больше неопределённость состава проб до анализа, то есть пробы охарактеризованы минимально [7, 50, 146]. Количество информации всегда в той или иной мере ограничено, так как множество проб всегда конечно, а всем методам анализа присущи помехи, приводящие к возникновению ошибок анализа. Количество информации ( $P_{inf}$ ), получаемой в результате появления события, находится в обратной зависимости от вероятности его появления. Если событие достоверно, тогда оно несёт нулевую информацию, когда событие невозможно, то его появление связано с бесконечно большим количеством информации

$P_{inf} = \log_2 \left( \frac{1}{P(x)} \right) = \log_2 \left( \frac{C_{max} - C_{min}}{s} \right)$ , где  $[C_{min}; C_{max}]$  – интервал содержаний аналита в пробах;

$s$  – СКО определения содержания в пробах. Необходимо отметить, что вероятность получения в результате анализа различных содержаний может быть неодинаковой. Чем больше градаций содержаний различает метод анализа в более широком рабочем интервале, и, чем больше число определяемых элементов, тем больше информационная способность метода. Это характеристика метода, а не пробы. При выполнении рядовых анализов необходимое среднее количество информации значительно меньше максимального, обеспечиваемого методом. В таких случаях появляется избыточность информации, которая повышает помехоустойчивость.

Например, результаты качественного (да – нет) АЭА при определении 50 элементов содержит 50 бит информации, при условии наличия данных о пределе обнаружения этих элементов [254].

В работе Остроумова Г.В. и соавторов [170] предложен способ оценки экономического эффекта от разработки и внедрения новой техники и технологий при изучении состава, структуры и свойств вещества. В нём использовано как прямое сопоставление затрат на выполнение анализов, так и установление корреляционной зависимости между использованием того или иного приёма для повышения качественных или количественных характеристик результата анализа или технологического процесса.

Каждый метод или конкретная методика могут быть охарактеризованы перечнем определяемых компонентов и набором градаций в диапазоне определяемых содержаний, для которого установлены величины стандартного отклонения результатов. В предположении равновероятности всех возможных дискретных градаций содержаний (концентраций), количество информации данного метода анализа определяется как

$$P_{inf} = \sum_{u=1}^U \log_2 g_u, \quad (1.7)$$

где  $P_{inf}$  – количество информации, бит;  $U$  – количество одновременно определяемых элементов;

$g_u = \frac{C_{max} - C_{min}}{\sqrt{n}} \times 2t\sigma_u$  – число различных градаций концентраций  $u$ -го элемента,  $[C_{min}; C_{max}]$  –

диапазон определяемых содержаний  $u$ -го элемента при некотором среднем значении абсолютного среднеквадратичного отклонения, принимаемом за постоянное ( $\sigma_u = \text{const}$ ), %;  $t$  – критерий Стьюдента;  $n$  – число параллельных определений. Под градацией концентрации понимается доверительный интервал величиной  $2t\sigma_u$  с границами  $\pm t\sigma_u$ . Из формулы 1.1. следует, что величина  $P_{inf}$  тем больше, чем лучше прецизионность (меньше  $\sigma_u$ ), шире диапазон определяемых содержаний и больше число одновременно определяемых элементов.

### 1.5.2. Программные продукты для атомно-эмиссионного анализа

Автоматизация и компьютеризация аналитических методов обеспечила устойчивое развитие программного обеспечения (ПО) для обработки спектральной информации. Первые программы имели узкую специализацию (оцифровка спектров с фотоматериалов [100, 246, 121]; построение градуировочных зависимостей и вычисление содержаний аналитов [100, 183]; проверка пригодности полученных результатов по тем или иным статистическим критериям [184]) и данные необходимо было переносить из одной программы в другую. Интересно, что ныне широко известные многопрофильные программные продукты (STATISTICA, MATLAB и т.д.) выросли из узкоспециализированных аналитических разработок [184], использующих классическую математическую статистику.

Развитие операционных систем оказало влияние на языки программирования, программные продукты, и как следствие, парадигму прикладной статистики, которая является фундаментом для обработки спектральной информации, в том числе и в АЭС [169]. Например, постоянно возникающие задачи классификации более естественно решать в рамках статистики пространств произвольной природы, и тем самым относить их к нечисловой статистике, а не многомерному статистическому анализу данных [169]. Перед проведением регрессионного анализа разбиение совокупности данных на однородные части посредством какой-либо классификации приводит к тому, что подсовкупности сосредотачиваются в разных частях изначального пространства, т.е. моделирующие плотности распределения равны нулю вне соответствующих частей, и поэтому не имеют нормального распределения (усечённо нормальное). Следовательно, применение методов классификационного регрессионного анализа неправомерно и нужно использовать непараметрические регрессионные методы. Новая парадигма прикладной статистики основывается на переходе к непараметрической и нечисловой статистике от параметрической статистики, в которой используются семейства параметрических распределений. Сейчас выделяют пять актуальных направлений новой парадигмы: непараметрика, робастность, бутстреп, статистика интервальных данных, статистика объектов нечисловой природы. В постановке задач, при построении моделей, большую роль стала играть методология. В статье А.И. Орлова [168] предложена общая схема современной статистики:

- Математическая статистика – разработка методов, полезных для использования в теоретической статистике (методологический уровень работ – основные идеи метода, как ставить задачу).
- Теоретическая статистика – наука о моделях и методах анализа конкретных данных (теоретический уровень работ – проработка основных идей, доказательство теорем);
- Прикладная статистика – наука о статистических технологиях сбора и обработки данных (методический уровень работ – разработка методик, алгоритмов, программных продуктов);
- Применение статистических методов в конкретных областях (практический уровень работ – адаптация и применение разработанного метода при решении конкретных практических задач): биометрика, хемометрика, технометрика и т.д.

Применение новой парадигмы прикладной статистики предполагает использование соответствующих программных продуктов для когнитивных технологий. В настоящее время программы для атомно-эмиссионного анализа объединяют разные модули, которые ранее существовали как отдельные программные продукты. Так как сама по себе машинная форма представления данных содержит информацию, необходимую человеку, в скрытом виде, и для

её извлечения нужно использовать специальные методы анализа данных, то в ПО стали появляться модули поддержки принятия решений. Широкое внедрение персональных компьютеров в повседневную жизнь аналитика дало дополнительный толчок к развитию исследований в области знаний, в частности сбора и повторного использования неявных и явных знаний. Современные вычислительные системы и компьютерные сети позволяют накапливать большие массивы данных для решения задач обработки и анализа, эффективное использование которых возможно, если пользователь обладает соответствующей квалификацией, отражающей как профессиональный уровень аналитика, так и навыки работы с интеллектуальными системами поддержки принятия решений [6]. Поэтому для того или иного технологического процесса усвоения знаний, всё чаще стали предлагать интеграцию OLAP и принципов нечёткой логики в форме интеллектуальной системы, опираясь на достоинства, и в то же время, пытаясь компенсировать недостатки используемых технологий [6, 126, 258, 259]. Основная трудность при создании таких систем подстерегает при разработке базы знаний, которая требует разработки условной системы обозначений [105, 259], что представляет дополнительную сложность для каждой предметной области, в том числе и АЭС.

Однако в большинство существующих программ для АЭА с разными источниками возбуждения атомов и способами введения вещества в плазму (например, АТОМ – разработчик ВМК-Оптоэлектроника, iTEVA – разработчик Thermo Scientific, МОРС – разработчик ООО "МОРС", Atilla – разработчик Solar ТП и др.) используются простейшие модели обработки данных (формулы 1.5 и 1.6). В этих ПО предварительная обработка данных основывается на субъективных знаниях аналитика, градуировочные зависимости не ориентированы на многомерность, а показатели качества заменяются коэффициентом корреляции ( $r^2$ ). В работе [265] показано, что для методов с широким диапазоном определяемых содержаний эта оценка не работает даже при использовании одномерных градуировочных зависимостей. Таким образом, "слабость" программного обеспечения напрямую связана с отсутствием надёжных моделей обработки спектральной информации в каждом методе анализа.

## **1.6. Выводы**

Развитие спектроскопической и вычислительной техники для атомно-эмиссионного анализа привело к **пониманию химического анализа как технологии получения нового знания** об элементном составе геообъектов на основе взаимодействия новой спектральной информации и существующих (накопленных) в данной предметной области знаний, т.е. предсказание (прогноз) выполняется на основе результатов обучения по существующим знаниям.

**Особенности спектрального оборудования** в АЭА (источник возбуждения атомов, способы ввода пробы в плазму, диспергирующая и регистрирующая системы) **определяют аналитические возможности метода** и конкретных методик анализа (массу аналитической

навески, процедуры предварительной пробоподготовки, количество одновременно определяемых элементов и диапазоны их содержаний и т.д.). Наибольшую привлекательность имеют **прямые методы анализа**, не требующие изменения агрегатного состояния пробы.

В настоящее время, когда **разработаны многочисленные способы и варианты обработки многомерной спектральной информации**, стало целесообразно в АЭС для получения многомерных данных использовать компьютеризированные измерительные регистрирующие системы.

В силу исторически сложившихся причин и условий АЭА **отстаёт в развитии интеллектуальных систем обработки** спектральной информации от других аналитических методов, таких как ЯМР-, ИК- и хромато-мас-спектрометрия.

Для повышения качества результатов АЭА программные продукты необходимо ориентировать на применение **специальных методов многомерной обработки больших массивов данных** с целью эффективного использования современного аналитического оборудования.

Вне зависимости от инструментальных характеристик спектрального оборудования и ПО для обработки регистрируемой многомерной спектральной информации на этапе обучения должно **включать три стадии**: предобработка измеренных спектральных данных, градуирование, оценка качества градуирования.

**Выбор наилучших математических моделей обработки данных** на каждом этапе технологии анализа основывается на требованиях конкретной задачи исследования и возможностях способов учёта особенностей взаимодействия объекта исследования и аналитического устройства (матричные и спектральные помехи).

**Критериями сравнения и выбора** наилучшего способа обработки спектров из множества возможных является информативность методики или результатов анализа (включая требования пользователя к точности результатов и ценовые характеристики).

Литературный обзор подтвердил существование теоретических и технических условий, необходимых для создания программного обеспечения многомерной обработки дуговых атомно-эмиссионных спектров, что явилось целью данной работы.

Поставленные цели потребовали решения следующих задач:

- выделение класса моделей обработки информации, теоретически пригодных для работы с атомно-эмиссионными спектрами;
- определение технологии работы этих моделей и создание интегрированного программного продукта;
- разработки технологий для выполнения конкретных методик АЭА при использовании интегрированного ПО.

## **Глава 2. Модели извлечения информации из дуговых атомно-эмиссионных спектров**

Формирование теории и практики спектроскопии в последние 150 лет сопровождалось накоплением информации в предметной области АЭА. Атомно-эмиссионный анализ явился первым физическим спектральным методом определения химического состава, как чистых веществ, так и их смесей. Профессиональные знания (теоретические и практические) закреплены в многочисленных таблицах и атласах спектральных линий атомов и молекул, методических руководствах, монографиях и пр.

Развитие микроэлектроники и компьютерных технологий привело к интенсивному развитию техники спектрометрии, обеспечило высокий уровень автоматизации получения и регистрации атомно-эмиссионных спектров за счёт использования стабилизированных дуговых генераторов, многоканальных регистраторов на основе линейных и матричных массивов фотодиодов, а также программного обеспечения для их управления. Переход к обработке спектров с использованием компьютеризированных спектрометров потребовал представления накопленных знаний в машинно-употребимых формах (базы данных, математические модели, алгоритмы, технологии, программы и т.д.). В наших исследованиях [79, 108, 126, 127, 128, 129, 130, 132, 197, 199, 202] было выполнено структурирование справочной и экспериментальной спектральной информации для выявления наиболее информативных признаков с целью учёта в ходе анализа особенностей состава изучаемых образцов, используемых методических приёмов и современного спектрального оборудования (гл. 1.5.1). В многоэлементном АЭА ДР порошковых природных и техногенных образцов процесс интерпретации спектров был представлен как схема компьютерной обработки спектральной информации [127] для последовательного решения классификационных и вычислительных задач [126]. На основании этого в [98] была предложена вербальная (концептуальная) модель (рис. 2.1.) взаимодействия справочных и экспериментальных данных (база данных) и системы методических приёмов и правил (база знаний), с указанием последовательности их применения и оценивания качества полученной информации на каждом этапе выполнения анализа вплоть до метрологической оценки результата (связи обозначены стрелками). Модель системы компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров, основанная на опыте визуальной интерпретации спектров, обеспечивает последовательное выполнение декодировки аналитических сигналов каждого присутствующего в пробе элемента, учитывая спектральные помехи и матричные влияния. Для создания программы обработки спектральных данных, на базе имеющейся вербальной модели, потребовалась разработка лингвистической компьютерной модели обработки спектральной информации с привлечением нечёткой логики, т.к. большинство задач в АЭС являются некорректными [36, 43, 57]. Такие задачи решаются с



Рис. 2.1. Вербальная модель системы компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров [98].

привлечением знаний из разделов теории информации, системного анализа и оптимизации. При анализе и обработке информации существенное значение имеют способы решения оптимизационных задач [1-3, 14, 16, 33, 36-41, 45, 51, 57, 59, 61, 190]. Перечисленные в первой главе методические задачи АЭС относят к оптимизационным задачам с целевыми функциями или ограничениями, полученными в ходе экспериментальных и/или теоретических исследований и ориентированными на использование нечисловой или нечёткой информации [1-3, 14, 35, 40, 41, 43, 169]. В таких задачах изучаемые факторы представлены как элементы нечётких множеств, а данные являются измерениями в шкалах отличных от абсолютной. Моделирование с использованием нечёткой логики требует значительно меньших объёмов информации о системе (информация может носить приближённый, нечёткий характер) [35, 41, 43] по сравнению с традиционными подходами [1-3, 17, 26, 29, 36 и др.] при условии существования подробного вербального описания рассматриваемого процесса. Широкое применение нечёткого моделирования началось с моделирования систем на основе экспертных знаний [6, 30, 35, 40, 43, 56, 60 и др.].

Сравнение интенсивностей аналитических сигналов на различных длинах волн, потенциалов ионизации элементов, величин погрешностей измерений, распределений величин их ошибок и прочих факторов как нечётких множеств может быть проведено только в шкале отношений. Информация об оценках, выраженных в рангах этих шкал, свидетельствует об их предпочтениях, т.е. является измеренной в порядковой шкале. Результаты априорных сведений об АЭА и данных, накопленных в ходе эксперимента при изменении различных факторов влияния, могут быть сопоставлены после их ранжирования. Выполнение ранжирования проводится по чётко оговоренным признакам, которые представляют набор непересекающихся подмножеств. Эти подмножества описаны в теории каждого аналитического метода, но могут быть классифицированы и как общие для любой методики измерения. Например, относительное стандартное отклонение ( $s_r$ ) как аналитического сигнала, так и результата определения содержания должно быть минимальным в области определяемых содержаний для любого аналитического метода. Обобщение оценок признаков в сумму рангов по всем показателям или в сумму только тех оценок, которые отражают наилучшие ранги, не противоречит общему сложившемуся подходу к построению результирующего критерия [14, 16, 40, 41, 129, 154, 173, 186, 190, 192 и др.]. Удобным представлением меры сходства оказывается приём, когда рангу, совпадающему с оптимальным описанием, присваивается значение 1, а значение 0 присваивается несовпадающему упорядочению [14, 38, 41, 43 и др.].

## **2.1. Модели представления информации в дуговом атомно-эмиссионном анализе, адаптированные к компьютерной обработке спектров**

Начальный этап обработки (предобработка) спектральной информации в АЭС заключается в нахождении таких способов вычислений интенсивностей АС, при которых влияние аппаратных особенностей спектрального прибора (спектральные наложения) и общий химический состав изучаемых образцов (неспектральные помехи) минимизированы. Вторым этапом – в определении типов градуировочных зависимостей, при использовании которых снижаются систематические погрешности без ограничения круга определяемых элементов в разнотипных объектах анализа. Предобработка и обработка спектральной информации (рис. 1.3) реализованы с помощью информационных моделей:

- аналитического сигнала спектральной линии;
- градуировочных зависимостей;
- хемометрического выделения оптимальных условий анализа.

Одновременное выполнение основных этапов обработки спектральной информации позволяет увеличить информативность автоматизированных методик АЭА ДР, за счёт улучшения точности результатов анализа, расширения диапазонов определяемых содержаний, и в некоторых случаях становится возможным определение аналитов, сигналы которых испытывали сильные матричные и спектральные влияния.

### **2.1.1. Модель аналитического сигнала**

#### **Описательная модель аналитического сигнала**

Интенсивность спектральных линий, получаемых в дуговом разряде, зависит от условий испарения и возбуждения атомов исследуемого материала; числа искомых атомов, находящихся в заданном объеме газовой фазы; заселённости энергетических уровней атома элемента и т.д. В связи с тем, что возбужденные атомы испускают излучение не строго определенной длины волны, спектральные линии несколько размыты по оси длин волн. Наибольшее влияние на ширину спектральной линии оказывают, в основном, три составляющие – естественная ширина и эффекты Лоренца и Доплера. Согласно [142], любой  $S(\nu)$  реально наблюдаемый спектр зависит от условий методики анализа (постановки эксперимента) и особенностей прибора (инструментальные условия для используемой аппаратуры) и связан с идеальным спектром соотношением

$$S(\nu) = U \int_0^{\infty} A(\nu - \nu') \sum_k J_k \delta_k d\nu' = U \sum_k J_k(\nu_k) A(\nu - \nu_k), \quad (2.1)$$

где  $U$  – число элементов, зарегистрированных в эксперименте;  $\nu_k$  – волновое число;  $J_k$  – вероятность перехода между энергетическими уровнями;  $A(\nu - \nu')$  – аппаратная функция, т.е.

отклик прибора на входной сигнал в виде  $\delta$ -функции Дирака. В результате эмиссионный спектр является суперпозицией сплошного теплового спектра (как бы "пьедестал") графитовой дуги, горящей на воздухе, компонентов плазмы (атомные и ионные спектры (С, N, O, H) и молекулярных полос  $C_2$ ,  $CN$ ,  $N_2$ ,  $NO$  и т.д., а также атомных, ионных и молекулярных спектров компонентов анализируемой пробы, которые представлены для атомов каждого элемента пиками, расположенными в разных местах на шкале длин волн  $\lambda$  с центрами на характеристических значениях  $\lambda_k$  с варьируемой полушириной  $h$ , умноженных на  $J_k$ . Контуры каждого пика отражают характеристики самой спектральной линии, условия её возбуждения и регистрации и могут быть описаны кривыми распределений Гаусса, Фойгта и др., для которых важной численной характеристикой является эксцесс. Кривая такого вида и регистрируется спектрометром в цифровом виде как спектр анализируемой пробы, интегрируемый в некотором промежутке времени. При извлечении информации о количестве атомов того или иного элемента должен выполняться учёт межмолекулярных и межатомных влияний (упругих и

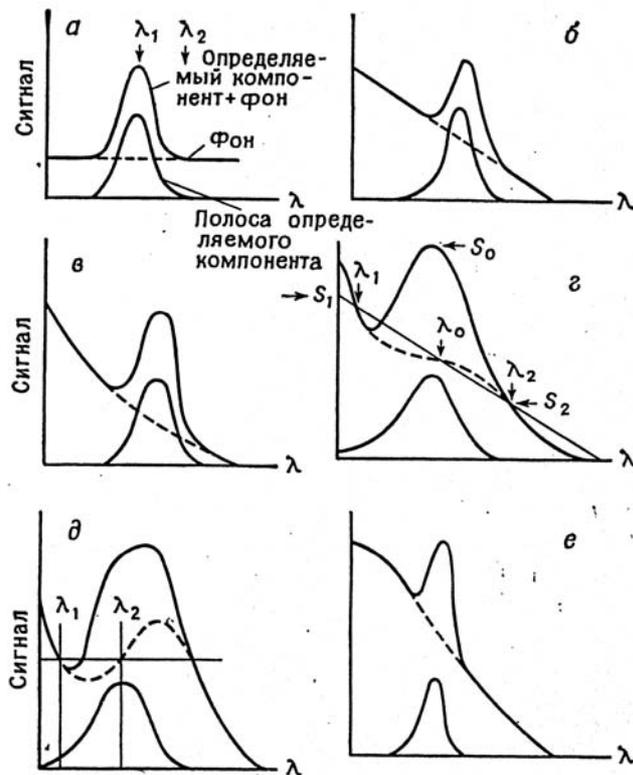


Рис. 2.2. Некоторые примеры формы спектрального фона (штриховые линии) и соответствующие методы коррекции [10]:  
 а – гладкий линейный фон (коррекция в точке);  
 б – наклонный линейный фон (базисная линия);  
 в – монотонный нелинейный фон (преобразование координат); г – нелинейный фон с перегибом (коррекция Аллена);  
 д – фон с выраженным максимумом (методы двух длин волн); е – фон любой формы (дифференцирование сигнала).

неупругих соударений частиц плазмы), скорости поступления вещества в плазму, степени ионизации, количества испущенных квантов на характеристической длине волны каждой спектральной линии каждого элемента или компонента, а также разрешающая способность диспергирующей и регистрирующей систем, включая шумы от аппаратуры и т.д.

Наиболее часто фоновый сигнал имеет постоянную интенсивность, т.е. гладкий линейный фон в окрестности аналитического максимума, так как рассеяние, поглощение и излучение молекул сохраняются практически постоянными в достаточно узком спектральном интервале вблизи атомной линии. Спектральный фон состоит из сплошного излучения источника излучения, осложненного присутствием молекулярных полос. Интенсивность гладкого линейного фона меняется при изменении концентрации атомов макроэлементов в плазме

(неспектральные влияния). Следовательно, выбирая способ учёта фона при обработке спектральных данных можно минимизировать влияние искажающих сигналов, зависящее от взаимного расположения спектральных линий определяемого и мешающего элементов или молекулярных полос (спектральные помехи) и сплошного фона (матричные помехи) (рис. 2.2). Фон описывается на некотором интервале длин волн. Этот интервал может составлять доли нанометров. Традиционно в АЭА используют оценку спектрального фона в непосредственной близости от измеряемого сигнала. Попытка расчёта фона для всего регистрируемого диапазона спектра приводят к дополнительным погрешностям в результатах [10, 121 и др.].

В графитовой дуге возможно одновременное возбуждение атомов и определение 50-70 элементов Периодической таблицы. Для этого необходима одновременная регистрация спектрального интервала  $190 \div 570$  нм, в котором наблюдается более 100 тысяч спектральных линий. Их идеальное разрешение в спектре первых порядков на  $250 \div 320$  мм фокальной поверхности рядового спектрометра достичь невозможно, когда соотношение компонентов пробы отличается от 10 до  $10^9$  раз. Однако именно такое соотношение содержаний макроэлементов и микропримесей характеризует горные породы, руды, почвы и другие объекты анализа. Недостаточное разрешение пиков, близко расположенных в спектре, наблюдается как асимметрия контура линии, и рассматривается как спектральная помеха, влияние которой меняется от одной пробы к другой непредсказуемо.

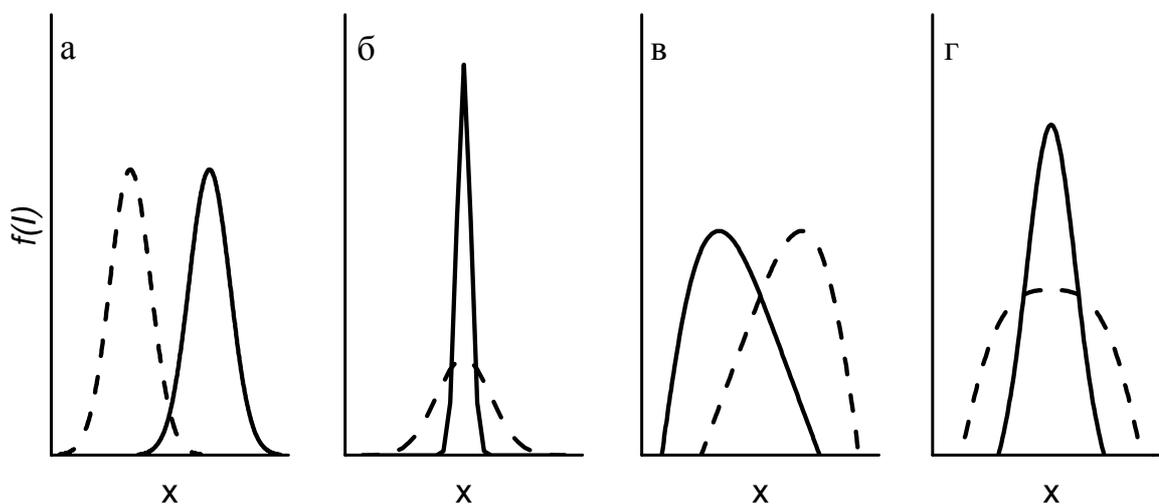


Рис. 2.3. Форма сигналов при разных значениях моментов распределения:  
а – математическое ожидание; б – СКО линий; в – асимметрия линий; г – эксцесс.

Для описания формы аналитического сигнала предлагалось использовать метод моментов, который основан на аналогии между закономерностями распределения случайных величин и поведением динамических систем [50]. При этом экспериментальные контуры аналитического сигнала сопоставляются с распределением генеральной совокупности и поэтому оказываются несущественными ограничения, связанные с конечностью объёма выборки испытаний, т.е. контур спектральной линии – это функция распределения случайной величины  $f(l)$  во времени

на некотором числе  $l$  фотодиодов. Таким образом, моменты распределения  $f(I)$  (т.е. АС) находятся в простой связи со свойствами сигнала: первый момент характеризует положение пика на шкале длин волн относительно характеристической длины волны; ширина спектральной линии выражается через второй начальный момент; третий центральный момент характеризует асимметрию формы сигнала кривой; четвёртый центральный момент описывает островершинность или крутость формы АС (рис. 2.3). Таким образом, аналитический сигнал в дуговой АЭС задаётся способом учёта фона и описанием контура спектральной линии.

### Информационная модель аналитического сигнала

На основе информационного подхода [14, 35, 36, 50] обоснована и сконструирована упрощённая модель аналитического сигнала любой спектральной линии. Так как аналитический параметр рассматривается как оценка аналитического сигнала при заданных способах вычисления фона и интенсивности, то структура модели АС спектральной линии в каждой пробе описывается его статистическими характеристиками:

1. первым начальным моментом или математическим ожиданием, которое вычисляется как среднее значение аналитического параметра ( $\overline{AP}$ ) – оценки аналитического сигнала при заданных способах вычисления фона и интенсивности –

$$w_1 = \overline{AP} \cong \sum_{i=1}^n \frac{AP_i}{n} \quad (2.2)$$

2. вторым начальным моментом, описывающим рассеяние аналитического сигнала и рассчитываемым по формуле выборочной дисперсии  $s^2$

$$s^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(AP_i - \overline{AP})^2}{n-1}, \quad (2.3)$$

учёт ширины контура спектральной линии, зависящей от концентрации аналита, возможен при нормировании дисперсии на среднее значение АП, т.е. вычислении относительного стандартного отклонения

$$w_2 = s_r = \frac{\sqrt{s^2}}{\overline{AP}}. \quad (2.4)$$

3. оценкой численной меры асимметрии формы сигнала, выраженной коэффициентом Б.Я. Юфы ( $A_{ю}$ ), который в случае симметричного распределения обычно не превышает  $|1-1,5| \%$ ,

$$w_3 = A_{ю} = \left| \frac{M - \overline{AP}}{M} \right| \times 100\%, \quad (2.5)$$

где  $M$  – медиана распределения  $f(I)$  для варианта АП.

Выявление закономерностей влияния различных факторов аналитического процесса на формирование и величину аналитического сигнала [50, 103, 201] осуществляется из модели с тремя статистическими оценками АС  $w_p, p=1...3$ . Причём численные значения  $w_p$  рассчитываются для каждого варианта  $k$ -го аналитического параметра по всем спектрам образцов с помощью уравнений (2.2), (2.4), (2.5).

Каждый независимый признак является элементом нечётких множеств. Модель аналитического сигнала с тремя входами и одним выходом представлена на рисунке 2.4.

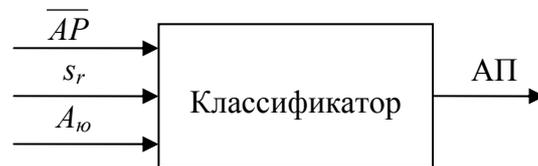


Рис. 2.4. Структура информационной модели аналитического сигнала с использованием нечётких множеств.

Для улучшения способности модели к описанию аналитического сигнала можно повысить её сложность. Например, для более глобальной информационной модели аналитического сигнала необходимо знание о положении этого сигнала относительно координат регистратора (номер отсчёта) и распределении его интенсивности на некотором количестве каналов измерения [98, 129]. Однако в программном обеспечении большинства автоматизированных приборов для АЭА такая информация является системной, т.е. недоступной рядовому пользователю. С другой стороны, при числе параметров больше четырёх экспертные методы терпят неудачи [60], а методы настройки модели на основе нормативных значений уменьшают способность к чёткому выделению необходимой информации [43]. С увеличением числа независимых признаков возрастает необходимый объём знания о моделируемой системе, что приводит к "проклятию размерности" [43, 57, 111]. Поэтому мы ограничиваемся упрощённой информационной моделью аналитического сигнала с тремя входами и одним выходом. Её структурные элементы описывают статистические свойства АС и учитывают влияние значительной части неградуируемых вкладов, причинами которых являются аппаратные особенности спектрального прибора (спектральные наложения) и общий химический состав изучаемых образцов (спектральные и неспектральные помехи) [103, 129, 201].

Расчёт любого варианта аналитического параметра и его статистических характеристик для неограниченного числа линий каждого элемента легко выполним при многоканальной регистрации и компьютерной обработке оцифрованных спектров, и зависит только от возможностей ПО прибора. В диалоговом окне любой программы, используемой при выполнении АЭА, необходимо указать только один вариант расчёта АП [99-103, 201]. Опираясь на упрощённую информационную модель аналитического сигнала, можно достаточно быстро и надёжно выбрать из возможных вариантов расчёта для конкретной аналитической линии оптимальный аналитический параметр (ОАП), устойчивый к изменению общего химического состава исследуемых образцов и учитывающий особенности спектральной аппаратуры.

### **2.1.2. Аналитическая информация, используемая при градуировании в атомно-эмиссионной спектрометрии**

Способы и методы градуирования давно достаточно хорошо исследованы [10, 39, 68, 77-80 и др.]. Сейчас стоит вопрос только в определении условий применимости этих методов в конкретных областях знаний. Обычно регрессионные модели устанавливаются по спектрам стандартных образцов, измеренным для градуирования и, как известно, существует прямая связь между данными, включёнными в градуировочную модель, и информацией полученной на выходе [50, 77, 297].

В настоящей работе для АЭА ДР проведено сопоставление одно- и многомерных градуировочных зависимостей: 1) обычный МНК; 2) МЛР; 3) РГК и 4) РПЛС. Градуировки построены с использованием предварительно найденных наиболее устойчивых аналитических параметров. Выбор исследуемых методов основан на том, что, во-первых, традиционно в методиках количественного АЭА градуирование проводится с помощью обычных регрессионных зависимостей первой (МНК-1) и второй (МНК-2) степени. Во-вторых, РГК и РПЛС позволяют проводить учёт градуируемых и неградуируемых вкладов в аналитическом параметре, т.к. для автоматизированного прямого многоэлементного АЭА выполнить измерения аналитического сигнала нескольких линий каждого элемента значительно проще, чем приготовить дополнительные градуировочные образцы [17, 73, 123, 236, 240]. Однако в случае использования РГК и РПЛС, нерешённой проблемой остаётся применение нескольких спектральных линий одного элемента с пределами обнаружения, отличающимися на несколько порядков. Одновременное использование таких линий обеспечивает расширение диапазона определяемых содержаний в условиях линейных ГГ в области от 1,5 до 2-х порядков содержаний [31, 52, 65, 68-71, 103, 123, 125, 289]. Для всех рассматриваемых методов, остаётся желательным (как и во всех процедурах градуировки по внешним стандартам), чтобы образцы сравнения и анализируемые пробы были идентичны по своему составу, хотя эта близость (идентичность) количественно не нормируется.

### **2.1.3. Структура градуировочных моделей в дуговом атомно-эмиссионном анализе**

Тип и структура градуировочных моделей в АЭС ДР зависят от:

- способа записи спектров;
- спектрального разрешения используемого прибора;
- диапазонов определяемых содержаний аналитов;
- наличия стандартных образцов идентичных анализируемым пробам;
- вариаций состава образцов во всём наборе СО, используемом для градуирования;
- применения или не применения в аналитической процедуре модификаторов и/или внутреннего стандарта.

Программное обеспечение большинства приборов в атомно-эмиссионной спектроскопии с любым источником (ДР, ИР, ИСП или ЛА) не позволяет аналитику оперировать полным цифровым спектром при построении градуировок. Поэтому в структуру  $n$ -мерных градуировочных моделей включают оценки спектральных линий – аналитические параметры любого  $i$ -го элемента, представленных таблицей аналитических параметров для  $j$  образцов, измеренных на  $L$  длинах волн. Для одного аналита эта таблица является матрицей  $AP_{j \times L}$ , а для всех элементов –  $AP_{j \times i}$ . Размер матрицы аналитических параметров связан с диапазоном определяемых содержаний аналита через количество аналитических параметров (линий) одного и того же элемента, и возможных спектральных и матричных влияний через аналитические параметры линий макроэлементов и аналогов возможных интерферентов. Линии аналитов подбираются в соответствии с классическим правилом "появления-усиления" [10, 21, 23, 25, 27, 35, 49, 52, 55, 62, 65 и др.]. Линии (аналоги интерферентов) находятся из таблиц эмпирических данных [5, 21, 23, 62, 68 и др.] в соответствии с разработанными правилами [132, 197, 202]. Чем хуже спектральное разрешение прибора, тем больше линий аналита, макроэлементов и аналогов интерферентов необходимо включать в структуру модели [79, 108, 197, 202]. Количество линий, необходимое в градуировочной модели, находится с помощью анализа главных компонент [3, 72, 73, 80, 132, 133].

Любой образец характеризуется некоторыми содержаниями элементов или компонентов, составляющими его вещество, т.е. представляет вектор содержаний. Совокупность векторов содержаний набора образцов образует матрицу содержаний. Если образцы, с зарегистрированными АП, имеют установленные (аттестованные или опорные) содержания элементов или компонентов, тогда по ним может быть построена градуировочная модель, используемая для предсказания содержаний в образцах неизвестного состава. Образцы, используемые для построения градуировочной модели, составляют обучающую выборку. Важно найти то число образцов, которое позволит построить модель, при выполнении условия равномерного распределения содержаний образцов в пространстве содержаний. В случае кластеризации или гетерогенного (неоднородного) состояния пространства содержаний, что связано с отсутствием стандартных образцов аттестованных на широкий круг элементов, необходимо рассматривать методики локального моделирования. Однако локальные модели не работают, когда число градуировочных образцов мало. При этом желательно, чтобы образцы обучающей выборки включали источники спектральных вариаций, аналогичные анализируемым образцам, иначе может потребоваться экстраполяция модели за область определения градуировки.

Построенная градуировочная модель продуцирует матрицу содержаний для прогнозируемой и обучающей выборок. Причём прогнозируемая выборка содержит как пробы

неизвестного состава, так и зашифрованные стандартные образцы с известными содержаниями аналита. Зашифрованные образцы образуют тестовую выборку и не выходят за область определения содержаний градуировки.

Кроме перечисленных правил формирования матриц спектральной информации и содержаний, существуют ограничения, накладываемые использованием в методике анализа модификаторов и/или внутреннего стандарта, такие как: снижение количества возможных аналитических линий определяемого элемента [65]; обязательное включение в матрицу спектральной информации линий элементов, представляющих модификатор [110]; уменьшение диапазона определяемых содержаний, т.е. снижение числа образцов в обучающей и тестовой выборках [42, 49, 52, 65, 69, 70] .

Таким образом, формируются три таблицы, которые состоят из обучающей и тестовой выборок образцов, а также партии исследуемых проб. Таблицы, построенные по обучающей и тестовой выборкам, содержат в столбцах как независимые (содержание), так и зависимые (аналитические параметры линий) признаки. Строки таблиц – это оптимальные аналитические параметры из спектров градуировочных образцов, стандартных образцов из тестовой выборки и проб. Все спектры получены в условиях методики анализа.

## **2.2. Хемометрические подходы к извлечению информации**

### **2.2.1. Хемометрическая модель выбора оптимального аналитического параметра спектральной линии**

От надёжности выбора варианта аналитического параметра, вычисляемого в спектрах градуировочных и тестовых образцов, зависит качество результатов анализа. Проблема выбора оптимального АП наиболее остро проявляется при использовании автоматизированного оборудования с многоканальными регистраторами спектров. В этих условиях выбор наилучших условий обработки спектральной линии сводится к оптимизационным задачам с целевыми функциями или ограничениями, ориентированными на использование нечисловой информации [14, 16, 38, 40, 41, 45]. В связи с тем, что классические подходы к решению оптимизационных задач не дают приемлемого результата [129], использованы варианты нечёткого моделирования [201]. Операции, реализуемые нечёткими моделями, обычно интерпретируются как сложные нелинейные модели отображения входных сигналов в выходные. Множество всех возможных аналитических параметров для любой спектральной линии определяемого химического элемента содержит конечное число вариантов аналитических параметров. Отношение предпочтения в этом множестве асимметрично и транзитивно. Оптимизационная задача выбора наилучшего АП из имеющихся подчиняется определённым правилам: наилучший АП должен иметь максимальное значение для среднего арифметического, минимальное рассеяние или наилучшую воспроизводимость, наименьшую скошенность, т.е. необходимо выбрать такой

аналитический параметр, который был бы оптимален по большинству частных критериев, одновременно. Эти правила носят локальный характер, так как изменение одного правила не влияет на другие заключения.

С одной стороны, эта система может быть проинтерпретирована как задача многокритериальной оптимизации, с другой стороны, модель аналитического сигнала построена по трём непересекающимся нечётким множествам. Следовательно, хеометрический способ выбора ОАП может быть схематично представлен как нечёткая модель с  $K$ -входами, соответствующими количеству членов множества аналитических параметров исследуемой спектральной линии, и одним выходом (рис. 2.5).

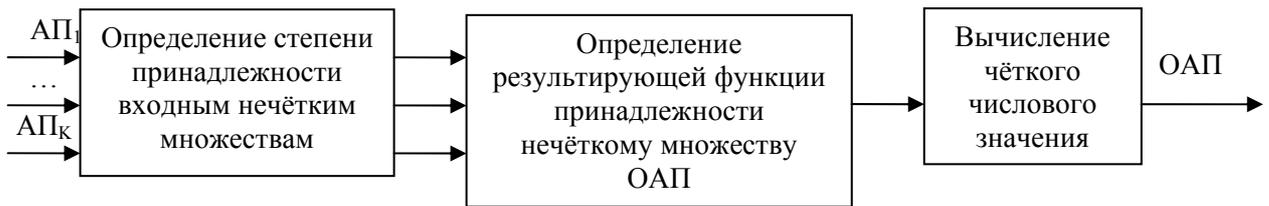


Рис. 2.5. Модель хеометрического способа выбора ОАП.

Множество АП каждой спектральной линии содержит определенные взаимосвязи между объектами внутри себя. Эта взаимосвязь выражается через функции принадлежности, которые расположены над областью определения среднего арифметического, рассеяния и наименьшей скошенности. Выделение оптимального аналитического параметра каждой спектральной линии производится с помощью функции, которые ставят в соответствие каждому значению величины аналитического параметра, рассеянию и скошенности значения 0 или 1, т.е.

$$\mu_1(w_{1_k}) = \begin{cases} 1, & \overline{AP_k} = \overline{AP_{max}}^* \\ 0, & \overline{AP_k} \neq \overline{AP_{max}}^* \end{cases}; \quad \mu_2(w_{2_k}) = \begin{cases} 1, & s_{r_k} = s_{r_{min}}^* \\ 0, & s_{r_k} \neq s_{r_{min}}^* \end{cases}; \quad \mu_3(w_{3_k}) = \begin{cases} 1, & A_{IO_k} = A_{IO_{min}}^* \\ 0, & A_{IO_k} \neq A_{IO_{min}}^* \end{cases}. \quad (2.6)$$

Эти функции позволяют сравнить между собой разные характеристики в одной системе уравнений. Результирующая функция принадлежности представляется с помощью оператора **SUM** (неограниченная сумма). Этот оператор учитывает все функции принадлежности соответствующие отдельным правилам, и, его можно назвать "демократичным", так как он не использует наиболее сильного (активизированного) правила. После замены значений признаков рангами можно найти максимальную сумму рангов – характеристик функций принадлежности, отражающую наилучший вариант АП для рассматриваемого образца

$$W = \sum_k \sum_p \mu_k(w_{p_k}) \rightarrow max. \quad (2.7)$$

Результирующая функция замены позволяет переписать задачу как однокритериальную оптимизационную задачу и провести ранжирование со связями [14, 40, 41, 43, 45, 129, 201 и др.]. Предложенная модель является лингвистически и численно полной, так как с каждым входным состоянием она связывает конкретное выходное состояние и приводит к активизации хотя бы

одного правила. Кроме этого, предложенная база правил является непротиворечивой – она не содержит правил, приводящих к разным заключениям, т.е. при выполнении правил находится единственное множество ОАП.

Существует большое количество методов анализа устойчивости линейных систем управления, но обоснование сложных нелинейных систем до сих пор остаётся трудной проблемой. Одно время считалось [273], что методы проверки устойчивости нечётких систем вообще не могут быть созданы. К концу прошлого десятилетия [43] были получены методы проверки устойчивости (причём, некоторые позаимствованы в доработанном виде из классической теории управления [14, 36, 38, 41, 45, 57 и др.]), большинство из которых относятся к методам эвристического характера. Проверка устойчивости всех предложенных в настоящей работе моделей выполнялась по Wang [291], т.к. если использовать устойчивость по методу Ляпунова, тогда правила должны отражать не большие коэффициенты усиления, например оценки в интервале  $[0;1]$ , а не дискретные значения 0 и 1. Хемометрическая модель выбора оптимального аналитического параметра спектральной линии является устойчивой, в связи с тем, что (1) каждому правилу вывода ставится в соответствие единственное специальное разработанное правило для модели, и (2) состояние модели никогда не выходит за границы, установленные правилами.

### **Алгоритм хемометрического выбора ОАП спектральной линии**

На практике аналитик имеет дело с экспериментальными распределениями интенсивности спектральной линии аналита в наборе спектров обучающей и тестовой выборок, которые содержат  $J$  объектов. Для каждого  $j$ -го образца имеем  $n$  зарегистрированных спектров. Для каждой аналитической линии существуют множество ( $K$  членов) аналитических параметров, рассчитанных на основе имеющихся эвристических знаний о спектральном окружении и исследуемых объектах. Величина и форма этих АП описывается моментами распределения случайных величин АС. Для каждого АП вычисляются характеристики его информационной модели с последующим вычислением функций принадлежности и вычислением общей функции принадлежности.

Таким образом, процедура определения ОАП с помощью информационной модели аналитического сигнала выполняется для всех аналитических линий элементов, используемых в градуировании методики. Выбор оптимальных аналитических параметров линий даёт возможность установить корреляционные соотношения между их величиной и свойствами, а также особенностями спектрального прибора и состава анализируемых проб. При этом значительно уменьшаются массивы обрабатываемых данных. Алгоритм выбора оптимального аналитического параметра для одной спектральной линии состоит из последовательных действий:

1. регистрация спектров в обучающую и тестовую выборки;
2. выявление разумных аналитических параметров для составления множества АП спектральной линии (определение наиболее вероятных спектральных помех и возможных матричных влияний);
3. вычисление характеристик информационных моделей для каждого АС;
4. хемометрический выбор ОАП;
5. после выбора ОАП, аналитические параметры, которые не являются оптимальными, удаляются из множества всех возможных аналитических параметров.

Описанный алгоритм поиска наилучшего аналитического параметра повторяется для всех аналитических линий элементов каждого  $u$ -го образца, участвующего в градуировке методики многоэлементного анализа.

### 2.2.2. Хемометрическая модель выбора оптимальной градуировочной зависимости

Процедуру сравнения различных градуировочных зависимостей нельзя отнести к хорошо разработанной и устоявшейся. В большинстве ПО для простоты интерпретации результатов анализа градуировки по разным линиям одного элемента стараются свести к одномерной регрессионной модели [39, 49, 55, 65 и др.]. Наиболее используемыми оценками являются RMSEC – среднеквадратичная ошибка градуировки и RMSEP – среднеквадратичная ошибка

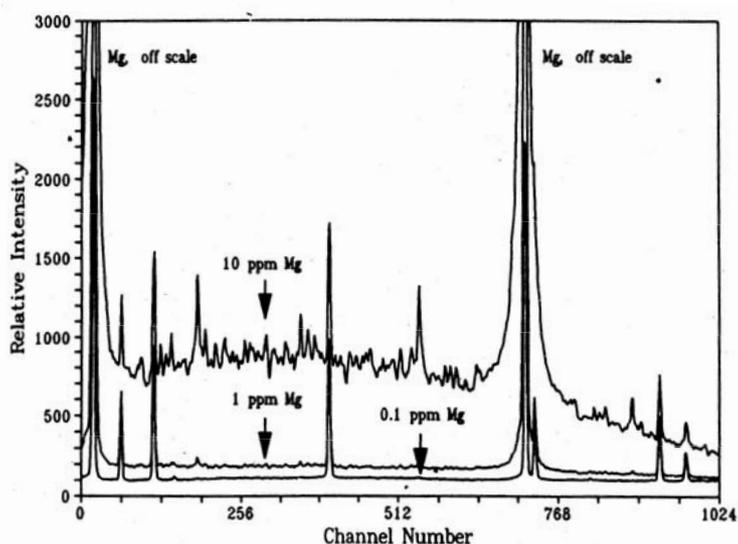


Рис. 2.6. Многоэлементный эмиссионный спектр, полученный на концентрациях Mg 0,1; 1 и 10 мкг/мл [216].

предсказания, которые выражаются через остаточную дисперсию АП или через среднеквадратичную ошибку предсказания [73, 74, 77, 39, 129 и др.]. Вычисление характеристики обучающей и предсказательной способности модели проводится по формуле

$$RMSEC \text{ (or } RMSEP) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_u^{calc} - C_u^{cert})^2}{n}}, \quad (2.8)$$

где  $\bar{C}_u^{calc}$  – рассчитанное содержание  $u$ -го элемента в матрице обучения или теста,  $C_u^{cert}$  – аттестованное значение содержания  $u$ -го элемента в матрице обучающей или теста,  $n$  – общее количество параллельных измерений. Казалось бы, чем меньше дисперсия, тем лучше прогноз. Однако эти оценки явно не отражают влияния состава, а в прямом АЭА эти отличия

неизбежные и определяющие (рис. 2.6), так как, например, для образцов, содержащих 0,01 и 1 % Na, течение процессов испарения и возбуждения в дуговом разряде за время регистрации спектра принципиально отличается [149, 216].

Относительные величины погрешностей являются более устойчивыми оценками, поэтому используются нами при оценивании качества результатов [66, 79, 129, 202]. Относительная систематическая погрешность (ОСП) результата определения  $u$ -го аналита в каждом  $j$ -ом СО вычисляется по формуле

$$R(u, j) = \frac{\bar{C}_{uj}^{calc} - C_{uj}^{cert}}{C_{uj}^{cert}} \times 100\%, \quad (2.9)$$

где  $\bar{C}^{calc}$  и  $C^{cert}$  вычисленное и аттестованное значения соответственно. В случае прямого АЭА ДР, когда анализируемое вещество не проходит никакой обработки, кроме измельчения, матричные и спектральные эффекты оказывают прямое воздействие на получаемый результат, поэтому размах ОСП следует считать мерой отличия химического состава для всего набора образцов в обучающей выборке. Размах относительной систематической погрешности (РОСП) для содержаний каждого  $u$ -го аналита является интервальной оценкой качества градуировки при обучении и тестировании и вычисляется как

$$w_4 = \Delta R_u = \arg \max_j R(u, j) - \arg \min_j R(u, j), \quad (2.10)$$

где количество СО  $j = \overline{1, J_{train}}$  для обучающей выборки, а для тестовой выборки –  $j = \overline{1, J_{test}}$ ,  $J_{train} \geq J_{test}$ . Величина РОСП показывает, насколько модель градуировки способна учесть различие составов градуировочных образцов. Такая оценка не накладывает ограничений на тип и размерность градуировочной модели, т.к. нормирование систематической погрешности на среднюю концентрацию приводит к относительным величинам, повышая устойчивость оценки.

При условии существования  $Q$  множества методов градуирования их сравнение можно проводить по размаху ОСП на одном и том же наборе СО обучающей и тестовой выборок. Метод  $q_1$  лучше метода  $q_2$  из множества  $Q$ , если размах ОСП метода  $q_1$  меньше, чем размах ОСП метода  $q_2$ . Условие оптимальности любой градуировочной модели можно записать  $\Delta R_{q_i} \rightarrow \min$ . Схематично хемометрическая модель выбора оптимальной градуировочной зависимости (ОГЗ) любой размерности показана на рисунке 2.7. Взаимосвязь между объектами во множестве  $Q$  выражается функцией принадлежности, которая расположена над областью определения оценок РОСП, в виде рангового критерия в порядковой шкале. Оценки РОСП для каждого аналита ранжируются по

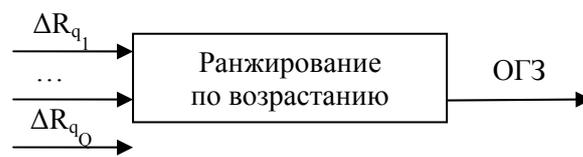


Рис. 2.7. Модель хемометрического способа выбора ОГЗ.

возрастанию с присвоением рангов. Минимальному значению РОСП соответствует ранг, равный 1, следующему 2 и т.д. В случае, когда величины РОСП двух или более градуировочных зависимостей различны не более чем на 5 % (цена деления ранговой шкалы), им присваиваются ранги равные среднему значению между номерами мест, на которые они попадают при ранжировании, т.е. принимает вид:

$$\mu_4(w_4) = \begin{cases} 1, \Delta R_q = \Delta R_{min}^* \\ 2, \Delta R_q > \Delta R_{min}^* \vee \Delta R_q < \Delta R_q (\forall \Delta R : \Delta R \in Q, \Delta R \neq \Delta R_{min}^*, \Delta R \neq \Delta R_q) \\ \dots \\ \frac{i + (i + 1)}{2}, \Delta R_q + \varepsilon \approx \Delta R_{q+z}; (0 < \varepsilon \leq 0.05 \times \Delta R_q) \\ \frac{i + (i + 1)}{2}, \Delta R_{q+z} - \varepsilon \approx \Delta R_q; (0 < \varepsilon \leq 0.05 \times \Delta R_q) \\ \dots \\ Q, \Delta R_q = \Delta R_{max}^* \end{cases} \quad (2.11)$$

Предложенная модель хемометрического выбора ОГЗ является лингвистически и численно полной, а используемая в ней база правил не содержит правил, приводящих к разным заключениям. Сопоставление различных моделей градуировки проводится для одинаковых диапазонов содержания элемента, то есть на одном и том же наборе СО [197, 202]. Для обучающей и тестирующей выборки  $\Delta C$  и количество СО могут отличаться, их объединение в обобщенный критерий снижает влияние различного числа наблюдений. Если ранги размаха РОСП для обучающей и тестирующей выборки, при использовании одной и той же модели градуирования, близки к минимальному значению или совпадают в минимуме, т.е. выполняется условие одновременной минимизации их рангов или суммы их рангов, тогда можно признать, что эта модель обеспечивает наиболее точное предсказание определяемых элементов при использовании исследуемой аналитической процедуры (методики анализа)

$$\begin{cases} w_4(\Delta R^{train}) \rightarrow \min \\ w_4(\Delta R^{test}) \rightarrow \min \end{cases}; \vee \Delta R^{train} + \Delta R^{test} \rightarrow \min \quad (2.12)$$

Это условие должно выполняться для всех определяемых элементов одновременно. При оценке качества градуировочной модели надежнее применять процедуру "testing prediction" (предсказание испытанием), т.к. она наиболее точно описывает реальный аналитический процесс для новых образцов [236]. Объединение размахов относительной систематической погрешности обучающей и тестовой выборки снижает влияние различного числа наблюдений, а РОСП для набора градуировочных образцов показывает, насколько градуировочная процедура (модель) может учесть неидентичность составов СО.

В классической статистике указывается на недостатки размаха как оценки рассеяния: 1) высокая чувствительность к наличию случайных отклонений; 2) невозможность сопоставлять значения размахов совокупностей, содержащих различное число наблюдений [1, 59, 66]. В случае использования размаха для сравнения градуировочных моделей, мы ориентируемся на природу рассматриваемого и оцениваемого признака, т.е. на свойства систематической погрешности (СП) результата анализа. Величина СП связана со значением массовой доли определяемого элемента. Преобразование размаха (нормирование СП на аттестованное значение элемента для каждого СО) позволяет снизить чувствительность этой оценки рассеяния. С другой стороны, современные спектрометры при использовании представительных аналитических навесок и отлаженных методических приёмов обеспечивают высокую воспроизводимость измерения аналитического сигнала и расчёта АП, поэтому рассеяние откликов СО вокруг расчётной градуировочной зависимости отражает, в первую очередь, вариации взаимного влияния элементов на измеряемый сигнал.

### **Алгоритм хемометрического выбора ОГЗ**

Процедура выбора ОГЗ выполняется по результатам ОСП всех вариантов градуирования, а в случае многомерной градуировки, помогает установить существование связей между аналитом и элементами, оказывающими матричные и спектральные влияния. Варьирование структуры многомерной градуировочной зависимости и типа модели градуирования на одном и том же наборе СО образует  $Q$  множество методов градуирования для одного аналита. Каждая градуировочная зависимость характеризуется своими оценками РОСП для обучающей и тестовой выборок, и могут претерпевать изменения при реализации определённой методики на разном спектральном оборудовании. Алгоритм выбора ОГЗ для одного аналита представляет последовательность следующих действий:

1. составление  $Q$ -множества методов градуирования для конкретного аналита;
2. вычисление ОСП для всех образцов в обучающей и тестовой выборках для каждой градуировки из  $Q$ -множества;
3. вычисление оценок РОСП для каждого метода градуирования с последующим их ранжированием в обучающей и тестовой выборках;
4. суммирование рангов обучающей и тестовой выборок для каждого метода градуирования;
5. нахождение минимального суммарного ранга, т.е. определение оптимальной градуировочной зависимости.

Описанный алгоритм поиска ОГЗ повторяется для всех элементов, определяемых по методике.

### 2.3. Выводы

Дано обоснование необходимости нечёткого моделирования при выборе:

- оптимального аналитического параметра каждой линии определяемого элемента или включаемого в градуировочную модель;
- поиска типа устойчивой градуировочной зависимости, наиболее полно учитывающей матричные эффекты (неспектральные помехи) и наложения линий мешающих элементов (спектральные помехи) в дуговом спектре.

Для аналитических процессов, имеющих место в методиках АЭА, на основе теории информации, нечёткой логики и многомерного статистического анализа построены модели, которые являются полными и устойчивыми:

- упрощённая информационная модель аналитического сигнала спектральной линии с учётом её спектрального окружения и аппаратных особенностей спектральной установки (2.2)-(2.5);
- модель хемометрического выбора оптимального аналитического параметра (рис. 2.5);
- модель хемометрического выбора оптимальной градуировочной зависимости (рис. 2.7).

Сформулированы правила формирования структуры  $n$ -мерных ГЗ, согласно которым достигается минимизация погрешностей результатов анализа благодаря использованию для каждого аналита аналитических параметров линий макроэлементов, линий-аналогов мешающих элементов и групп линий аналита (одновременно атомные и ионные спектральные линии).

Предложенные информационные модели, правила, критерии сравнения и технологическая схема функционирования этих моделей положены в основу разработанного интегрированного программного продукта АРДЭС [94, 105, 133], для разработки и усовершенствования методик АЭА ДР. Этот программный продукт ориентирован на обработку спектральной информации, получаемой при регистрации дуговых атомно-эмиссионных спектров многоканальными детекторами. Архитектура и программные особенности ИПП АРДЭС рассматриваются в следующей главе.

### Глава 3. Интегрированный программный продукт для автоматической расшифровки дуговых эмиссионных спектров

Теоретические разработки, не подкреплённые практикой анализа, трудны в подтверждении обоснованности и правильности. Поэтому на основе вербальной модели (рис. 2.1) был создан интегрированный программный продукт "Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров" (ИПП АРДЭС) [94, 105]. Этот программный продукт разработан в объектно-ориентированной среде Delphi6, как набор приложений для решения классификационных и вычислительных задач, которые возникают в практике аналитика. В связи с тем, что в программах регистрации атомно-эмиссионных спектров, которыми оснащены аналитические приборы разных производителей, достаточно надёжно выполняются поиск и идентификация аналитических линий, расчёт возможных вариантов аналитических параметров, составление таблиц из измеренных спектров, в ИПП АРДЭС эти проблемы не затрагивались.

Программа составлена из нескольких модулей и реляционных баз данных (рис. 3.1). Каждый прямоугольник обозначает действие; стрелки, входящие в него слева, показывают необходимые данные для выполнения действия; стрелки, входящие сверху, – правила, по которым выполняется действие; входящие снизу стрелки – ресурсы, которые должны использоваться для выполнения работы; выходящая справа стрелка – результат работы.

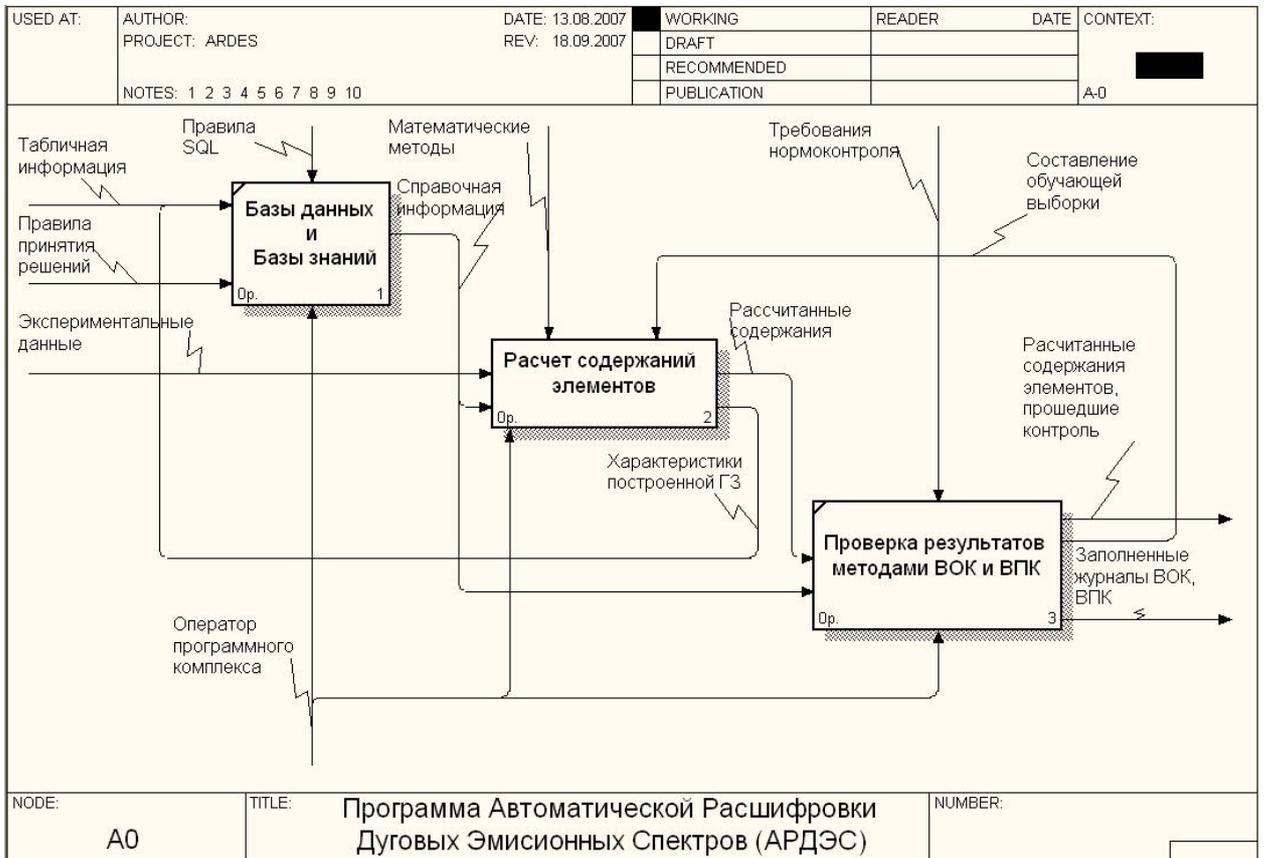


Рис. 3.1. Основные модули ИПП АРДЭС.

Каждый модуль является автономно работающим приложением, со своими средствами приёма-передачи информации. Связь отдельных модулей друг с другом обеспечивается при помощи СОМ-технологии и файлового хранения данных. Все компоненты ИПП обмениваются между собой информацией (исходной – из баз данных) и дополняются фактами и промежуточными результатами, получаемыми в процессе работы вычислительных модулей. Библиотека функций содержит алгоритмы:

- построения иерархического списка длин волн аналитических линий;
- вариантов расчёта  $n$ -мерных типов градуировок,
- хемометрических способов выбора ОАП и ОГЗ.

Базы данных включают экспериментальные факты:

- таблицу длин волн элементов;
- таблицу содержаний элементов в стандартных образцах и контрольных пробах;
- метрологические требования к качеству результатов анализа.

Проектирование ИПП АРДЭС осуществлялось на основе IDEF0 модели по способу "as is" ("как есть"). В этой главе при описании алгоритмов использованы формулы с обозначениями согласно [73, 98, 103].

### 3.1. Схема работы ИПП АРДЭС

ИПП АРДЭС создан для обработки атомно-эмиссионных спектров, зарегистрированных с помощью МАЭС и программы АТОМ, с целью разработки и выполнения многоэлементных методик анализа, в том числе без применения модификаторов и внутренних стандартов. Программа работает в режимах: разработка шаблона методики анализа; автоматическое выполнение анализа с помощью шаблона методики; полувтоматическое выполнение анализа.

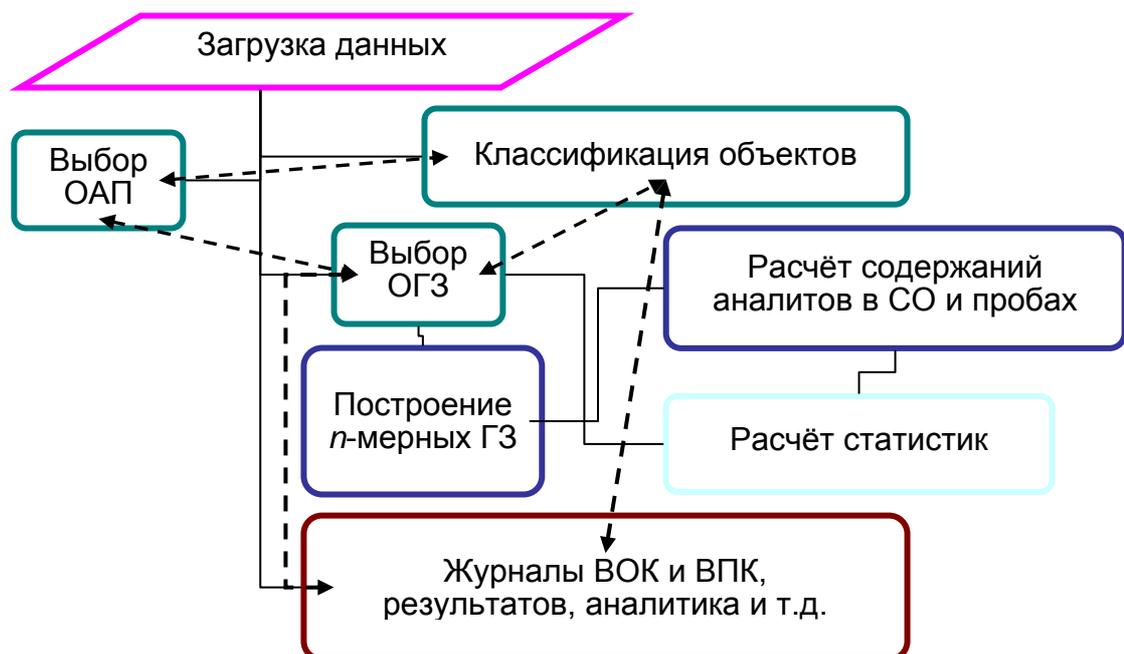


Рис. 3.2. Этапы разработки методики и её выполнения в ИПП АРДЭС.

На рисунке 3.2 показаны этапы, на основании которых разрабатываются шаблоны методик. При разработке автоматизированных методик АЭА, после загрузки исходной аналитической информации в ИПП АРДЭС, решаются классификационные задачи:

- нахождение оптимальных аналитических параметров для линий аналитов;
- выбор оптимальных градуировочных зависимостей;
- определение диапазонов определяемых содержаний и объектов, анализируемых с помощью этой методики.

Необходимо отметить, что выбор ОГЗ невозможен без выявления количества главных компонент, построения  $n$ -мерных градуировок и вычисления их статистических характеристик. Связи между классификационными и вычислительными задачами, классификацией и проверкой свойств обозначены линиями из точек. Все полученные оптимальные условия заносятся в шаблон методики. До тех пор пока методика не аттестована, контроль качества аналитических результатов проводится с использованием нормативов ОСТ МПР 41-08-212-04 [87], после аттестации методики её характеристики погрешности вносятся в шаблон. Таким образом, для каждой методики занесённой в базы данных и знаний, шаблон содержит информацию об оптимальном способе расчёта содержаний каждого аналита с указанием необходимой дополнительной информации о спектральных и неспектральных влияниях, образцах из обучающей выборки, а также каким метрологическим характеристикам должны удовлетворять получаемые результаты. Работа с шаблонами методик позволяет ускорить процесс анализа за счёт автоматического вычисления содержаний аналитов и сообщения о качестве выполненных расчётов. Все результаты заносятся в журналы. Возможно переключение автоматического режима на полуавтоматический при обнаружении результатов, не удовлетворяющих нормативам выполняемой методики, для выяснения причин несоответствия и их устранения.

### **3.2. Структуры баз данных ИПП АРДЭС**

На основе информации из справочников-таблиц аналитических линий, паспортов стандартных образцов и аттестованных смесей (АтС), нормативной документации заполнена база данных (БД) для ИПП АРДЭС. В связи с тем, что в справочных данных имеются повторяющиеся параметры, например, имена элементов периодической таблицы Менделеева, было проведено проектирование баз на основе способа "объект-связь" и функциональных зависимостей, чтобы не хранить повторяющуюся информацию в нескольких местах и оптимизировать время её извлечения из БД. Способ "объект-связь" основан на анализе бинарных связей между объектами и отношений между ними. Выбор способа "объект-связь" был обусловлен наличием ПО ERWin, которое позволяет на основе описанной в нём модели создать скрипт на языке SQL для структуры БД. В ИПП АРДЭС реализовано несколько бинарных связей:

- 1:1 (каждый экземпляр одного объекта связан не более чем с одним экземпляром другого);
- 1:N (каждый экземпляр одного объекта связан с несколькими экземплярами другого, но каждый экземпляр второго объекта связан не более чем с одним экземпляром первого), где N – это число возможных вхождений объекта 2 в объект 1;
- M:N (каждый экземпляр первого объекта связан с несколькими экземплярами второго и наоборот), где N – это число возможных вхождений объекта 2 в объект 1.

При любой степени связи класс принадлежности каждого объекта может быть обязательным или необязательным. Класс принадлежности объекта является обязательным, если все экземпляры объекта участвуют в связи, и необязательным в противном случае. Возможные варианты классов принадлежности записываются в виде: Обязательный (О) – Обязательный (О), Обязательный (О) - Необязательный (Н), Необязательный (Н) – Обязательный(О) и Необязательный (Н) - Необязательный (Н). Отношения представляются в виде  $x\{y_1, y_2, \dots, y_n\}$ , где  $x$  – название отношения,  $y_i$  – кортеж, соответствующий схеме отношения.

В предметной области АЭА ДР были выполнены построения информационных моделей трёх БД – СО, АЛ и НКХА, включавшие следующие задачи:

1. создание логических моделей данных:

- определение объектов;
- определение зависимостей между объектами;
- задание первичных и альтернативных ключей;
- определение неключевых атрибутов объектов;

2. переход к физическому описанию моделей:

- назначение соответствий имя объекта – имя таблицы, атрибут объекта – атрибут таблицы;
- задание хранимых процедур и ограничений;

3. генерация данных.

В результате проектирования получились три БД, каждая из которых может использоваться автономно:

- БД Стандартных образцов (БД СО), содержащая аттестованные и рекомендованные содержания элементов в СО и АтС, необходима для формирования обучающей выборки, установления ОСП предсказанных содержаний в зашифрованных СО и АтС, оценки качества выполненного предсказания в обучающей и тестовой выборках.
- БД Аналитических линий (БД АЛ), содержащая информацию о наборе аналитических линий для каждого элемента, применяется при выборе линий-аналогов мешающих элементов для конкретных линий и содержаний анализа для улучшения качества результатов анализа.

– БД Нормативов количественного химического анализа (БД НКХА), содержащая нормативы для оценки качества полученных результатов, проверяет автоматически качество полученных результатов.

### 3.2.1. База данных стандартных образцов

БД СО содержит: тип стандартного образца, его название и характеристики (аттестованные содержания определяемых элементов с погрешностями их определения, рекомендованные и дополненные по данным нескольких лабораторий). В БД СО присутствуют следующие связи:

1. Тип СО – Наименование СО / класс принадлежности О – О;
2. Наименование СО – Имя элемента / класс принадлежности О – Н;
3. Характеристика элемента – Содержание / класс принадлежности О – Н

Для первой связи составлено два отношения Тип СО{имя типа} и Название СО{имя типа, имя СО}. Для второй – одно отношение Название СО{имя типа, имя СО} и Имя элемента{имя элемента}. Для третьей используется связующее отношение, состоящее из нескольких, Название СО{имя типа, имя СО}, Имя элемента{имя элемента} и Характеристика элемента в СО{имя элемента, аттестованное содержание в СО, погрешность определенного содержания}. После исключения дублирующих отношений и добавления неключевых атрибутов, получены отношения: Тип СО{имя типа}, Название СО{имя типа, имя СО}, Имя элемента{имя элемента}, Характеристика элемента в СО{имя типа, имя СО, имя элемента, аттестованное содержания, погрешность определенного содержания}. На основе полученных отношений были созданы таблицы, используемые в БД СО (табл. 3.1-3.4). В таблицах 3.1-3.4 index – уникальный идентификатор поля. Взаимосвязь построенных таблиц показана на рисунке 3.3.

Таблица 3.1. Тип СО

Index	Type
1	
2	
...	...
n	

Таблица 3.2. Название СО

Index	ID_Type	Name_CO
1		
2		
...	...	...
n		

Таблица 3.3. Элемент

Index	Element
1	
2	
...	...
n	

Таблица 3.4. Характеристика СО

Index	ID_Type	ID_Name	ID_Elem	Conc	Pogr
1					
2					
...		...	...	...	...
n					

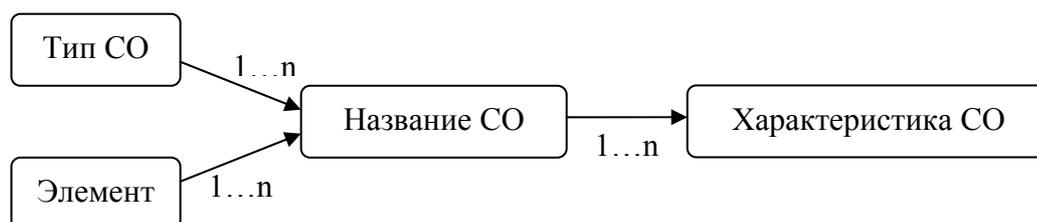


Рис. 3.3. Связь между таблицами БД СО.

### 3.2.2. База данных аналитических линий

БД АЛ содержит для каждого химического элемента набор его аналитических линий с их характеристиками (степень ионизации, энергия возбуждения, диапазон работы линии в той или иной методике, возможные спектральные влияния). Поэтому между данными базы определены следующие связи:

1. Элемент – Аналитическая линия элемента / класс принадлежности О – О;
2. Аналитическая линия элемента – Мешающая аналитическая линия / класс принадлежности О – Н.

Для первой связи составлены отношения Имя элемента {имя элемента} и Аналитическая линия элемента {длина волны, тип ионизации, энергия возбуждения, предел обнаружения, мешающая линия}. Для второй составлены отношения Аналитическая линия элемента {длина волны, тип ионизации, энергия возбуждения, предел обнаружения, мешающая линия} и Мешающая аналитическая линия {длина волны, тип ионизации, энергия возбуждения, пределы обнаружения, линия аналог}. При исключении дублирующих отношений и добавлении неключевых атрибутов, получены отношения Имя элемента {имя элемента} и Аналитическая линия элемента {длина волны, тип ионизации, энергия возбуждения, предел обнаружения в соответствии с оборудованием, мешающая линия}, на основе которых созданы таблицы БД АЛ (табл. 3.5, 3.6). Взаимосвязь объектов отражена на рисунке 3.4.

Таблица 3.5. Аналитическая линия элемента

Index	ID_Name	Wavelength	Type_IO	Energy	DL_Equipment	DL_VIZ	Str_elem
1							
2							
...	...	...	...	...	...	...	...
n							

Таблица 3.6. Мешающая аналитическая линия элемента

Index	ID_Elem	ID_Name	Wavelength	Type_IO	Energy	DL	Analog
1							
2							
...	...	...	...	...	...	...	...
n							

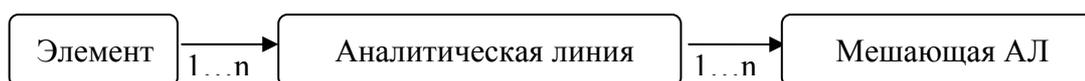


Рис. 3.4. Связь таблиц из БД АЛ.

### 3.2.3. База данных нормативов количественного химического анализа

В БД НКХА отражены такие характеристики определяемых элементов, как точность результатов измерения, возможные нормы погрешности измерения для разных интервалов содержаний. Поэтому данные составлены в связь Элемент – Характеристика элемента, где класс принадлежности О – О. В связи участвуют два отношения: Имя элемента {Element}; Характеристики элемента {Нижняя граница диапазона измерений, Верхняя граница

диапазона измерений, норматив внешнего оперативного контроля воспроизводимости, норматив внешнего оперативного контроля погрешности}. Полученные отношения положены в основу БД НКХА (табл. 3.7).

Таблица 3.7. Нормативная информация

Index	ID Elem	Min int	Max int	Norm Vospr	Out norm e	In norm e
1						
2						
...	...	...	...	...	...	...
n						

### 3.2.4. Система управления базами данных

Система управления базами данных (СУБД) в ИПП АРДЭС оперирует реляционными базами, которые реализованы на ядре InterBase 6.0. InterBase позволяет:

- использовать вложенные запросы для уменьшения числа обращений к БД;
- разграничить права доступа различных пользователей к таблицам и полям;
- обращаться к БД по сети, что облегчает работу по обновлению БД. Обновленная база сразу доступна всем пользователям.

Внесение изменений в базы данных реализовано следующими способами:

1. полная очистка БД и занесение данных из файла – данные в файле записаны согласно некоторому правилу, а исполняемый скрипт автоматически разносит их по полям БД;
2. добавление данных из файла к уже существующей БД;
3. изменение значений полей вручную.

На рисунках 3.5. и 3.6. представлены формы редактирования БД.

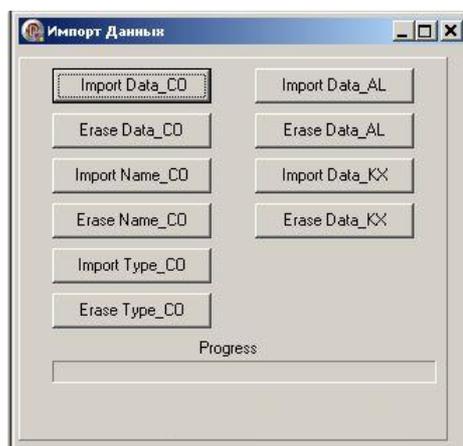


Рис. 3.5. Форма выбора импорта данных в различные таблицы БД.

	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Na	K	Ba	Sr
BCR-1	25.27; 0	0.0022; 0.01	0; 0	0.00959999; 0.00819999	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0	0.779
BM	7.22; 0	0; 0	0; 0	0.00011; 0.0163; 0	0; 0	0.00015; 2E-34	0.06; 0	3.49; 0	0.002
G-2	2.088; 0	0; 0	0; 0	0.00011; 0.5E-5; 0	0; 0	0; 0	5.46; 0	0.78; 0	0.000
GM	4.96; 0	0; 0	0; 0	0.00031; 8E-00025; 0	0; 0	0; 0	0.78; 0	0.000	0.000
JB-1	9.519; 0	0; 0	0; 0	0.00028; 5E-0003; 0.001031	0; 0	0; 0	0.79; 0	0; 0	0.000
KH-1	2.43; 0	0; 0	0; 0	0.0019; 0.0100019; 0.14; 0	0.0125; 0.0138	0; 0	0; 0	0; 0	0.004
KH-2	1.4; 0	0; 0	0; 0	0.0021; 0.0100008; 0.01; 0	0.00029; 0.14; 0	0.0006; 0.01219	0; 0	0.19; 0	0.000
MV-1	0.0681; 0	0; 0	0; 0	0.0021; 0.01; 0	0; 0	0.00035; 0.01	0; 0	0.19; 0	0.000
SDC-1	0.033; 0	0; 0	0; 0	0.0041; 0.01; 0	0; 0	0.00035; 0.01	0; 0	0.19; 0	0.000
TB	0.00129; 0	0; 0	40; 0	0.012; 0.00; 0	0; 0	0.0008; 0.01; 0	0; 0	0.000	0.000
W-2	0.157; 0	0; 0	6; 0	0; 0	0; 0	0.0022; 0.01; 0	0; 0	0.000	0.000
Г-1	0; 0	0; 0	0.3; 0	0; 0	0; 0	0; 0	0.0523; 0	0; 0	0.000
Г-2	0.1393; 0	0; 0	0.5; 0	0; 0	0; 0	0.00033; 4E-0	0; 0	0.000	0.011
ДИ-1	1.344; 0	0.0035; 0.012	0; 0	0; 0	0; 0	0.0029; 0.010464	0; 0	0.011	0.000
ДИ-2	0.0013; 0	7.8E-5; 3E-02	0; 0	0; 0	0; 0	4.5E-5; 7E-0174	0; 0	0.000	0.000
ДИ-3	0.0037; 0	0; 0	4; 0	0; 0	0; 0	0.0001; 0.00012	0; 0	0.000	0.000

Рис. 3.6. Форма отображения и редактирования данных БД СО.

### 3.3. База знаний ИПП АРДЭС

База знаний (БЗ) в ИПП АРДЭС – это система, позволяющая использовать знания экспертов-аналитиков без привлечения самих аналитиков. БЗ используется для выбора

наиболее подходящего шаблона решения для входного набора анализируемых данных, в отличие от систем искусственного интеллекта, направленных на поиск нетипичных решений. БЗ включает в себя следующие компоненты: знания, механизм получения решений и интерфейс. Знания, используемые в БЗ, делятся на:

- алгоритмические знания – алгоритмы, процедуры, вычисляющие функции, решающие точно определенные конкретные задачи. В данном случае такими знаниями являются жестко заданные алгоритмы хемометрического выбора ОАП и ОГЗ.
- неалгоритмические знания – набор объектов, каждый из которых имеет имя, определение, структуру и связан с другими понятиями. В ИПП АРДЭС такими знаниями являются шаблоны методик для определения содержаний элементов по набору образцов или шаблоны для выбора групп линий в зависимости от способа получения спектральной информации.

Программная реализация БЗ схожа с реализацией БД. Механизм принятия решений даёт возможность извлекать из БЗ ответы на вопросы и получать решения. Таким образом, использование БЗ позволяет для аналитика сузить круг задач, требующих принятия решения, т.е. уменьшить вероятность возможной ошибки. Например, при наличии набора исходных данных для анализа осуществляется определение всех шаблонов методик, по которым можно провести анализ с использованием именно этого набора данных. Интерфейс БЗ обеспечивает занесение и корректировку механизмов получения решений.

### 3.4. Представление данных, используемых ИПП АРДЭС

#### 3.4.1. Структура хранения данных в программе

Хранение разнотипной информации (строковые, целочисленные и дробные значения) для однозначной идентификации элемента массива с одновременной записью данных в двумерных массивах (матрицах) выполнено с помощью OLE-Variant массивов, т.к. использование OLE-технологии удобно при передаче данных в другие приложения. Структура используемых массивов приведена в таблице 3.8, а представление в ИПП АРДЭС показано на рисунке 3.7.

Таблица 3.8. Структура массивов хранения данных

Индекс Индекс	0	1	2	...	n	n+1	n+2	n+3
0		id_en	id_en	...	id_en	id_name	name	Count
1	id_en	Conc/AP	Conc/AP	...	Conc/AP	id_name	name	Count
2	id_en	Conc/AP	Conc/AP	...	Conc/AP	id_name	name	Count
...	...	...	...	...	...	...	...	...
m	id_en	Conc/AP	Conc/AP	...	Conc/AP	id_name	name	Count
M+1	id_elem	id_elem	id_elem	...	id_elem			
M+2	wavelength	wavelength	wavelength	...	wavelength			
M+3	name_elem	name_elem	name_elem	...	name_elem			

Примечание. n – число элементов; m – число стандартных образцов; id\_en – признак выключения строки/столбца таблицы первоначальных данных из расчетов; id\_name – идентификатор образца в БД; name – наименование образца в БД; count – число параллельных измерений для данного образца; id\_elem – идентификатор элемента в БД; wavelength – длина волны элемента; name\_elem – наименование элемента в БД; Conc/AP – содержание/интенсивность данного элемента в образце. Идентификаторы элементов и образцов используются для сопоставления данных в программе с данными из БД.

Спектры выгорания	Контрольный опыт	Пороговое значение	System							
	Sr	481.1881	F	529.11	F	529.29	F	529.863	F	
F-60	1	0.0074	23.074	0.006	1.07	0.006	1.53	0.006	3.86	0.006
	2	0.0074	18.058	0.006	0.93	0.006	1.63	0.006	3.69	0.006
F-75	1	0.0093	18.34	0.0075	1.17	0.0075	1.54	0.0075	3.5	0.0075
	2	0.0093	21.43	0.0075	1.059	0.0075	1.65	0.0075	3.64	0.0075
F-100	1	0.012	20.87	0.01	1.6	0.01	1.95	0.01	4.16	0.01
	2	0.012	25.16	0.01	1.38	0.01	1.79	0.01	3.4	0.01
F-150	1	0.019	22.59	0.015	2.36	0.015	2.6	0.015	4.72	0.015
	2	0.019	21.73	0.015	2.028	0.015	2.39	0.015	4.41	0.015
CT-1A	1	0.027	16.38	0.02	3.49	0.02	5.5	0.02	8.092	0.02
	2	0.027	19.49	0.02	3.28	0.02	5.28	0.02	7.3	0.02
CT-2A	1	0.02	23.49	0.021	2.28	0.021	3.0063	0.021	6.56	0.021
	2	0.02	24.71	0.021	2.48	0.021	3.14	0.021	6.49	0.021
CG-2	1	0.037	17.51	0.03	3.43	0.03	4.97	0.03	6.068	0.03
	2	0.037	17.75	0.03	3.31	0.03	4.8	0.03	5.86	0.03

Обновление данных успешно завершено

Рис. 3.7. Представление импортированных данных в ИПП АРДЭС.

### 3.4.2. Загрузка исходной аналитической информации

При разработке алгоритма импорта данных в таблицу исходных данных ИПП АРДЭС (рис. 3.7) предполагалось, что он должен иметь максимальную скорость импорта, возможность сравнения импортируемых данных со значениями из баз данных и возможность загрузки первоначальной аналитической информации из нескольких xml-файлов (ПО АТОМ, ВМК-Оптоэлектроника) или xls-файлов (MS Excel) в один рабочий массив.

Снижение по затратам оперативной памяти достигнуто исключением информации, не требуемой для проведения расчётов в ИПП АРДЭС, такой как дата и время получения спектра; ФИО аналитика, проводящего съёмку и т.п. При импорте из xml-файлов извлекается информация о значениях аналитических параметров и аттестованном содержании СО или АтС.

Для изучения скорости загрузки было опробовано три алгоритма загрузки на спектрах из xml-файлов (табл. 3.9). Система импорта представляет собой итерационный цикл с неизвестным числом итераций (просмотр всей информации в файле и отбор только необходимой). С точки зрения алгоритмизации, количество циклов должно быть минимальным, т.к. каждая итерация занимает некоторое время. С аналитической точки зрения, при разных способах введения вещества в дуговой разряд регистрируется разное количество первоначальной информации. Для испытаний изучались спектры, полученные по способам полного испарения из канала графитового электрода и вдувания-просыпки. Первый алгоритм загрузки реализован в dBase, в нём одновременно считывались данные из загружаемого файла, и проходила сверка их со значениями в БД, при условии, что считываемые данные являются СО и данные о них присутствуют в БД. Считывание данных из файла и одновременная проверка через БД происходят медленно. Оказалось, что загрузка данных из файлов, содержащих около 800 спектров и до 90 аналитических линий элементов для просыпки или около 1200 спектров,

до 130 аналитических линий элементов для испарения, длится 5-10 минут. Временной анализ алгоритма показал, что самым времязатратным участком является обращение к БД СО и извлечение информации из неё.

Вторым вариантом был этот же алгоритм, только реализованный после перевода всех БД на технологию Interbase. Таким образом, помимо скорости работы и более эффективных способов выбора данных решались проблемы сетевого доступа к ним, задачи контроля целостности хранимых данных и резервного копирования. После смены ядра время выполнения алгоритма сократилось до 2-3 минут, результат более приемлемый, но не самый оптимальный. Повторный анализ алгоритма показал, что если сначала считать все данные из файла и только потом сравнивать их с БД, то можно уменьшить количество времязатратных обращений к БД на порядок.

Третий алгоритм представлял два последовательных цикла (считывание из файла и сравнение с БД) с одинаковым числом итераций. Его применение сократило время выполнения алгоритма до 10-50 секунд, в зависимости от мощности ПК.

Таблица 3.9. Временные характеристики алгоритмов импорта первоначальной аналитической информации в зависимости от способа введения вещества в ДР, количества загружаемых спектров и спектральных линий

Способ введения вещества в ДР	Количество спектров	Количество спектральных линий	Время выполнения алгоритма, мин		
			1 (БД на dBase)	2 (БД на InterBase)	3 (БД на InterBase)
Полное испарение из канала графитового электрода	100	50	3	~ 3	< 0,5
	600	100	7	> 3	~ 0,5
	1200	130	10	4	~ 1
Вдувание-просыпка	100	10	~3	~ 2	< 0,17
	400	70	5	~ 4	~ 0,5
	800	90	7	5	~ 1

Загрузка данных начинается с построения дерева xml-файла, где проверяется количество и правильность расположения его узлов, и затем проводится импорт данных. В случае отличия структуры дерева от принятой в ИПП АРДЭС, оператор комплекса получает предупреждение о невозможности импорта данных.

В связи с тем, что иногда в паспортах стандартных образцов указано более двух значащих цифр, при автоматизированной работе в xml-файле возможно округление аттестованных значений, и данные, хранящиеся в БД СО, будут отличаться от данных xml-файла. Поэтому было реализовано три подхода к импорту данных:

- значения содержаний берутся только из xml-файла;
- значения содержаний берутся из xml-файла, если они совпадают со значениями БД СО, при расхождении значений из БД СО;
- значения содержаний берутся только из БД СО.

В зависимости от количества определяемых элементов и объёма анализируемой партии изменяется число регистрируемых спектров. При большом количестве определяемых элементов в ПО АТОМ невозможно записать все данные в один файл, т.к. при работе с операционной системой Windows существуют ограничения на объём обрабатываемых файлов. Для объединения файлов с пробами из одной партии создан режим дополнения данных из xml-файла к уже импортированным данным. Для этого загружаются данные из первого файла, указывается второй файл для объединения. При объединении-загрузке второго файла происходит проверка на совместимость данных в нём с уже загруженными данными. В случае несоответствия количества и/или порядка следования аналитических линий выдается сообщение о невозможности объединения файлов. В объединяемом файле могут присутствовать образцы, уже имеющиеся в загруженных данных, в этом случае при импорте возможны варианты:

- повторяющиеся данные, полученные из второго файла, объединяются с теми, что уже загружены из первого файла;
- повторяющиеся данные, полученные из второго файла, заменяют предыдущие;
- повторяющиеся данные, полученные из второго файла, не заносятся в рабочие массивы.

При загрузке xml-файла происходит разделение данных на два массива: обучающего (СО, участвующие в градуировании) и прогнозируемого (СО из тестовой выборки, используемые для контроля качества результатов анализа, и анализируемых проб). Отнесение образца к обучающему массиву происходит по его имени, поскольку этот параметр является первичным ключом. Если стандартный образец в ПО АТОМ записан с именем, отсутствующим в БД СО, то он будет отнесен к прогнозируемому массиву. Стандартные образцы, по которым может проводиться переградуировка системы, содержат после имени символ "звёздочка" (\*) и автоматически выносятся в обучающий массив. Для автоматического контроля правильности результатов анализа используется система записи шифрованных СО и проб. В таком случае, обозначение шифрованного образца включает его имя и символ "слеш" (/). При загрузке данных проверяется имя этого образца, если он является СО или АтС и присутствует в БД СО, то в таблицу данных ИПП АРДЭС вносятся аттестованные значения. В любом случае присутствия либо отсутствия имени образца в БД СО, образец заносится в тестовый массив. За правильность введения имён образцов в xml-файлах отвечает оператор ПО АТОМ или аналитик, составляющий данные в xls-файлы. Удобство предложенной системы очевидно при автоматическом разделении исходных аналитических данных на обучающий и прогнозируемый массивы и составлении таблиц для *n*-мерного градуирования (проще выявлять пустые ячейки аттестованных содержаний).

### 3.4.3. Коррекция исходных данных

В ИПП АРДЭС предусмотрена ручная коррекция в таблице загруженных исходных данных и подготовительных таблицах для градуировки. Поправки в таблице загруженных исходных данных выполняются через выделение данных, требующих изменений, и введения необходимых исправлений. Форма редактирования данных представлена на рисунке 3.8. При обнаружении ошибок импорта аттестованных содержаний в СО обучающей и тестовой выборок возможно занесение данных из БД СО с помощью всплывающего меню.

Спектры выгорания	Контрольный опыт	Пороговое значение	System																
			Na	Si	298.7645	Fe	301.6182	Fe	528.3621	Fe	532.4178	Cr	475.6125	Ti	308.8037	Sr	481.1881	F	
F-60	1	106.22	0.37	656.02	43.9	128.77	0.58	4.14	0.58	17.62	0.58	41.55	0.0031	7.15	0.029	8.088	0.0074	23.074	0.006
	2	84.4	0.37	540.4	43.9	141.89	0.58	4.85	0.58	19.48	0.58	45.77	0.0031	4.55	0.029	9.8	0.0074	18.058	0.006
F-75	1	88.79	0.47	630.09	43.2	145.54	0.64	5.62	0.64	22.34	0.64	51.83	0.003	4.46	0.036	11.4	0.0093	18.34	0.007
	2	95.01	0.47	643.66	43.2	130.51	0.64	4.8	0.64	20	0.64	46.7	0.003	3.6	0.036	10.63	0.0093	21.43	0.007
F-100	1	88.87	0.62	736.59	42.2	136.82	0.75	5.6	0.75	21.018	0.75	49.4	0.0028	2.87	0.047	9.57	0.012	20.87	0.01
	2	102.41	0.62	764.36	42.2	82.63	0.75	3.97	0.75	15.2	0.75	34.96	0.0028	1.9	0.047	8.71	0.012	25.16	0.01
F-150	1	89.3	0.93	834.47	40	93.56	0.97	5.74	0.97	23.94	0.97	52.16	0.0025	1.96	0.07	11.043	0.019	22.59	0.01E
	2	85.58	0.93	835.42	40	98.9	0.97	5.89	0.97	24.67	0.97	54.2	0.0025	1.79	0.07	12.49	0.019	21.73	0.01E
СТ-1А	1	95.67	1.85	889.11	22.9	62.99	10.65	23.21	10.65	93.66	10.65	200.36	0.014	5.096	1.11	47.96	0.027	16.38	0.02
	2	111.69	1.85	915.51	22.9	57.32	10.65	21.84	10.65	88.72	10.65	191.54	0.014	4.52	1.11	44.76	0.027	19.49	0.02
СТ-2А	1	104.3	1.72	815.51	22.4	43.14	10.32	16.76	10.32	66.25	10.32	141.88	0.021	5.54	0.95	28.69	0.02	23.49	0.021
	2	110.42	1.72	828.3	22.4	49.52	10.32	18.85	10.32	75.12	10.32	160.96	0.021	5.72	0.95	32.33	0.02	24.71	0.021
СГ-2	1	63.5	1.86	1025.4	33.7	65.027	1.61	5.98	1.61	25.2	1.61	57.49	0.0014	1.14	0.14	10.19	0.037	17.51	0.03
	2	65.2	1.86	1001.3	33.7	69.81	1.61	6.47	1.61	27.42	1.61	62.078	0.0014	1.26	0.14	10.52	0.037	17.75	0.03
СГ-4	1	1007.7	0	59.12	0	5.25	0	20.97	0	43.69	0.003	1.4	0	9.13	0	24.63	0		
	2	5.9	0	67.92	0	5.75	0	23.52	0	47.94	0.003	1.9	0	12.17	0	19.055	0		
ГБПг-1	1	4.81	30.33	65.32	4.24	8.93	4.24	38.96	4.24	85.23	0.018	11.42	0.42	22.46	0.036	21.58	0.057		
	2	3.91	30.33	71.74	4.24	9.58	4.24	41.54	4.24	90.37	0.018	12.46	0.42	23.53	0.036	22.38	0.057		
F-650	1	4.36	34.1	69.74	4.13	11.97	4.13	49.58	4.13	102.33	0.0047	2.32	0.52	32.36	0.11	32.52	0.06E		
	2	3.41	34.1	75.99	4.13	11.63	4.13	48.037	4.13	99.97	0.0047	2.38	0.52	34.33	0.11	28.64	0.06E		
СГД-1А	1	118.5	21.67	46.058	8.16	19.72	8.16	79.82	8.16	160.67	0.0055	3.041	1.026	31.32	0.23	37.88	0.12		
	2	75.87	2.092	1076.4	21.67	51.59	8.16	21.65	8.16	87.85	8.16	175.69	0.0055	2.96	1.026	36.3	0.23	41.68	0.12
СГД-2	1	91.55	2.018	960.03	21.78	38.63	7.93	14.94	7.93	63.13	7.93	128.56	0.0058	2.36	1.032	31.73	0.22	46.95	0.13
	2	96.079	2.018	999.44	21.78	34.65	7.93	13.74	7.93	56.57	7.93	113.89	0.0058	2.24	1.032	26.71	0.22	41.7	0.13
СКД-1	1	114.85	2.65	901.38	28.23	47.19	3.88	5.76	3.88	23.89	3.88	46.49	0.0057	2.24	0.52	16.2	0.041	29.4	0.071
	2	107.33	2.65	891.13	28.23	44.035	3.88	5.13	3.88	21.36	3.88	45.36	0.0057	2.3	0.52	14.64	0.041	26.71	0.071
ССВ-1	1	101.25	3.35	975.76	27.02	28.91	3.79	3.94	3.79	15.013	3.79	31.47	0.0016	0.65	0.46	8.92	0.52	85.07	0.08E
	2	87.076	3.35	940.78	27.02	30.53	3.79	3.65	3.79	13.68	3.79	28.88	0.0016	0.77	0.46	9.87	0.52	48.38	0.08E
ССЛ-1	1	89.004	0.059	679.93	29.6	55.51	5.32	7.87	5.32	33.1	5.32	63.36	0.007	2	0.61	33.26	0.0039	27.42	0.11
	2	104.64	0.059	612.9	29.6	71.16	5.32	10.47	5.32	45.86	5.32	84.42	0.007	2.23	0.61	41.93	0.0039	23.93	0.11
СНС-2	1	30.53	7.38	1595.4	25.02	20.31	3.35	4.47	3.35	24.15	3.35	18.95	0.0011	0.83	0.52	12.23	0.2	179.64	0.2
	2	24.16	7.38	1786.2	25.02	27.59	3.35	5.74	3.35	28.67	3.35	47.48	0.0011	0.68	0.52	11.13	0.2	174.25	0.2
СГ-1А	1	77.69	4.05	1114.1	34.29	49.51	1.58	4.45	1.58	15.096	1.58	16.94	0.0012	1.41	0.043	2.54	0.002	22.23	0.3
	2	82.31	4.05	1759.5	34.29	107.06	1.58	7.59	1.58	23.73	1.58	21.72	0.0012	0.61	0.043	1.84	0.002	32.5	0.3
ОШБО+Кв_(1.1)*0313	1	146.04	0	967.19	0	56.17	0	1.15	0	5.12	0	8.023	0	4.92	0	1.17	0	45.062	0
	2	111.31	0	955.24	0	68.24	0	1.44	0	5.38	0	11.74	0	6.66	0	0.72	0	32.61	0
ГнА+Кв_(1.5)*0313	1	116.52	0	679.37	0	105.5	0	6.18	0	19.98	0	12.53	0	2.41	0	0.91	0	28.71	0
	2	113.45	0	609.5	0	117.34	0	6.83	0	22.21	0	16.36	0	3.059	0	0.91	0	24.84	0
ГнА+Кв_(1.3)*0313	1	110.5	0	576.61	0	122.88	0	8.74	0	28.66	0	14.12	0	3.036	0	1.22	0	24.65	0
	2	106.65	0	535.37	0	126.31	0	9.58	0	30.68	0	30.83	0	3.36	0	0.97	0	21.95	0
ГнА+Кв_(1.3)*0316	1	131.08	0	623.18	0	104.16	0	7.86	0	24.74	0	22.36	0	1.82	0	1.46	0	29.2	0
	2	124.4	0	518.93	0	111.38	0	8.33	0	26.43	0	30.44	0	1.78	0	1.073	0	26.13	0
СКР-1	1	109.19	0.11	534.63	27.64	134.1	5.5	23.4	5.5	105.61	5.5	192.5	0.018	7.61	0.94	106.6	0.005	16.033	0.04
	2	108.98	0.11	427.94	27.64	154.04	5.5	29.38	5.5	133.27	5.5	238.96	0.018	8.61	0.94	123.04	0.005	15.78	0.04
ССК-1	1	123.53	1.22	870.6	24.59	45.016	3.22	6.41	3.22	26.97	3.22	55.13	0.0084	2.74	0.38	19.6	0.031	37.6	0.05
	2	120.7	1.22	834.88	24.59	46.16	3.22	6.3	3.22	26.8	3.22	55.12	0.0084	2.39	0.38	16.61	0.031	37.17	0.05
обжиг	1	7.15	0	11.4	0	0.22	0	0.097	0	0.7	0	0.43	0	2.9	0	0.093	0	2.068	0
	2	7.67	0	11.25	0	0.26	0	0.0032	0	0.87	0	0.54	0	3.051	0	0.045	0	2.43	0
	3	14	0	13.51	0	0.18	0	0.013	0	1.23	0	0.6	0	4.89	0	0.014	0	2.49	0
	4	7.48	0	10.84	0	0.16	0	0	0	0.98	0	0.31	0	3.028	0	0	0	2.36	0

Рис. 3.8. Форма редактирования данных.

В этом же окне возможно определение спектров контрольного опыта – КО (Создать КО, Редактировать КО). Особенность реализации этой опции в ИПП АРДЭС заключается в том, что КО может быть учтён, как для всех химических элементов, так и для отдельно взятого (рис. 3.9), для всех образцов или какой-то группы образцов. В программе предоставляется возможность создания нескольких контрольных опытов для аттестованных смесей разного приготовления. В настоящее время такой опции нет ни в одной из программ обработки спектров, используемых для атомно-эмиссионного анализа. При решении оператора отказаться от созданного контрольного опыта, система восстанавливает первоначальные значения.

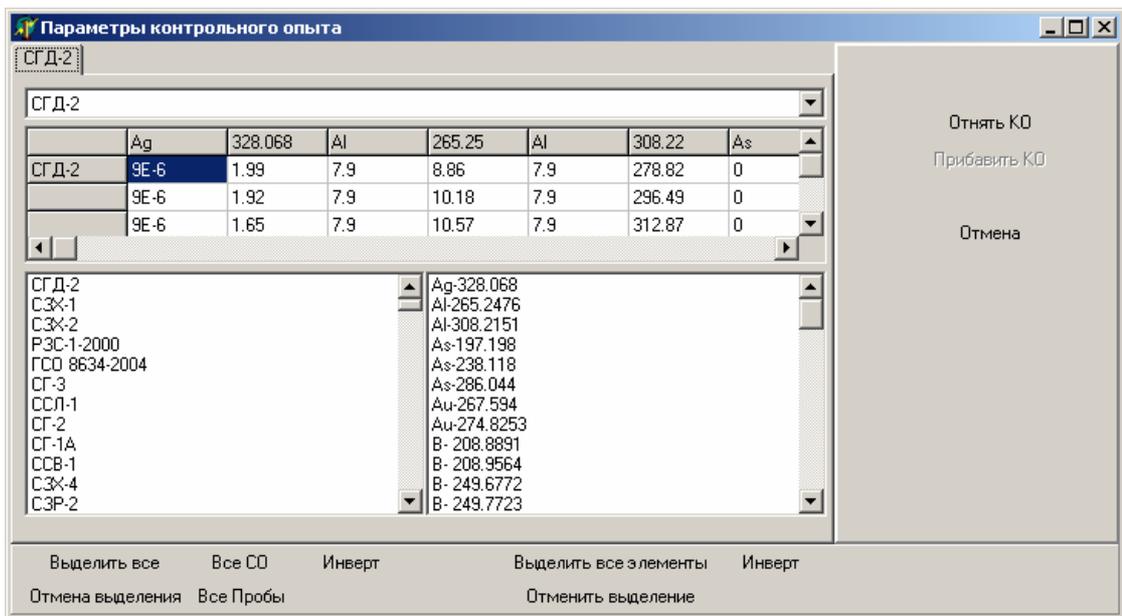


Рис. 3.9. Окно создания и редактирования КО

Для прямого АЭА ДР по способу полного испарения из канала графитового электрода с фракционной дистилляцией, в ИПП АРДЭС предусмотрен **вариант суммирования спектральной информации для конкретной аналитической линии**. При наличии спектров выгорания, оператор может указать элементы, для которых необходимо рассчитать суммарные аналитические параметры, и указать из какого количества параллельных измерений полных спектров необходимо использовать информацию. Алгоритм формирования суммарных аналитических параметров показан на рисунке 3.10. После создания столбца с аналитической линией по спектрам выгорания (дополнительным спектрам – терминология ПО АТОМ) существует возможность удаления уже использованных спектров выгорания из таблицы анализа.

В таблице можно указать **пороговые значения для каждой линии**, необходимые для снижения зашумлённости данных. Причём, пороговые значения используются для снижения шумов и спектральных влияния, как на пределе обнаружения линии, так и при эффектах реабсорбции линии.

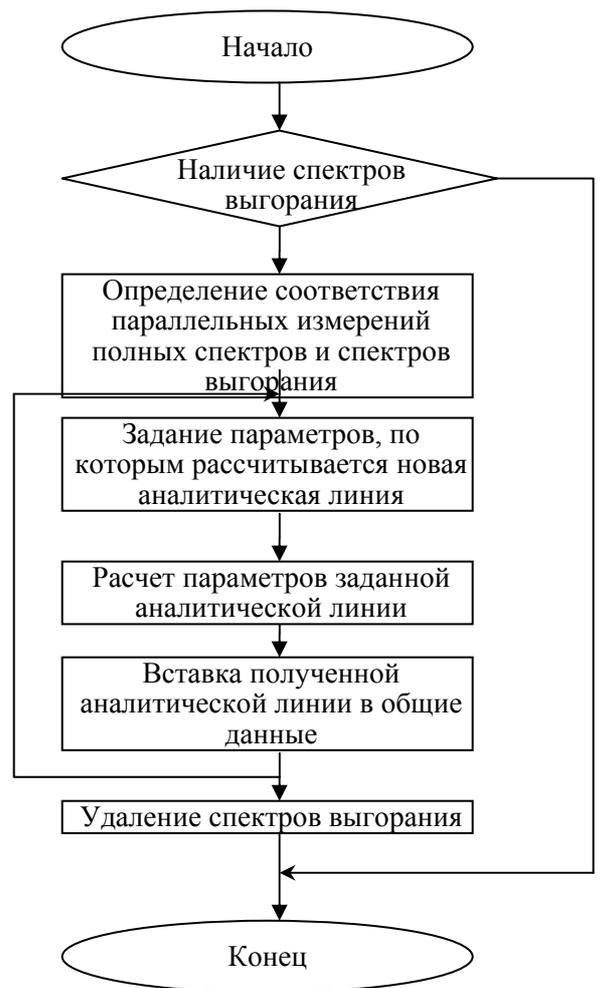


Рис. 3.10. Блок-схема алгоритма использования спектров выгорания.

Опция удобна при градуировании по группам линий определяемого элемента, в которой линии имеют пределы обнаружения отличные в десятки раз и с разным спектральным окружением. В окне (рис. 3.11) оператор отмечает аналитические линии и образцы, для которых задается пороговое значение. Если в указанных образцах и линиях значение меньше (больше) заданного порога, оно заменяется заданным.

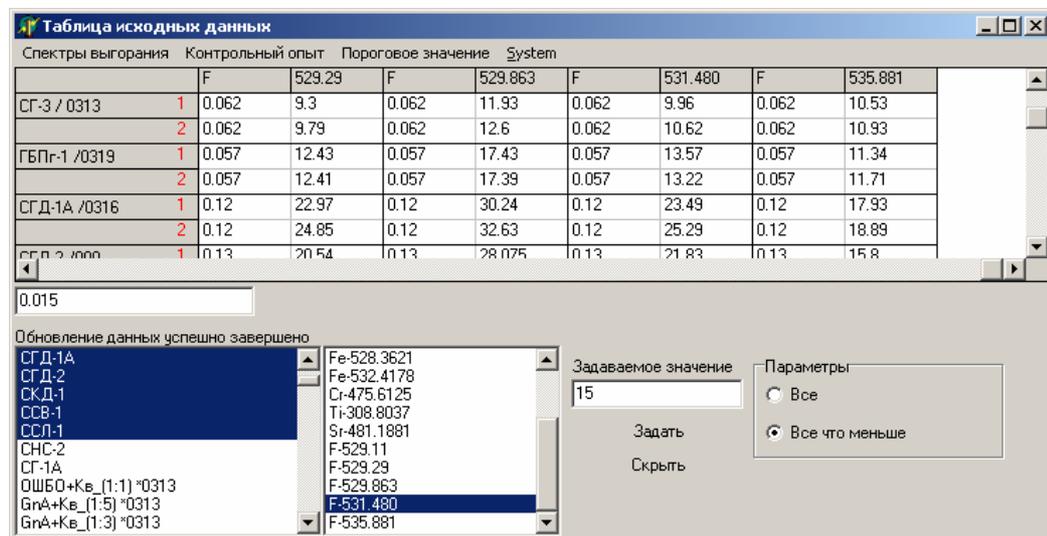


Рис. 3.11. Окно редактирования пороговых значений.

Следующий этап корректировки данных проводится в подготовительных таблицах для *n*-мерного градуирования. **Отбор линий или образцов, участвующих в градуировании**, и возможные корректировки в этих данных выполняются после разделения обучающего и тестового массивов на четыре таблицы (рис. 3.12).

Таблицы представляют по две матрицы содержаний и аналитических параметров. В левой части рисунка показаны таблицы значений аналитических параметров. На правильность вычисления аналитических параметров влияет приборный дрейф, спектральные и матричные влияния. Указанные факторы могут привести к отрицательным значениям АП, а при попытке взятия их логарифмов возникнет внутренняя ошибка. Решение проблемы возможно с помощью ручного внесения исправлений (рис. 3.8); введения пороговой значения для конкретной аналитической линии (рис. 3.11) и отключением столбцов и/или строк в диалоговом окне (рис. 3.12).

В ИПП АРДЭС проводится **автоматическое выключение строк (столбцов) с отрицательными или пустыми значениями** при градуировании. Например, если в таблице существует элемент с отрицательным значением аналитического параметра, то образец автоматически выключится. Если откорректировать значение АП (рис. 3.8) и оно станет удовлетворять условиям расчёта, т.е. будет не отрицательным, то образец будет доступен при градуировании. Включение и выключение столбцов и строк производит четыре дополнительных массива, которые содержат только данные, участвующие в градуировании.

Такое решение упрощает процедуру последующих расчётов, исключая лишние итерации проверки включенности ячейки массива.

Создание дополнительных массивов, а не исключение данных из первоначального массива обусловлено необходимостью возврата к первоначальным данным для возможности переобучения системы. Включение и отключение данных выполняется как в автоматическом, так и полуавтоматическом режиме. Причём отключение данных вручную имеет более высокий приоритет по сравнению с автоматическим режимом. Образец, выключенный вручную, останется таким, даже если он удовлетворяет критериям расчёта, что удобно при автоматической проверке, чтобы не включались данные с неотрицательными значениями АП и выключенные вручную, т.к. они не должны участвовать в построении ГЗ.

Кроме этого, формирование обучающего массива возможно с помощью переноса некоторых образцов из тестовой выборки в обучающую, и наоборот. В ИПП АРДЭС на всех этапах предусмотрена возможность отменять редактирование исходных данных.

The screenshot shows a software window titled "Исходные данные" (Initial Data) with a menu bar containing "Расчет", "?", and "System". Below the menu bar is a "Вкл/Выкл" (On/Off) section. The main area is divided into four tables:

- Матрица АП СО и АС** (Matrix of AP, SO, and AS): A table with 9 rows and 5 columns. The first row is highlighted in blue. The columns are labeled Ag-328.068, AI-265.2476, AI-308.2151, and As.
- Матрица Содержаний СО и АС** (Matrix of Contents of SO and AS): A table with 9 rows and 5 columns. The first row is highlighted in blue. The columns are labeled Ag-328.068, AI-265.2476, AI-308.2151, and As.
- Матрица АП Проб. Контрольных СО и АС** (Matrix of AP of Test Control SO and AS): A table with 19 rows and 5 columns. The first row is highlighted in blue. The columns are labeled Ag-328.068, AI-265.2476, AI-308.2151, and As.
- Матрица Содержаний Проб. Контрольных СО и АС** (Matrix of Contents of Test Control SO and AS): A table with 19 rows and 5 columns. The first row is highlighted in blue. The columns are labeled Ag-328.068, AI-265.2476, AI-308.2151, and As.

Рис. 3.12. Окно разделения обучающего и прогнозируемого массивов на четыре таблицы.

### 3.5. Алгоритмическое описание математических методов, используемых в ИПП АРДЭС

Задачи выбора оптимального аналитического параметра и оптимальной градуировочной зависимости решаются с помощью кластеризованного ранжирования, которое требует сортировки данных. При этом для расчётов ОАП требуется множество сортировок коротких массивов данных, а при ранжировании – сортировка небольшого количества длинных массивов.

Вычислительные задачи, такие как анализ главных компонент и  $n$ -мерное градуирование, требуют выполнения операций матричной алгебры: сложение, умножение, инвертирование и транспонирование матриц; нахождение определителя матрицы, определение нормы вектора.

Решение создать свои процедуры и функции для сортировки и работы с матрицами связано с тем, что использование программ-шаблонов, имеющих в свободном доступе, накладывает ограничение на формат данных и становится необходимым постоянный перевод форматов.

### 3.5.1. Алгоритмы сортировки

В ИПП АРДЭС используется сортировка методом Шелла [112, 115], блок-схема алгоритма которого представлена на рисунке 3.13. Идея алгоритма состоит в сравнении элементов последовательности, стоящих не только рядом, но и на расстоянии друг от друга. При сортировке методом Шелла сначала сравниваются и сортируются между собой элементы, отстоящие один от другого на

некотором расстоянии  $d$ .

После этого процедура повторяется для некоторых меньших значениях  $d$ , упорядочиванием элементов при  $d=1$  завершает её, т.е. сортировкой вставками [115].

Эффективность сортировки Шелла обеспечивается его скоростью выполнения.

Обычные методы сортировки, переставляя два элемента списка, уменьшают число инверсий в сортируемом списке максимум на 1, тогда как при сортировке методом Шелла это число может быть больше. Среднее время работы алгоритма зависит от длин промежутков  $d$ , на которых находятся сортируемые элементы исходного списка на каждом шаге алгоритма. В

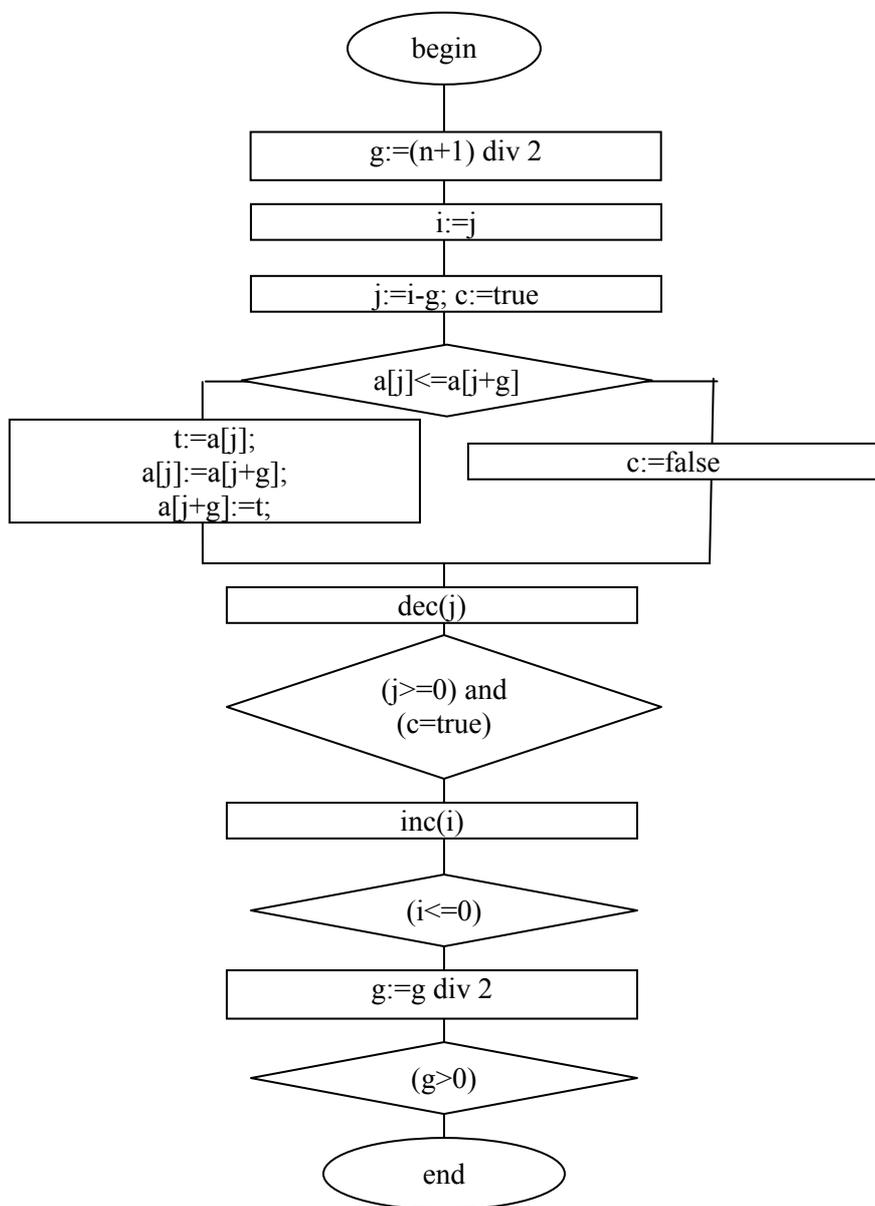


Рис. 3.13. Блок-схема алгоритма сортировки методом Шелла.

качестве значений  $d$  используются все значения  $d = 2^i \times 3^j \leq n$  в порядке уменьшения, где  $n$  – число элементов в списке  $i, j \in N$ , в этом случае наихудшее время выполнения сортировки оценивается как  $n(\log n)^2$ , в то время как при определении  $d$  по формуле  $d_1 = n/2; d_2 = d_1/2; \dots; d_n = 1$  (обычные способы сортировки) наихудшее время выполнения сортировки оценивается как  $n^2$ .

### 3.5.2. Алгоритмы работы с матрицами

Работа с матрицами реализована с помощью процедуры `overload`. Директива `overload` предполагает наличие разных версий одинаково названной функции или процедуры с различными параметрами. При запросе `overload` процедуры интегрированной среды разработки, Delphi выбирает соответствующую версию, основанную сначала на числе параметров, затем на типах параметра. Например, при умножении матрицы с матрицей или матрицы с вектором удобно использовать одно и то же имя процедуры, но выполняемые операции и входные параметры, в данном случае, отличаются.

**Процедура сложения** складывает и вычитает две матрицы или два вектора. Сложение матриц возможно только в том случае когда их размерности совпадают  $A_{m \times n} + B_{m \times n} = C_{m \times n}$  и осуществляется по формуле  $C_{i,j} = A_{i,j} + B_{i,j}$ , где  $A$  и  $B$  суммируемые матрицы,  $C$  – сумма исходных матриц,  $i=1 \dots n$  – число строк,  $j=1 \dots m$  – число столбцов матрицы. Сложение векторов выполняется по формуле  $c_i = a_i + b_i$ , где  $a$  и  $b$  входные вектора,  $c$  – сумма исходных векторов.

**Процедура умножения** выполняет перемножение матриц или векторов с матрицами, векторами или числами. Элементы произведения матриц/векторов определяются как  $c_{i,j} = \sum_{s=1}^m a_{i,s} b_{s,j}$ , где  $m$  – количество столбцов матрицы  $A$ ,  $i$  – умножаемая строка матрицы  $A$ ,  $j$  – столбец-множитель матрицы  $B$ . В случае перемножения векторов  $i=j$ . Операция умножения матриц или векторов некоммутативная, и не допускает перемены мест сомножителей. Элементы произведения матрицы/вектора и числа определяются как  $b_{i,j} = \lambda \times a_{i,j}$ .

1. умножение двух матриц:  $A_{m \times n} \times B_{n \times k} = C_{m \times k}$ ,  $A$  и  $B$  матрицы множители,  $C$  – матрица произведение;
2. умножение матрицы и вектора:  $A_{m \times n} \times b_n = C_m$ , множитель матрица  $A$  и множитель вектор  $b$ ,  $c$  – вектор произведение;
3. умножение матрицы или вектора на число  $A_{m \times n} \times b = C_{m \times n}$ ;  $a_n \times b = c_n$ , множители матрица или вектор  $A$ ,  $C$  – матрица или вектор произведение;
4. умножение двух векторов  $a_m \times b_n = c$ , множители два вектора  $a$  и  $b$ ,  $c$  – число произведение

**Процедура транспонирования** матриц происходит согласно правилу  $A_{m \times n} = A_{m \times n}^T$ , каждому элементу матрицы  $A_{i,j}^T$  соответствует элемент матрицы  $A_{j,i}$ .

**Функция вычисления определителя матрицы** получает на вход матрицу  $A$ , на выходе – число  $b$ , которое является определителем матрицы. В ИПП АРДЭС использовано  $LUP$ -разложение матрицы [114]. Это разложение матрицы  $A: PA = LU$ , представляет первоначальную матрицу в виде произведения матрицы перестановок  $P$ , нижнетреугольной матрицы  $L$  с единичной главной диагональю (или нижнетрапецидальной, если  $m > n$ ) и верхнетреугольной матрицы  $U$  (или верхнетрапецидальной, если  $m < n$ ). Разложение построено на алгоритме Краута [116]: на каждом  $i$ -ом шаге сначала производится поиск ведущего элемента – максимального по модулю элемента среди элементов  $i$ -го столбца находящихся не выше  $i$ -ой строки – после чего строка с ведущим элементом меняется местами с  $i$ -ой строкой. Одновременно производится такой же обмен в матрице  $P$ . При этом если матрица невырождена, то ведущий элемент гарантированно будет отличен от нуля. После этого все элементы текущего  $i$ -го столбца находящиеся ниже  $i$ -ой строки делятся на ведущий. Далее из всех элементов  $a_{jk}$ , находящихся ниже  $i$ -ой строки и  $i$ -го столбца ( $j > i$  и  $k > i$ ), вычитается произведение  $a_{ji}a_{jk}$ . После этого счётчик  $i$  увеличивается на единицу, и процесс повторяется пока  $i < n$ , где  $n$  – размерность исходной матрицы. Общая сложность алгоритма оценивается как  $O(n^3)$ , т.к. в алгоритме используется три вложенных линейных цикла. Таким образом, матрица  $A$  замещается  $LU$ -разложением, при этом матрицы  $L$  и  $U$  замещают переданную матрицу, как это описано на схеме ниже, а таблица произведенных перестановок возвращается в массиве  $P$ .

$$A_{11} A_{12} A_{13} \Rightarrow U_{11} U_{12} U_{13}$$

$$A_{21} A_{22} A_{23} \Rightarrow L_{21} U_{22} U_{23}$$

$$A_{31} A_{32} A_{33} \Rightarrow L_{31} L_{32} U_{33}$$

$$A_{41} A_{42} A_{43} \Rightarrow L_{41} L_{42} L_{43}$$

Когда матрица  $A$  представлена в виде  $PA=LU$ , то определитель матрицы  $A$  легко вычислим, потому что  $\det L=1$ ,  $\det P=+1$  или  $-1$  (в зависимости от перестановки), а определитель матрицы  $U$  равен произведению её диагональных элементов.

**Процедура получения обратной матрицы**, которая должна удовлетворять условию  $A_{m \times n} \times A_{m \times n}^{-1} = A_{m \times n}^{-1} \times A_{m \times n} = 1$ , получает на вход исходную матрица  $A$ , на выходе – обратная матрица  $A_{m \times n}^{-1}$ . Каждый элемент матрицы  $A_{i,j}^{-1} = \text{Dop}_{i,j} / \det |A|$ , где  $\text{Dop}_{i,j}$  – алгебраическое дополнение матрицы  $A$ , из которой исключены  $i$ -строка и  $j$ -столбец;  $\det|A|$  – определитель матрицы  $A$ .

Решение систем уравнений методом Крамера реализуется при помощи двух процедур прямого и обратного прохода. Процедура прямого прохода получает на вход расширенную

матрицу  $A$  состоящую из коэффициентов при неизвестных решаемой системы уравнений и свободного столбца, на выходе получается приведенная к диагональной матрица  $B$ . Для каждой  $i$ -ой строки матрицы  $A$ , где  $1 \leq i \leq n$ ;  $1 \leq l \leq n-1$ ;  $n$  – число строк матрицы  $A$ ; вычисляется коэффициент  $k = A_{i,j} / A_{l,j}$ , затем из  $i$ -ой строки осуществляется  $k$  вычитаний  $l$ -ой строки,  $l$  – номер вычитаемой строки (на первом шаге  $l=1$ ).

Процедура обратного прохода получает на вход приведенную диагональную матрицу  $A$ , а на выходе – вектор  $b$  состоящий из корней системы уравнений. На первом шаге элемент  $b_i = A_{i,1}$ ,  $i=n$ , где  $n$  – число строк матрицы  $A$ . Затем элемент  $b_i$  определяется по формуле  $b_i = \sum_j^1 A_{i-1,m-j} b_j$ , где  $j$  – количество определенных элементов вектора  $b$ ,  $i$  – номер определяемого элемента вектора  $b$ ,  $m$  – число столбцов.

**Процедура вычисления нормы вектора** получает на вход вектор  $a$ , на выходе получается число  $b = \sqrt{\sum a_i}$ .

### 3.5.3. Алгоритмы построения градуировок

Выявление взаимосвязей внутри матриц данных необходимое при  $n$ -мерном градуировании, реализовано в ИПП АРДЭС с помощью алгоритма NIPALS [73]. Главные компоненты позволяют обосновать число используемых столбцов в матрицах содержаний и аналитических параметров.

#### Алгоритма NIPALS

Блок-схема алгоритма NIPALS (рис. 3.14) показывает последовательность действий при разложении градуировочной матрицы  $АП_k$  на матрицу счетов  $T$  и матрицу нагрузок  $P$ , т.е. вычисление главных компонент. Вычисление ГК – итерационный процесс с неизвестным заранее числом итераций, которое определяется уровнем остатков. После каждого прохода он сравнивается с заданной константой, в случае если уровень остатков меньше константы – то алгоритм считается завершенным. После выполнения каждой итерации уровень значимости сигналов в матрице  $АП_a$  уменьшается. Алгоритм состоит из следующих шагов (матрица  $АП_{n \times m}$ , где  $n$  – это число всех измерений, а  $m$  – количество АП;  $t_{n \times 1}$  – вектор счетов и  $p_{1 \times m}$  – вектор нагрузок).

Шаг 1. Вычисление вектора  $p^T : p_a^T = (t_a^T \times t_a)^{-1} \times t_a \times X_{a-1}$

Шаг 2. Нормирование вектора  $p$  для уменьшения вычислительных погрешностей

$$p_a = p_a (p_a^T \times p_a)^{-0.5}$$

Шаг 3. Уточняем приближение счетов  $t$  для данной ГК, путем проекции  $X$  на  $p$ :

$$t_a = X_{a-1} p_a (p_a^T \times p_a)^{-1}$$

Шаг 4. Проверка на сходимость алгоритма:  $\tau_a = t_a^T \times t_a$ , если  $\tau_{a-1} - \tau_a < const$ , то алгоритм для данной ГК – сошелся, в противном случае вычисляем матрицу  $X_{a-2} = X_{a-1} - t_a \times p_a^T$  и возвращаемся к шагу 1.

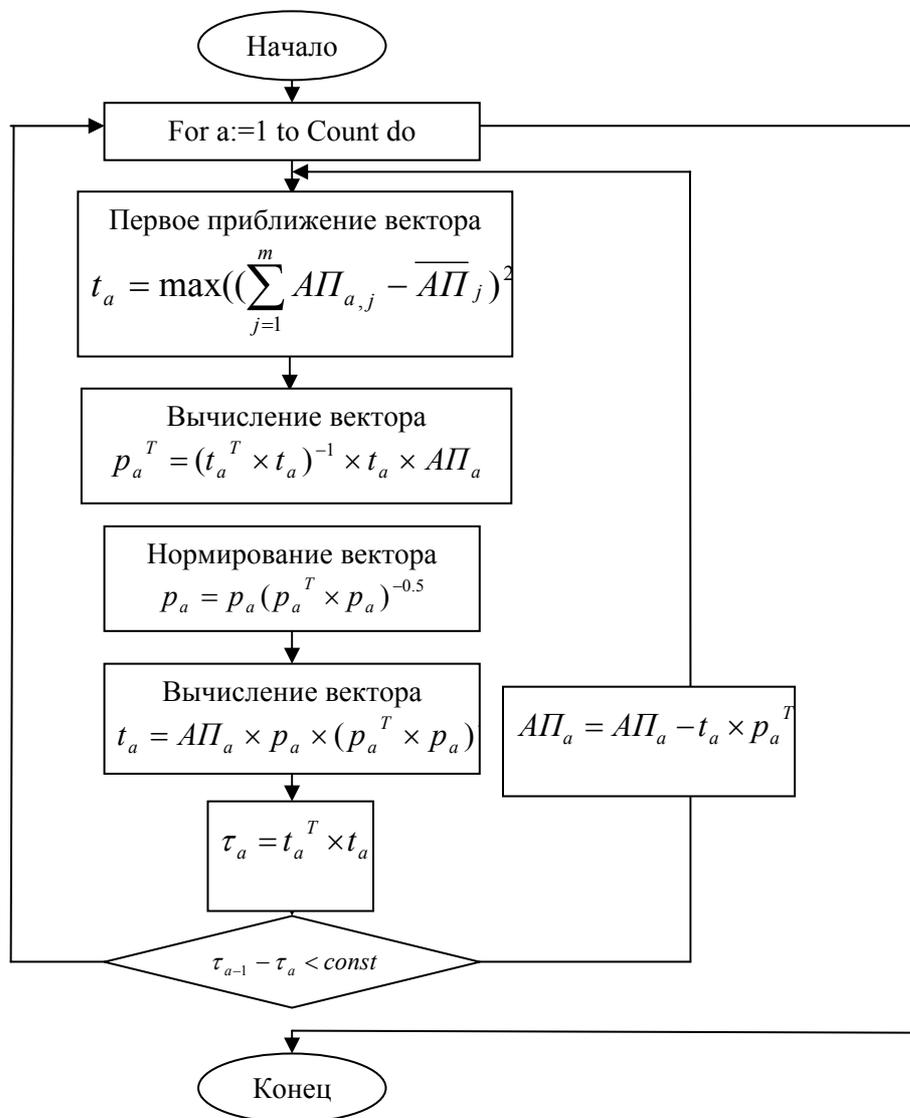


Рис. 3.14. Блок-схема алгоритма NIPALS.

Если построить график остатков уровня значимости от числа ГК (рис. 3.15), то можно определить, какое число ГК наилучшим образом описывает содержащуюся в матрице информацию. В приведённом примере из десяти рассматриваемых компонент, число главных компонент равно пяти, причём первые три вносят наибольший вклад в систему.

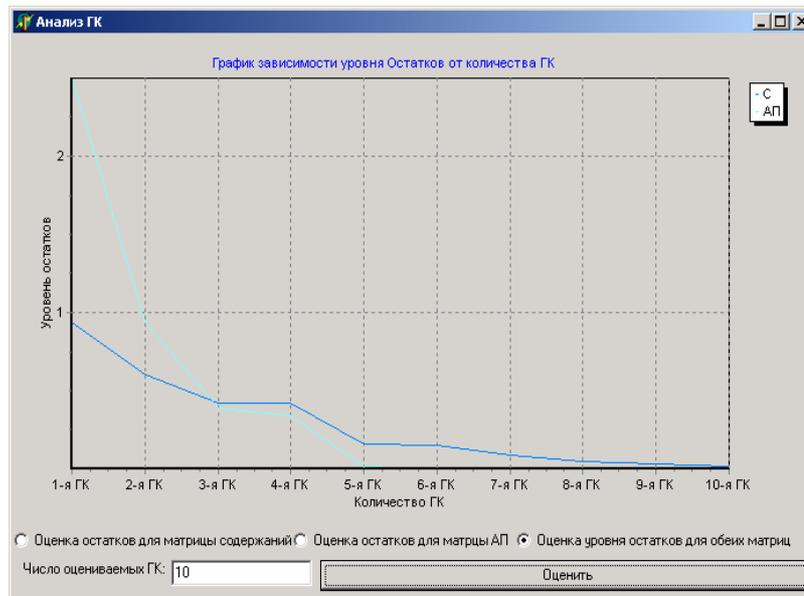


Рис. 3.15. График зависимости остатков от числа ГК.

### Множественная линейная регрессия

Блок-схема алгоритма построения МЛР показана на рисунке 3.16, в ней  $C_k$  – матрица содержаний,  $АП_k$  – матрица аналитических параметров,  $B$  – матрица регрессионных коэффициентов, а  $C_{расч\_к}$  и  $C_{расч\_т}$  – матрицы найденных содержаний в обучающем и тестовом массивах, соответственно. При реализации метода сначала определяется матрица регрессионных коэффициентов с использованием обучающего массива, а затем предсказываются неизвестные содержания в тестовом массиве, а известные – в обучающем массиве. Следующим этапом выполняется вычисление по градуировочным и зашифрованным СО и АтС показателей обучения и предсказания.

### Регрессия на главных компонентах

Согласно блок-схеме алгоритма РГК (рис. 3.17) матрица аналитических параметров массива с обучающими данными разлагается на матрицы счетов и нагрузок, которые затем используются для установления матрицы регрессионных коэффициентов, после чего последовательно находятся содержания в обучающем и тестовом массиве. Итогом работы алгоритма является вычисление показателей обучения и предсказания.

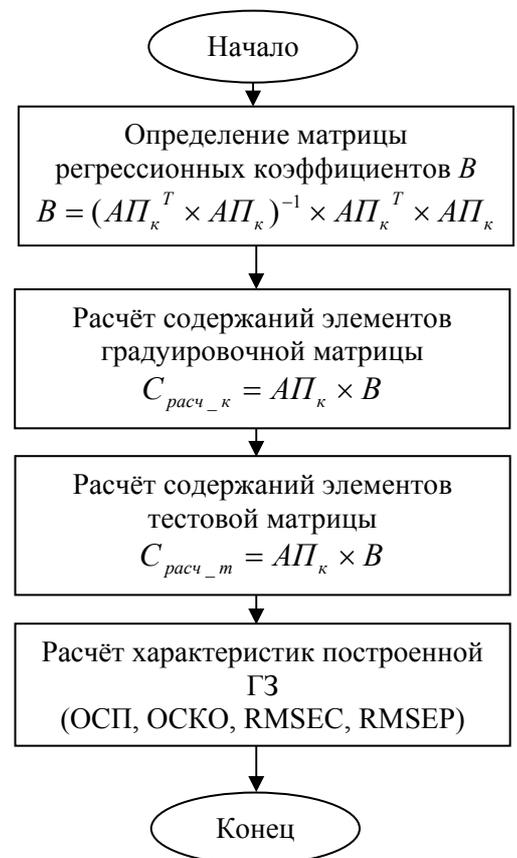


Рис. 3.16. Блок схема алгоритма МЛР.

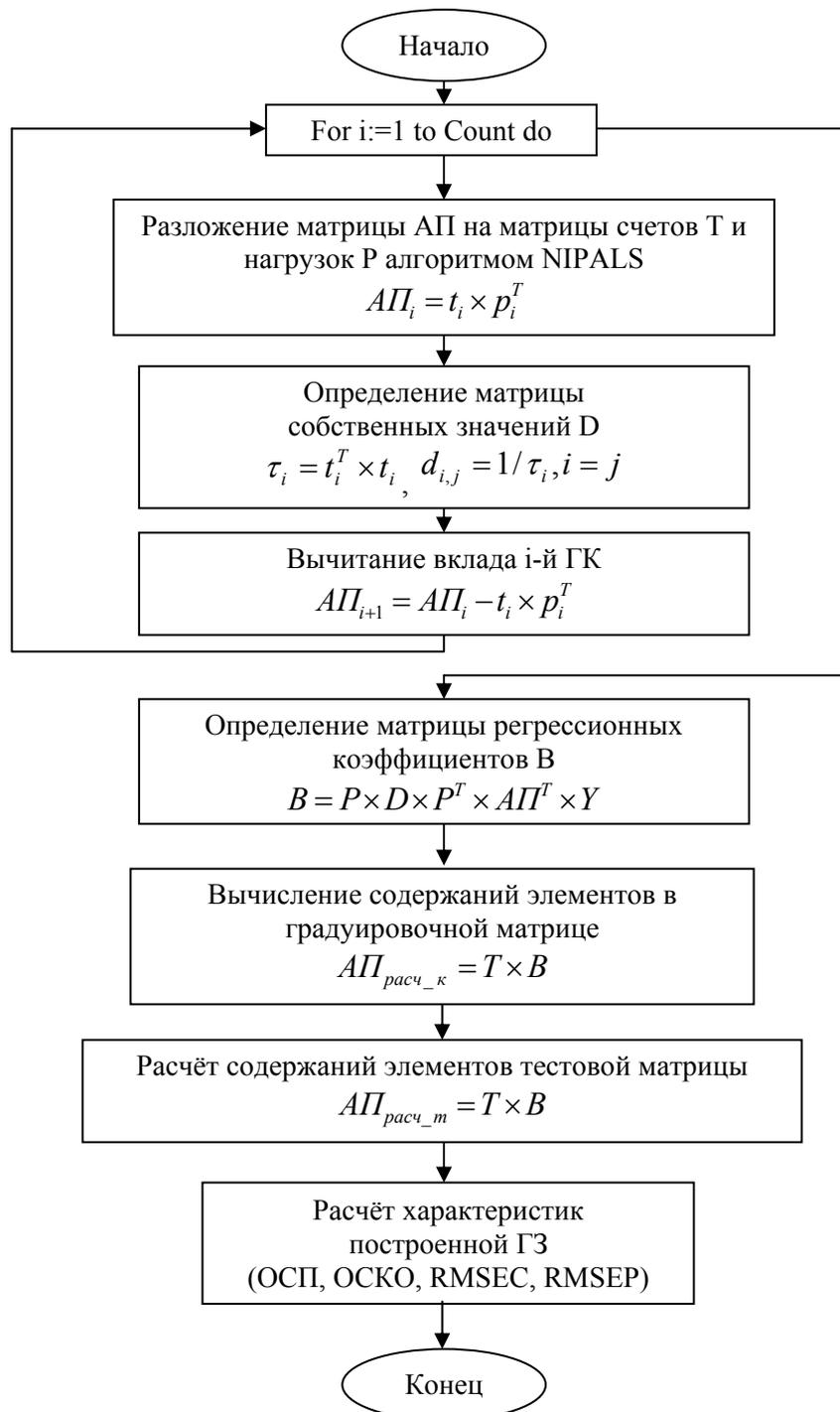


Рис. 3.17. Блок-схема алгоритма РГК.

### Регрессия проекцией на латентные структуры

На блок-схеме алгоритма РПЛС (рис. 3.18) показано как проводится параллельное разложение матриц аналитических параметров и содержаний в соответствии с алгоритмом NIPALS. После разложения матриц, как и в РГК, определяется матрица регрессионных коэффициентов для предсказания содержаний в обучающем и тестовом массивах, а также вычисление характеристик обучения и предсказания.

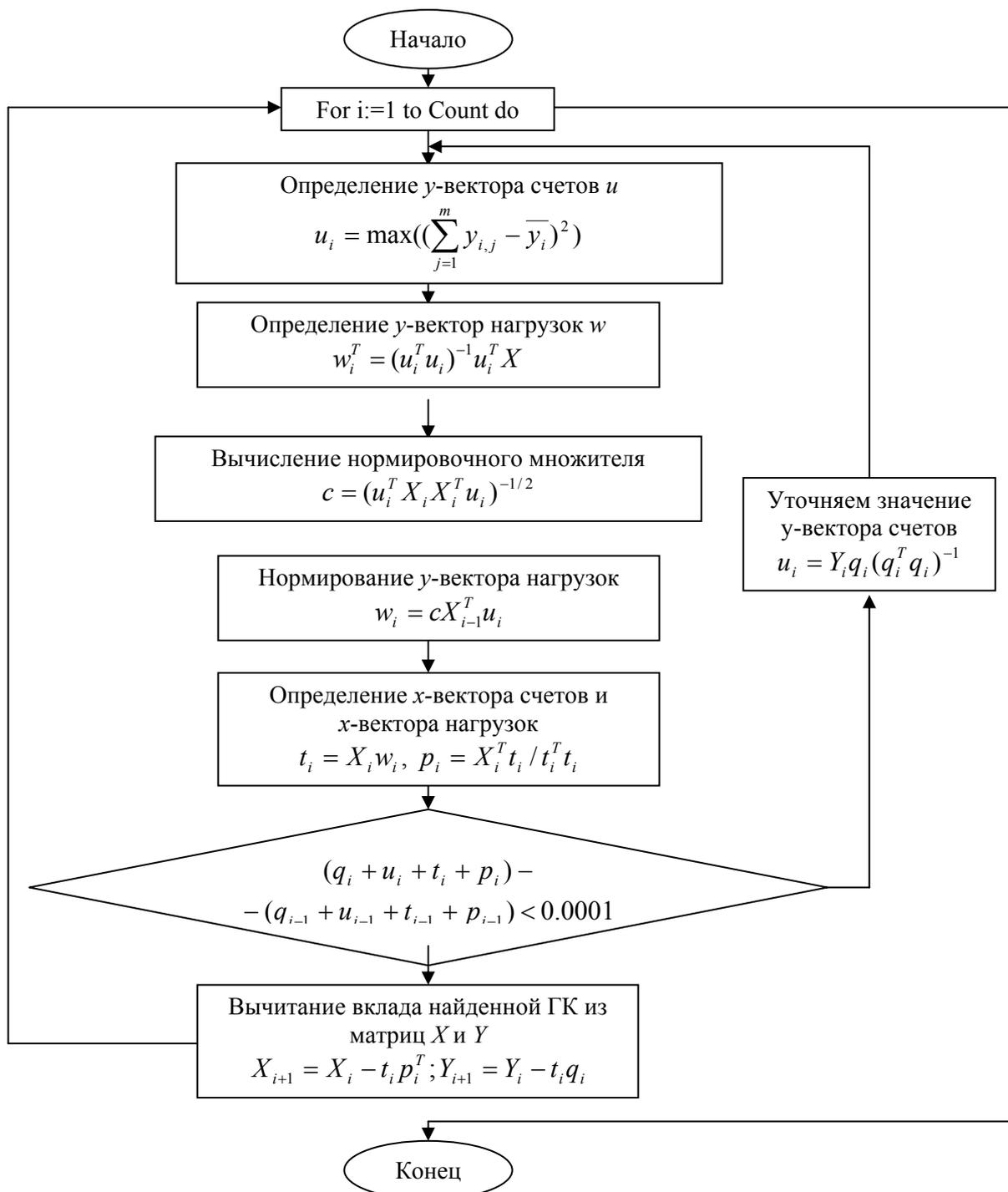


Рис. 3.18. Блок-схема алгоритма РПЛС.

### 3.5.4. Алгоритмы проверки качества полученных результатов

В ИПП АРДЭС встроены алгоритмы внутреннего оперативного контроля (проверка качества результатов анализа) по стандартным образцам и контрольным пробам, а также производится внутренний приёмочный контроль для партии проб. Если в БЗ не указана какая-то конкретная методика анализа, то нормативы устанавливаются в соответствии с ОСТ МПР 41-08-212-04 [87].

### Внутренний оперативный контроль повторяемости (воспроизводимости) и точности

Согласно [87] алгоритмы проведения внутреннего оперативного контроля (ВОК) повторяемости и точности отличаются только определением параметров  $K_k$ ,  $K$  и  $D_k$ ,  $D$ . Поэтому алгоритм совмещает обе процедуры проверки. Блок-схема алгоритма отражена на рисунке 3.19, в ней  $N$  определяет число проверяемых элементов.

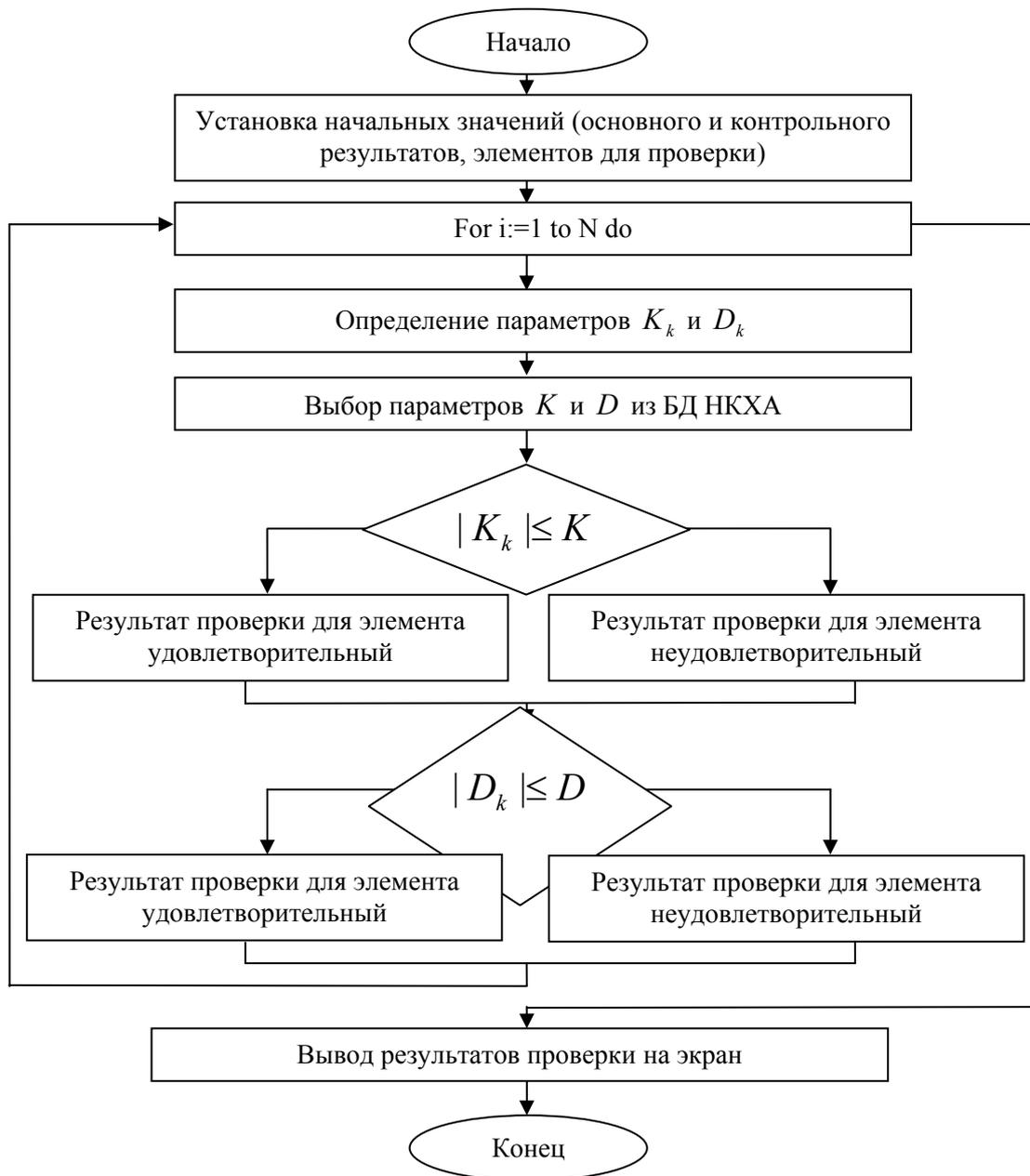


Рис. 3.19. Блок-схема алгоритма ВОК.

### Внутренний приёмочный контроль для партии проб

С помощью внутреннего приёмочного контроля (ВПК) проверяется наличие систематической погрешности и количество бракованных результатов. Блок-схема алгоритма ВПК представлена на рисунке 3.20.

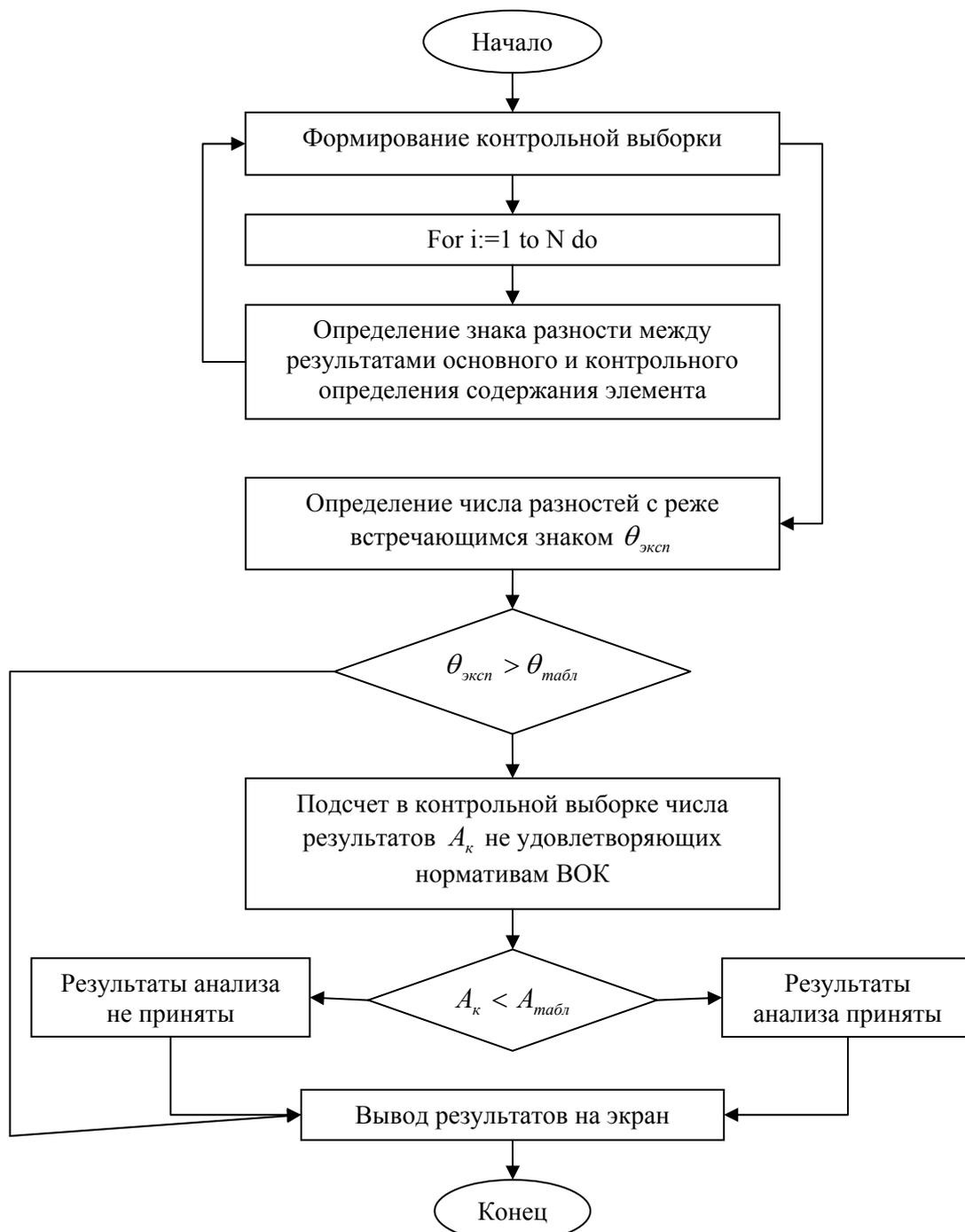


Рис. 3.20. Блок-схема алгоритма ВПК.

### 3.5.5. Алгоритмы хемометрического извлечения информации

Результаты выбора ОАП и ОГЗ (Гл. 2) необходимы при разработке новых и адаптации ранее разработанных методик АЭА к компьютеризированным спектрометрам [103, 133, 201, 202]. Чтобы исключить необходимость выбора каждый раз при выполнении одной и той же методики анализа, в ИПП АРДЭС предусмотрено создание шаблонов методик, в которых

хранится информация об ОАП каждой аналитической линии, используемой в методике, и ОГЗ для аналитов, определяемых этой методикой.

### Установление оптимального аналитического параметра спектральной линии

Реализация алгоритма выбора ОАП показана на рисунке 3.21. Для всего импортированного набора аналитических параметров определяется число аналитических линий относящихся к одному элементу. Затем для каждого АП из этого числа в каждом образце по параллельным измерениям вычисляются среднее значение, ОСКО и скошенность. Проводится ранжирование рассчитанных статистических характеристик в найденном наборе аналитических параметров. Повторяется определение набора аналитических линий другого элемента и так до конца. Результатом является таблица статистических характеристик и рангов с выделенными красным цветом оптимальными АП. Далее не являющиеся оптимальными линии элементов автоматически исключаются из анализируемого набора данных.

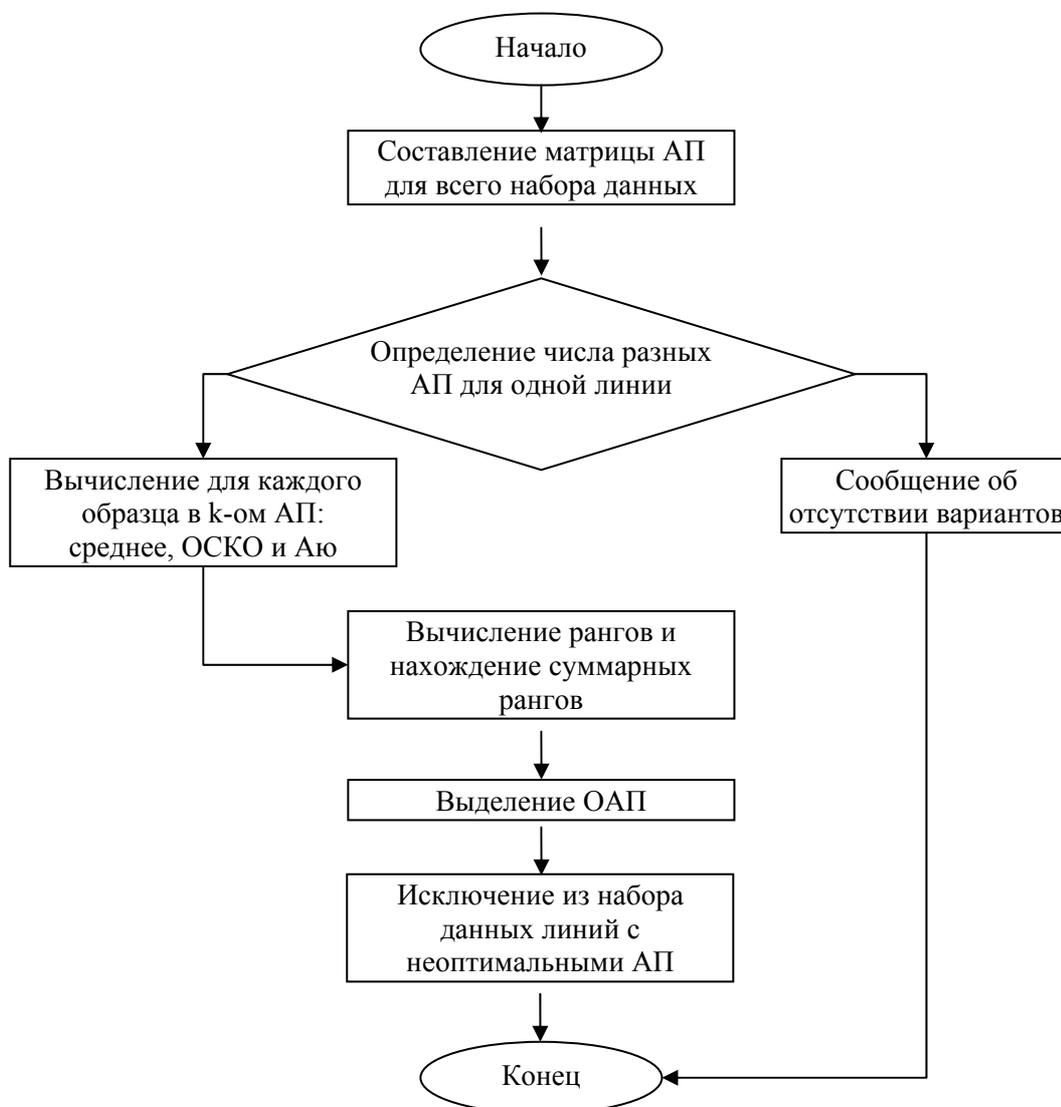


Рис. 3.21. Алгоритм установления оптимальных аналитических параметров.

### **Определение оптимальной градуировочной зависимости**

Выбор оптимальной градуировочной зависимости выполняется простым ранжированием размахов относительной систематической погрешности, которые получены для разных моделей градуирования и структур используемых в градуировке данных (формула 2.11). Для этого после сбора результатов всех процедур градуирования (РОСП, диапазоны измеряемых содержаний для обучающей и тестовой выборок) данные сортируются по возрастанию РОСП с присвоением мест. Выбор ОГЗ происходит для каждого анализатора из методики, для разных анализаторов одного набора данных типы ОГЗ могут отличаться.

### **3.6. Экспорт полученных результатов**

Все результаты вычислений ОАП, ОГЗ, рассчитанных содержаний анализаторов и т.д. экспортируются в MS Excel. Для сохранения данных в Excel создан OLE-сервер, который обладает методами и свойствами Excel-приложения. При сохранении информации, открывается существующий файл для записи или создается новый, создаются рабочие листы, имена которых формируются в соответствии с именем анализатора, методом расчёта и датой выполнения вычисления. В случае наличия листа с таким именем, возникает предупреждение о необходимости внести изменения. Сохраняемые данные формируются в OLE-Variant массив в порядке следования результатов в файле. Затем в адресном пространстве открытого файла, определяется область ячеек с размерами такими же, как и размерность OLE-Variant массива, и все значения массива переносятся в ячейки файла. После этого производится окончательное форматирование данных (выделение шрифтом, цветом, рамкой и т.п.) и выполняется сохранение файла с закрытием файла и OLE-сервера.

#### **3.6.1. Рабочий журнал аналитика**

Рабочий журнал аналитика (рис. 3.22 и 3.23) хранит данные расчёта содержаний анализаторов с информацией об образцах обучающей и тестовой выборок, типе и методе градуирования, статистические характеристики, дату проведения анализа и имя файла с исходными данными; результаты ВОК и ВПК качества. На рисунке 3.22 верхняя часть таблицы – это обучающая выборка, после пустой строки приведена тестовая. Красным отмечены элементы, не участвовавшие в построении градуировки. Результаты расчётов содержаний, для каждого элемента и всех образцов, входящих в градуировку, и различных статистических критериев (ОСКО, ОСП, RMSEC, RMSEP, диапазоны определяемых содержаний) показаны на рисунке 3.23.



The image contains two screenshots of Microsoft Excel spreadsheets. The top screenshot shows a summary table with columns A through N. The bottom screenshot shows a detailed table with columns A through AE.

Рис. 3.24. Листы из журналов ВОК и ВПК.

### 3.7. Выводы

Интегрированный программный продукт "Атоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров" (рис. 3.1, 3.25), ориентированный на обработку оцифрованных спектров, разработан в объектно-ориентированной среде Delphi6 как набор приложений для расчёта содержаний элементов в пробах и оценки качества результатов, с последующей выдачей заказчику электронных таблиц или твёрдой копии протокола результатов КХА.

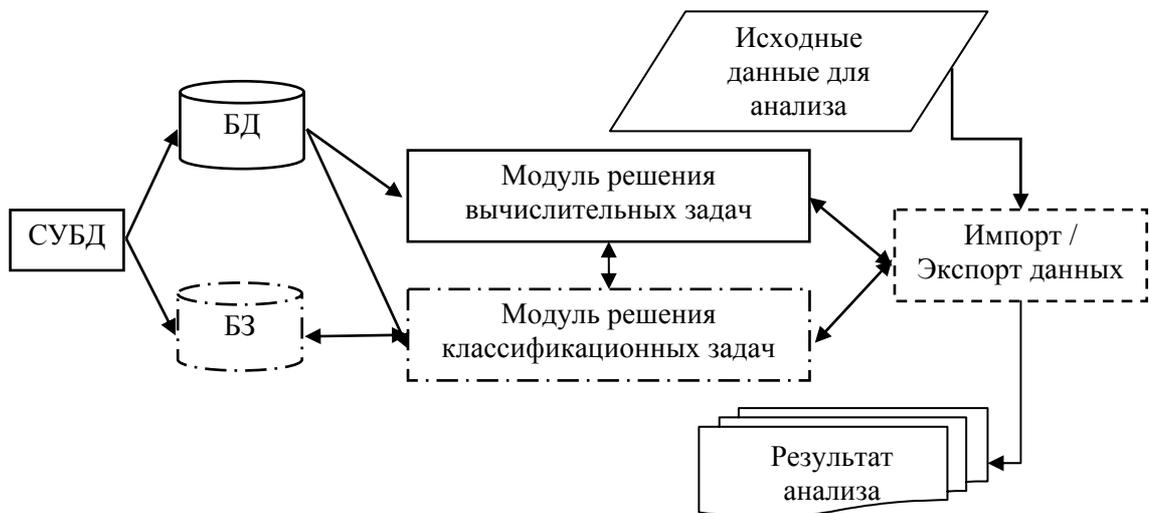


Рис. 3.25. Концептуальная модель ИПП АРДЭС

Исходными данными для работы ИПП АРДЭС являются табличные данные, получаемые из БД, набор правил из БЗ и экспериментальные данные. Управление этой информацией происходит согласно правилам языка SQL, математическим правилам и требованиям нормоконтроля. Выполнение работ производится оператором программного комплекса (рис. 3.25).

В ПО входят базы данных, база знаний и вычислительные модули. Показаны блок-схемы некоторых алгоритмов (рис. 3.10, 3.13, 3.14, 3.16-3.21) и результаты операций над данными (рис. 3.5.-3.9, 3.11, 3.15, 3.22-3.24) в среде ИПП АРДЭС.

Принципиальной особенностью ИПП АРДЭС является:

- использование информационных моделей для обоснованного выбора помехоустойчивых вариантов аналитических параметров каждой линии, а также типа и структуры  $n$ -мерных градуировочных зависимостей для каждого элемента;
- выявления скрытых факторов в структуре исследуемых данных и нахождение числа главных компонент;
- вычисление  $n$ -мерных градуировочных зависимостей с изменяемой структурой данных.

## **Глава 4. Автоматизированная обработка спектральной информации в методиках дугового атомно-эмиссионного анализа. Достигнутые показатели качества результатов: правильность, воспроизводимость, информативность**

Приборы для АЭА ДР выпускаются с устройствами, которые реализуют два способа введения вещества в электрический разряд: вдувание-просыпка и испарение из канала графитового электрода; а также с интегральным и сцинтилляционным вариантами регистрации получаемых спектров. Конфигурация приборов и используемого программного обеспечения подбирается в соответствии с аналитической задачей и требованиями к точности результатов анализа.

В настоящей главе описаны этапы автоматизации обработки спектральной информации для расширения диапазонов определяемых содержаний и улучшения точности результатов в следующих методиках дугового атомно-эмиссионного анализа:

- Определение валового содержания фтора в геолого-геохимических образцах по способу вдувания-просыпки;
- Многоэлементный анализ геохимических проб по способу вдувания-просыпки;
- Сцинтилляционное определение валовых содержаний золота, серебра, платины и палладия; и размеров их частиц в геолого-геохимических образцах;
- Атомно-эмиссионное определение золота и платины в концентратах НУВ;
- Атомно-эмиссионное определение бора и фосфора в продуктах производства кремния;
- Определение массовых долей примесей в трихлорсилане и кремний четырёххлористом.

Во всех методиках экспериментальная проверка разработанных информационных моделей была проведена на спектрах, полученных с использованием различных методических приёмов и спектрального оборудования, таких как: дуга постоянного и переменного тока, получаемая с помощью высокоточных спектроаналитических генераторов "Везувий" и "Шаровая молния"; введение проб в разряд способами вдувания-просыпки (устройство "Поток") и полного испарения вещества из канала графитового электрода (штатив ПС-164); дифракционные спектрографы ДФС-458С (ПО КОМЗ, Казань) и СТЭ-1 (ЛОМО, Ленинград), модернизированные многоканальными анализаторами эмиссионных спектров МАЭС с программным обеспечением АТОМ (ВМК-Оптоэлектроника, Новосибирск). Прилагаемое к приборам ПО АТОМ во всех случаях применялось для получения и регистрации спектров, вычисления аналитических параметров спектральных линий и построения одномерных градуировок. Созданный ИПП АРДЭС использован для работы с интегральными спектрами, полученными как по способу испарения из канала, так и по способу вдувания-просыпки.

Алгоритм разработки методик соответствовал описанной в гл. 3 схеме работы в ИПП АРДЭС: (1) выбор ОАП линий аналитов; (2) построение *n*-мерных градуировочных зависимостей и выбор ОГЗ; (3) определение содержаний аналитов в новых пробах неизвестного состава.

Контроль правильности результатов всех методик выполнялся по стандартным образцам из тестовых выборок, методом "введено-найдено", методом стандартных добавок, разбавлением нейтральной средой, с использованием независимых аналитических методик. Дополнительно для этапа обработки данных проведена оценка информативности разработанных методик (формула 1.7).

#### **4.1. Эмиссионное определение фтора по способу вдувания-просыпки**

##### **Описание методики**

Методика эмиссионного определения массовых долей фтора по полосе  $\text{CaF}^+$  [110] в спектрах проб горных пород, почв, речных, озёрных и терригенных осадков и руд, измельчённых до 75 мкм, является модификацией методик [11, 44, 96, 127, 128]. Анализ выполнен на спектральной установке, состоящей из устройства "Поток" для непрерывного введения проб в дуговой разряд со встроенным электродуговым генератором "Шаровая молния"; спектрографа ДФС-458С и анализатора МАЭС из 10 фотодиодных линеек с базовой экспозицией 100 мс. Рабочий спектральный диапазон 290÷546 нм; обратная дисперсия 0,8 нм/мм.

Влияние химического и минерального состава проб на результаты определения фтора минимизировали буферированием. Состав буфера (50 % графитового порошка *ч.д.а.*, 43 % СаО и 7 % NaCl) подобран таким образом, чтобы в плазме присутствующий в пробах фтор образовывал устойчивые к диссоциации молекулы, приводя к усилению полос  $\text{CaF}^+$ . Для получения спектров по 75 мг буфера и образца насыпали на разные транспортёрные ленты устройства "Поток" и синхронно вводили в плазму. Режимы получения и интегральной регистрации спектров (табл. 4.1) задавали в ПО АТОМ. В обучающую и тестовую выборки включены стандартные образцы и аттестованные смеси разных составов (табл. 4.2).

Таблица 4.1. Условия получения и регистрации интегральных спектров

Режим работы генератора "Шаровая молния" и устройства ПОТОК			Режим работы МАЭС, устанавливаемый в программе АТОМ				
Характеристики тока		Скорость подачи пробы в плазму, мг/с	Базовая экспозиция, мс	Число накоплений в цикле	Время обжига, с	Полная экспозиция, с	Количество спектров, шт.
Тип	Сила, А						
Переменный	18	4,4	100	150	8	15	1

Таблица 4.2. Стандартные образцы, включённые в обучающую и тестовую выборки

Образец		Выборка		Содержание, мас. %						
Тип	Название	Обучение	Тест	F	Si	Ca	Fe	Na	Ti	Cr
Горные породы	BM (СЭВ 2300-80)	–	+	0,0265	23,1	4,62	6,86	3,45	0,68	0,012
	DNC-1 (США)	–	+	0,0066	22,0	8,21	6,97	1,40	0,29	0,027
	STM-1 (США)	–	+	0,091	27,8	0,78	3,65	6,63	0,084	0,00043
	MBL-1 (МНР)	–	+	0,060	24,2	3,87	6,89	3,26	1,27	0,022
	MGT-1 (МНР)	–	+	0,11	33,8	0,82	1,71	2,69	0,18	0,018
	ГБПг-1 (ГСО 8871-2007)	–	+	0,0573	30,3	2,04	4,24	1,67	0,42	0,018
	ОШБО-1,2 (USZ 28-99)	+	+	1,25	33,5	0,28	0,36	3,89	н.д.	н.д.
	СГ-1А (ГСО 520-84П)	+	+	0,30	34,3	0,1	1,58	4,05	0,043	0,0012
	СГ-2 (СЭВ 812-85)	+	+	0,03	33,7	0,52	1,61	1,86	0,14	0,0014
	СГ-3 (СЭВ 3333-85)	+	+	0,062	34,9	0,23	3,15	3,15	0,16	0,0031
	СГД-1А (ГСО 521-84П)	+	+	0,12	21,7	7,83	8,16	2,09	1,0	0,0055
	СГД-2 (ГСО 8670-2005)	+	+	0,13	21,8	7,63	7,93	2,02	1,0	0,0058
	СКД-1 (ГСО 6103-91)	+	+	0,071	28,2	3,46	3,89	2,65	0,52	0,0057
	СНС-2 (ГСО 1345-78)	–	+	0,20	25,0	1,014	3,35	7,38	0,52	0,0011
	ССВ-1 (ГСО 6104-91)	–	+	0,082	27,0	4,96	3,79	3,35	0,46	0,0016
	ССЛ-1 (ГСО 3191-85)	–	+	0,11	29,6	0,064	5,32	0,060	0,61	0,007
	СТ-1А (ГСО 519-84П)	+	+	0,020	22,9	7,283	10,7	1,85	1,1	0,014
	СТ-2А (ГСО 8671-2005)	–	+	0,021	22,4	7,44	10,3	1,72	0,95	0,021
Руды	GnA (СТ СЭВ 322-76)	+/-	+/-	3,34	33,4	0,44	н.д.	0,060	0,014	н.д.
	1711-79 (ГСО 1711-79)	–	+	0,48	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
Осадки	СГХМ-1 (ГСО 3483-86)	+	+	0,12	21,3	5,03	3,23	0,65	0,38	0,0066
	СГХМ-2 (ГСО 3484-86)	–	+	0,090	24,3	0,81	4,43	1,02	0,51	0,012
	СГХМ-3 (ГСО 3485-86)	–	+	0,19	11,7	12,7	7,41	0,34	0,16	0,0028
	СГХМ-4 (ГСО 3486-86)	+	+	0,21	32,9	0,37	3,67	1,24	0,37	0,0076
	БИЛ-1 (ГСО 7126-94)	+	+	0,060	28,5	1,32	4,91	1,45	0,41	0,0066
	БИЛ-2 (ГСО 7176-95)	+	+	0,038	29,2	5,06	3,77	2,31	0,46	0,0160
Золы	ЗУК-1 (ГСО 7125-94)	+	+	0,023	16,7	14,93	4,4	0,163	0,21	0,0045
	ЗУК-2 (ГСО 9237-2008)	+	+	0,0784	7,3	31	3,6	0,5	0,35	0,0042
	ЗУА-1 (ГСО 7177-95)	+	+	0,017	27,4	3,49	3,83	0,1	0,36	0,0099
	КМЦ-2 (ГСО 9235-2008)	+	+	0,19	30,0	1,98	2,83	0,99	0,47	0,0066
Почвы	СКР-1 (ГСО 2501-83)	–	+	0,04	27,6	0,12	5,5	0,11	0,94	0,018
	СП-1 (ГСО 901-76)	+	+	0,028	32,6	1,16	2,67	0,59	0,45	0,0082
	СП-2 (ГСО 902-76)	–	+	0,021	36,6	0,58	2,09	0,85	0,50	0,0084
	СП-3 (ГСО 903-76)	+	+	0,036	30,7	2,04	3,44	0,86	0,44	0,014
	ССК-1 (ГСО 2504-83)	–	+	0,050	24,6	8,19	3,22	1,22	0,38	0,0084
	СЧТ-1 (ГСО 2507-83)	–	+	0,028	33,4	1,14	2,44	0,6	0,44	0,0083
	СЧТ-2 (ГСО 2508-83)	–	+	0,028	33,4	1,14	2,44	0,6	0,44	0,0066
	СЧТ-3 (ГСО 2509-83)	–	+	0,028	33,4	1,14	2,44	0,6	0,44	0,0067
	ПДПВ (ГСО 8097-2002)	+	+	0,027	38,9	1,04	1,77	0,34	0,19	0,0032
АС	F-60 (СГ-2+Кв-1(1:4))	+	+	0,0060	43,9	0,11	0,58	0,37	0,029	0,0031
	F-75 (СГ-2+Кв-1(1:3))	+	+	0,0075	43,2	0,13	0,64	0,47	0,036	0,0030
	F-100 (СГ-2+Кв-1(1:2))	+	+	0,010	42,2	0,18	0,75	0,62	0,047	0,0028
	F-150 (СГ-2+Кв-1(1:1))	+	+	0,015	40,1	0,26	0,97	0,93	0,070	0,0025
	F-650 (СГД-2+Кв-1(1:1))	+	+	0,065	34,1	3,82	4,13	1,01	0,52	0,0047
	F-4175 (GnA+Кв-1(1:7))	+	+	0,4175	45	0,057	0,32	0,0094	0,0025	0,0031

Примечание: н.д. – нет данных; знаки "+" или "-" включение или не включение СО в выборку.

### Обработка спектральной информации

Измерения интенсивности выполняли для фона и четырёх кантов молекулярной полосы  $\text{CaF}^+$  с длинами волн 529,11; 529,29; 529,86 и 531,48 нм. Выбор оптимального аналитического параметра выполнен в ИПП АРДЭС для вариантов расчётов АП из таблицы 4.3.

Таблица 4.3. Условия обработки интегральных спектров для вычисления вариантов АП каждого канта и хемометрического выбора ОАП

Длина волны канта, нм	Вариант АП	Фон			Пик линии		
		Поиск границ линии	Зона поиска ( $\pm$ число диодов, шт.)	Способ вычисления фона	Поиск центра линии	Зона поиска ( $\pm$ число диодов, шт.)	Способ вычисления интенсивности; используемое число диодов, шт.
529,11	АП1	МЗП	15	слева	ПА	2	И-3
	АП2	МЗП	15	слева	ПА	2	И-1
	АП3	МЗП	15	ПМП	ПА	2	И-3
	АП4	МЗП	15	ПМП	ПА	2	И-1
529,29	АП1	МЗП	60	слева	ПА	1	И-2
	АП2	МЗП	60	слева	ПА	1	И-1
	АП3	МИФ	60	слева	ПА	1	И-2
	АП4	МИФ	60	слева	ПА	1	И-1
	АП5	МЗП	60	ПМП	ПА	1	И-2
	АП6	МЗП	60	ПМП	ПА	1	И-1
	АП7	МИФ	60	ПМП	ПА	1	И-2
	АП8	МИФ	60	ПМП	ПА	1	И-1
529,86	АП1	МЗП	100	слева	ПА	2	И-2
	АП2	МЗП	100	слева	ПА	2	И-1
	АП3	МИФ	100	слева	ПА	2	И-2
	АП4	МИФ	100	слева	ПА	2	И-1
	АП5	МЗП	100	ПМП	ПА	2	И-2
	АП6	МЗП	100	ПМП	ПА	2	И-1
	АП7	МИФ	100	ПМП	ПА	2	И-2
	АП8	МИФ	100	ПМП	ПА	2	И-1
531,48	АП1	МЗП	250	слева	ПА	1	И-2
	АП2	МЗП	250	слева	ПА	1	И-1
	АП3	МИФ	250	слева	ПА	1	И-2
	АП4	МИФ	250	слева	ПА	1	И-1
	АП5	МЗП	250	ПМП	ПА	1	И-2
	АП6	МЗП	250	ПМП	ПА	1	И-1
	АП7	МИФ	250	ПМП	ПА	1	И-2
	АП8	МИФ	250	ПМП	ПА	1	И-1

Примечание: МИФ – минимум интенсивности фона; МЗП – минимум в зоне поиска; ПМП – под максимумом пика; ПА – полуавтоматический; И – интеграл.

The screenshot shows an Excel spreadsheet titled "ОАП для F.xls". The main data area contains columns labeled A through AD. Row 1 has a header "529.77" in column E and "529.29" in column Q. Row 2 contains "Ранг (train)" with values in columns B, C, E, G, I, K, M, O, Q, S, U, W, Y, AA, AC, AD. Row 3 contains "Ранг (test)" with values in columns B, C, E, G, I, K, M, O, Q, S, U, W, Y, AA, AC, AD. Below these are rows for "Сред", "Мед", "ОСКО", "Аю", "ГБП-1", "Сред", "Мед", "ОСКО", "Аю".

Рис. 4.1. Фрагмент листа с итогами работы выбора ОАП в ИПШ АРДЭС

Таблица 4.4. Ранги аналитических параметров для кантов молекулярной полосы  $\text{CaF}^+$

Длина волны канта, нм	Сумма рангов	АП1	АП2	АП3	АП4	АП5	АП6	АП7	АП8
529,11	обучение	10	2	10	8	не определяли			
	тест	59	15	56	41				
529,29	обучение	10	0	4	4	0	1	4	1
	тест	63	9	20	16	9	3	9	12
529,86	обучение	9	2	1	0	6	5	1	0
	тест	59	10	3	5	26	24	8	6
531,48	обучение	8	2	1	2	6	4	0	1
	тест	56	9	13	16	21	17	0	9

Индивидуальные результаты выбора ОАП по спектрам из обучающей и тестовой выборок нескольких СО и АТС (табл. 4.2) и итоговые ранги обучающей и тестовой выборок по трём кантам молекулярной полосы  $\text{CaF}^+$  (градуировка 17.09.2009 г.), рассчитаны в ИПП АРДЭС и показаны на рисунке 4.1. Итог хемометрического выбора ОАП для каждого из 4-х кантов по обучающей и тестовой выборкам представлен в таблице 4.4. Для первого канта молекулярной полосы  $\text{CaF}^+$  (длина волны 529,11 нм) варианты АП1 и АП3 имеют близкие ранги для обучающей выборки, т.е. являются равнозначно оптимальными, хотя для тестовой выборки лучшим АП оказывается АП1. Для других кантов молекулярной полосы  $\text{CaF}^+$  вариант АП1 является однозначно оптимальным. При выборе наиболее подходящей градуировочной зависимости для определения содержания фтора использовали только ОАП.

В методике определения фтора по способу испарения из канала графитового электрода с использованием другой спектральной установки и регистрацией спектров на ПЗС-линейки [128, 129] также выбирали ОАП. По предложенным критериям (гл. 2, моделями рис. 2.4, 2.5; формулы (2.2)-(2.7)) оптимальным был признан АП 2-ого канта, для которого вычисление интенсивностей в спектрах проводилось по сумме 3-х пикселей с учётом фона под максимумом пика на интервале; поиск границ фона выполнен от центра пика: слева шесть пикселей, а справа – 15. В ПО АТОМ нет возможности поиска границ фона на разных расстояниях от пика линии, поэтому такой вариант АП не участвовал в рассмотрении при разработке более экспрессной методики для способа вдувания-просыпки.

Моделирование структуры n-мерных градуировочных зависимостей выполнено с помощью встроенного в ИПП АРДЭС модуля АГК по четырём кантам полосы  $\text{CaF}^+$  и линиям элементов, отражающим изменение макросостава и влияние интерферентов (табл. 4.5). В отличие от [96], в разработанной методике в качестве внутреннего стандарта кант молекулярной  $\text{CaO}^+$  547,3 нм не использовали, т.к. в [44, 127] показана его неэффективность. Влияние перечисленных линий на изменение структуры модели и число ГК показано через остатки матриц АП и содержаний (рис. 4.2). Применение АГК к разным комбинациям спектральных линий элементов через остатки матриц АП и содержаний позволило выявить структуру ГЗ в виде группы элементов (рис. 4.2а и в), необходимых для снижения влияния неградулируемых вкладов.

Таблица 4.5. Исследуемые спектральные линии при моделировании ГЗ

Элемент	Длина волны (нм); степень ионизации	Тип АП (способ вычисления интенсивности и зона поиска пика; способ вычисления фона и точек его границ)	Роль в структуре градуировочной модели
CaF <sup>+</sup>	529,11	И-3; ПА-2; слева; МЗП-15	Группа линий аналита
	529,29	И-2; ПА-1; слева; МЗП-60	
	529,86	И-2 ПА-2; слева; МЗП-100	
	531,48	И-2; ПА-1; слева; МЗП-250	
Si	I 298,76	И-3; ПА-2; ПМП; МЗП-10	Учёт неспектрального влияния основы
Ca	II 349,51	П; ПА-2; ПМП; МИФ-10	
	II 484,73	И-4; ПА-4; ПМП; МЗП-50	
Na	I 330,23	П; ПА-2; ПМП; МЗП-40	Учёт спектральных помех
Fe	I 301,61	П; ПА-2; ПМП; МЗП-10	
	II 528,36	П; ПА-2; ПМП; МИФ-10	
	I 532,41	П; ПА-2; ПМП; МИФ-10	Учёт спектральных помех
Ti	II 308,80	П; ПА-2; ПМП; МИФ-10	
Cr	I 475,61	П; ПА-2; ПМП; МИФ-10	

Примечание: МИФ – минимум интенсивности фона; МЗП – минимум в зоне поиска; ПМП – под максимумом пика; ПА – полуавтоматический; И – интеграл; П – площадь.

Для построения градуировок по спектрам обучающей и тестовой выборок (обучение – 36 образцов, тест – 56) использовали программы АТОМ (МНК-1) и АРДЭС (МЛР, РГК, ПЛС). Оптимальная градуировочная зависимость выбрана из множества построенных градуировочных зависимостей (общее число вариантов 30) в ИПП АРДЭС в соответствии с моделью ОГЗ (рис. 2.7) и формулами (2.9)-(2.12). Выбор проводили по данным трёх файлов, каждый из которых содержал зарегистрированные в разное время (август, ноябрь 2009 г. и январь 2010 г.) спектры одних и тех же стандартных образцов (общее количество спектров – 230). В качестве ОГЗ признана модель МЛР с линиями Ca 349,5156 и 484,7311; Si 298,7645; Fe 301,6182; 528,3621 и 532,4178; Ti 308,8037; CaF<sup>+</sup> 529,11; 529,29; 529,863 и 531,48 нм (табл. 4.6). Итоги работы хемеометрического выбора ОГЗ (Журнала аналитика) с данными о величинах РОСП и RMSEC при обучении, РОСП и RMSEC при тестировании, а также их ранги показаны на рисунке 4.3.

Градуировка, построенная в ПО АТОМ, по группам линий без разделения СО на классы по типам объектов имеет оценки РОСП для обучающей и тестовой выборок 119 и 188 % отн., соответственно (табл. 4.6). Градуировочные графики, построенные для каждого из 4-х кантов молекулярной полосы, показаны на рисунке 4.4а. При разделении градуировочных и тестовых СО на два класса (1-ый – горные породы и руды; 2-ой – почвы, осадки и золы), оценки РОСП (% отн.) для обучающей и тестовой выборок снизились и составили для 1-го класса 84 и 73, а для 2-го класса – 65 и 55, соответственно (рис. 4.4б и 4.4в). Для МЛР-градуировки, построенной по общей выборке СО без разделения на группы, полученные размахи ОСП составили при обучении и тесте 82 и 155 % отн., что также свидетельствует о получении количественных результатов анализа. Таким образом, при анализе проб известного типа (горные породы или

почвы и осадки) буферирование и построение ГГ с использованием МНК-1 для 4-х кантов молекулярной полосы в ПО АТОМ достаточно для получения результатов, удовлетворяющих требованиям КХА. Однако практика показала, что при анализе неохарактеризованных по составу проб использование *n*-мерной градуировки более эффективно, т.к. не требует предварительного определения типа каждой пробы.

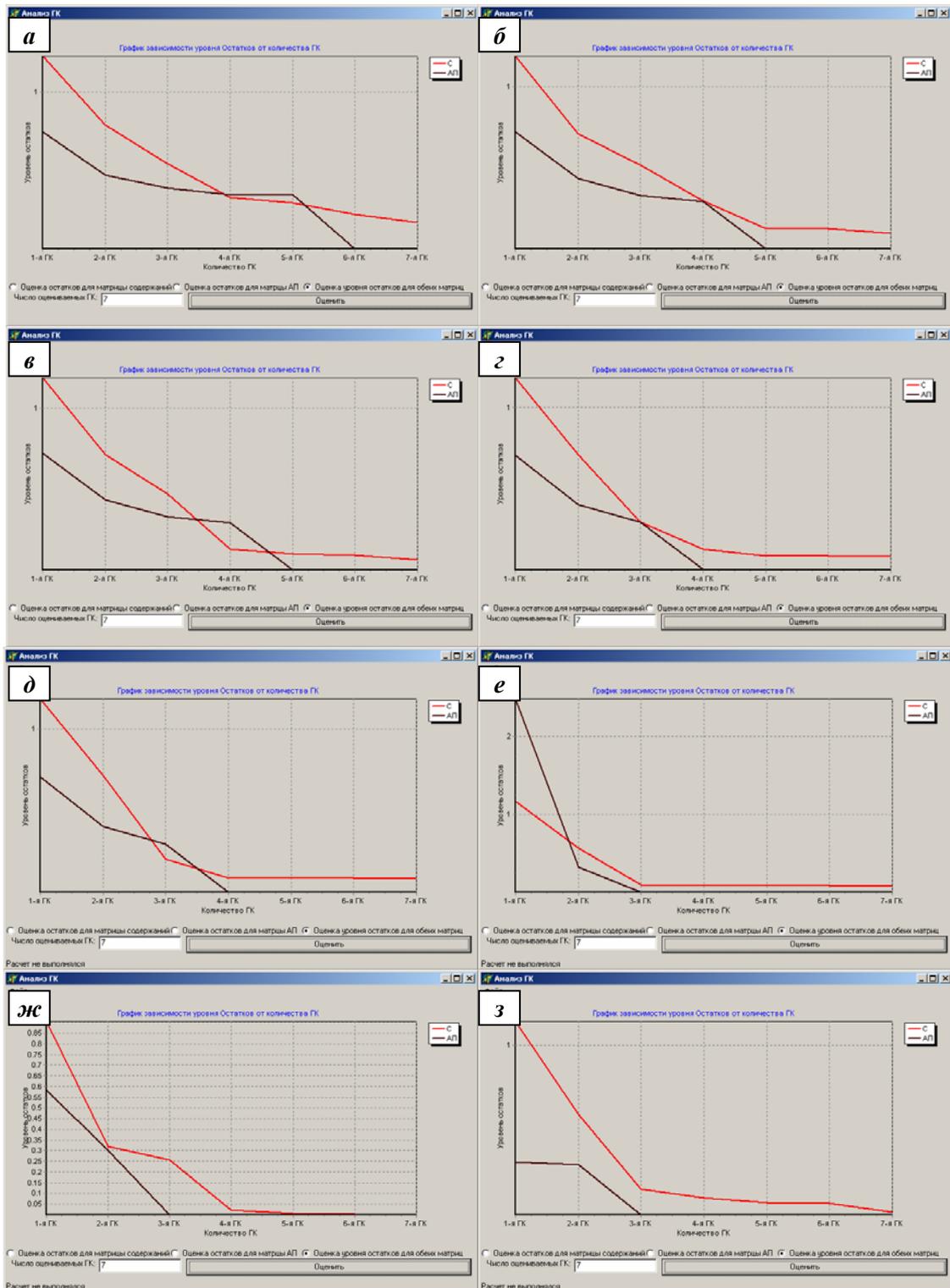


Рис. 4.2. Графическое представление итогов работы модуля АГК. Варианты структур данных включали группы линий элементов: (а) CaF<sup>+</sup>, Si, Ca, Fe, Na, Ti, Cr; (б) CaF<sup>+</sup>, Si, Ca, Fe, Ti, Cr; (в) CaF<sup>+</sup>, Ca, Si, Fe, Ti; (г) CaF<sup>+</sup>, Si, Ca, Fe, Cr; (д) CaF<sup>+</sup>, Si, Ca, Fe; (е) CaF<sup>+</sup>, Ca, Fe; (ж) CaF<sup>+</sup>, Ca, Si; (з) CaF<sup>+</sup>, Si, Fe.

Таблица 4.6. Статистические характеристики и ранги исследуемых градуировочных зависимостей в диапазоне содержаний от 0,0060 до 1,2 мас. %

Градуировка	РОСП, % отн.		СКО		Ранг		Сумма рангов
	Обучение	Тест	RMSEC	RMSEP	Обучение	Тест	
МЛР (349,5156; 484,7311; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 308,8037; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	80,4	112,39	0,091	0,055	2,5	2,5	5
МЛР (484,7311; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	83,62	120,74	0,21	0,1	2,5	6	8,5
МЛР (349,5156; 484,7311; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	84,8	115,95	0,2	0,1	6,5	2,5	9
РГК-4 (349,5156; 484,7311; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 308,8037; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	83,14	136,86	0,1	0,045	2,5	14	16,5
МЛР (349,5156; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	91,52	120,73	0,2	0,1	14,5	6	20,5
МЛР (349,5156; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	94,74	127,88	0,21	0,11	14,5	8,5	23
ПЛС-4 (349,5156; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	101,57	116,11	0,26	0,11	22	2,5	24,5
ПЛС-4 (349,5156; 298,7645; 301,6182; 532,4178; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	99,9	113,85	0,26	0,11	22	2,5	24,5
МЛР (349,5156; 484,7311; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 475,6125; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	82,059	155,29	0,077	0,034	2,5	24,5	27
МЛР (349,5156; 484,7311; 298,7645; 301,6182; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	86,28	144,45	0,22	0,11	6,5	21	27,5
РГК-4 (349,5156; 484,7311; 298,7645; 301,6182; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	86,57	146,37	0,26	0,11	6,5	21	27,5
ПЛС-4 (349,5156; 484,7311; 298,7645; 301,6182; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	87,65	146,37	0,26	0,11	6,5	21	27,5
ПЛС-4 (349,5156; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	101,026	123,85	0,26	0,1	22	6	28
РГК-4 (349,5156; 484,7311; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	92,65	138,039	0,26	0,11	14,5	14	28,5
ПЛС-4 (349,5156; 484,7311; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	92,65	137,45	0,26	0,11	14,5	14	28,5
ПЛС-4 (349,5156; 484,7311; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 475,6125; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	92,65	137,45	0,086	0,036	14,5	14	28,5

Градуировка	РОСП, % отн.		СКО		Ранг		Сумма рангов
	Обучение	Тест	RMSEC	RMSEP	Обучение	Тест	
МЛР (349,5156; 298,7645; 301,6182; 532,4178; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	94,15	135,6	0,2	0,1	14,5	14	28,5
РГК-4 (349,5156; 484,7311; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	92,65	138,039	0,26	0,11	14,5	14	28,5
ПЛС-4 (349,5156; 484,7311; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	92,65	137,45	0,26	0,11	14,5	14	28,5
РГК-4 (484,7311; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	93,24	138,039	0,26	0,11	14,5	14	28,5
ПЛС-4 (484,7311; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	92,65	138,039	0,26	0,11	14,5	14	28,5
РГК-4 (349,5156; 298,7645; 301,6182; 532,4178; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	110,98	128,89	0,26	0,11	24,5	8,5	33
РГК-4 (349,5156; 484,7311; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 475,6125; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	92,65	146,11	0,085	0,034	14,5	21	35,5
ПЛС-4 (349,5156; 484,7311; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 308,8037; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	92,059	145,2	0,11	0,059	14,5	21	35,5
РГК-4 (349,5156; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 532,4178; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	114,31	156,75	0,25	0,11	24,5	24,5	49
МНК-1 (529,29; 529,863; 531,48)	119	188	0,15	0,25	26	26	52
МЛР-1 (529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	184,81	235,033	0,04	0,058	27	27	54
РГК-4 (349,5156; 298,7645; 301,6182; 528,3621; 529,11; 529,29; 529,863; 531,48)	276,74	341,79	0,25	0,11	28	28	56

2	В	С	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
	Градуировка	Размах C(train)	Размах C(test)	РОСП обучения	RMSEC	РОСП теста	RMSEP	Ранг обучения	Ранг теста	Сумма рангов		
3	МЛР-4 (Ca-349.5156 ; Ca-484.7311 ; Si-298.7645 ; Fe-301.6182 ; Fe-528.3621 ; Fe-532.4178 ; Ti-308.8037 ; F-529.11 ; F-529.29 ; F-529.863 ; F-531.48 ; -0 ; )	0.006 - 1.2	0.006 - 1.2	80.4	0.091	112.39	0.055	2.5	2.5	5		
4	МЛР-4 (Ca-484.7311 ; Si-298.7645 ; Fe-301.6182 ; Fe-528.3621 ; Fe-532.4178 ; F-529.11 ; F-529.29 ; F-529.863 ; F-531.48 ; -0 ; )	0.006 - 1.2	0.006 - 1.2	83.62	0.21	120.74	0.1	2.5	6	8.5		
5	МЛР-4 (Ca-349.5156 ; Ca-484.7311 ; Si-298.7645 ; Fe-301.6182 ; Fe-528.3621 ; Fe-532.4178 ; F-529.11 ; F-529.29 ; F-529.863 ; F-531.48 ; -0 ; )	0.006 - 1.2	0.006 - 1.2	84.8	0.2	115.95	0.1	6.5	2.5	9		
6	РГК-4 (Ca-349.5156 ; Ca-484.7311 ; Si-298.7645 ; Fe-301.6182 ; Fe-528.3621 ; Fe-532.4178 ; Ti-308.8037 ; F-529.11 ; F-529.29 ; F-529.863 ; F-531.48 ; -0 ; )	0.006 - 1.2	0.006 - 1.2	83.14	0.1	136.86	0.045	2.5	14	16.5		
7	МЛР-4 (Ca-349.5156 ; Si-298.7645 ; Fe-301.6182 ; Fe-528.3621 ; Fe-532.4178 ; F-529.11 ; F-529.29 ; F-529.863 ; F-531.48 ; -0 ; )	0.006 - 1.2	0.006 - 1.2	91.52	0.2	120.73	0.1	14.5	6	20.5		
8	МЛР-4 (Ca-349.5156 ; Si-298.7645 ; Fe-301.6182 ; Fe-528.3621 ; F-529.11 ; F-529.29 ; F-529.863 ; F-531.48 ; -0 ; )	0.006 - 1.2	0.006 - 1.2	94.74	0.21	127.88	0.11	14.5	8.5	23		
9	ПЛС-4 (Ca-349.5156 ; Si-298.7645 ; Fe-301.6182 ; Fe-528.3621 ; Fe-532.4178 ; F-529.11 ; F-529.29 ; F-529.863 ; F-531.48 ; -0 ; )	0.006 - 1.2	0.006 - 1.2	101.57	0.26	116.11	0.11	22	2.5	24.5		
10	ПЛС-4 (Ca-349.5156 ; Si-298.7645 ; Fe-301.6182 ; Fe-532.4178 ; F-529.11 ; F-529.29 ; F-529.863 ; F-531.48 ; -0 ; )	0.006 - 1.2	0.006 - 1.2	99.9	0.26	113.85	0.11	22	2.5	24.5		
11	МЛР-4 (Ca-349.5156 ; Ca-484.7311 ; Si-298.7645 ; Fe-301.6182 ; Fe-528.3621 ; Fe-532.4178 ; Cr-475.6125 ; F-529.11 ; F-529.29 ; F-529.863 ; F-531.48 ; -0 ; )	0.006 - 1.2	0.006 - 1.2	82.059	0.077	155.29	0.034	2.5	24.5	27		
	МЛР-4 (Ca-349.5156 ; Ca-484.7311 ; Si-298.7645 ; Fe-											

Рис. 4.3. Фрагмент листа с итогами работы хемометрического выбора ОГЗ в ИПП АРДЭС

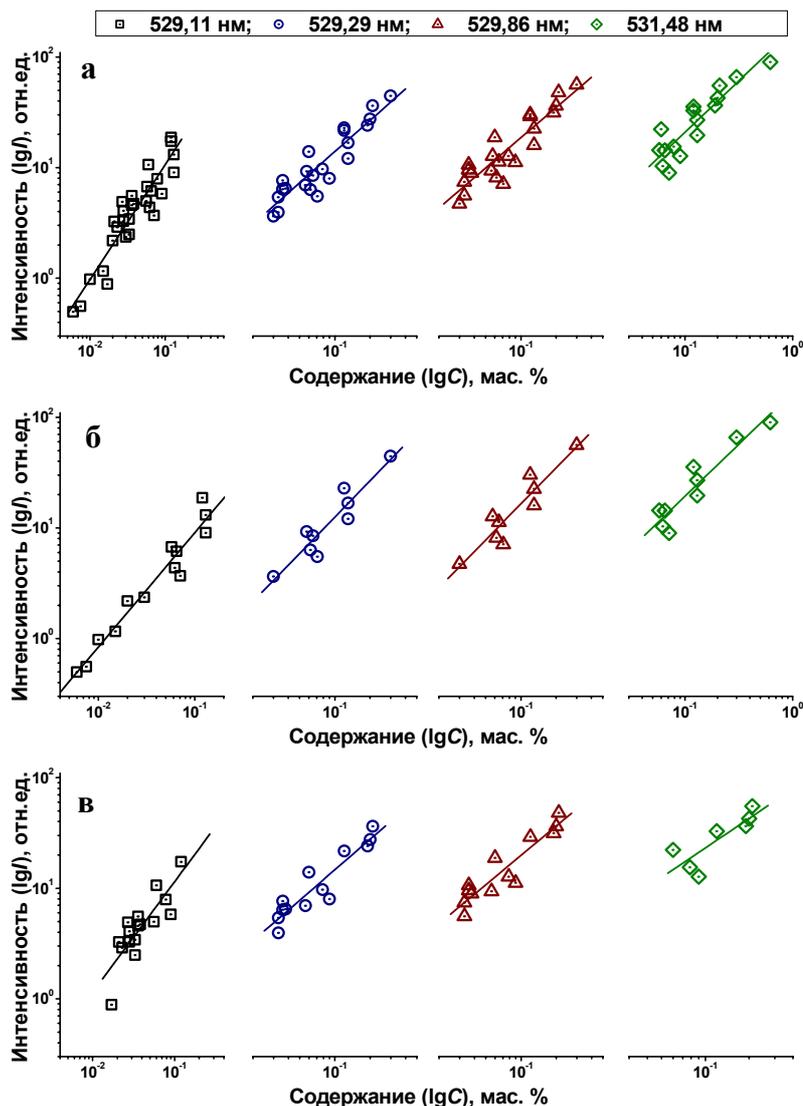


Рис. 4.4. Грудировочные графики, построенные с помощью МНК-1 по четырём кантам молекулярной полосы  $\text{CaF}^+$ , без разделения обучающей выборки по типам (а); 1-ая группа – горные породы и руды (б); 2-я – почвы, осадки и золы (в).

### Показатели качества результатов: правильность, воспроизводимость, информативность

Для определения фтора в ПО АТОМ использованы индивидуальные градуировки первой степени для следующих групп объектов: (1) горные породы и руды; (2) почвы, речные, озерные и терригенные осадки, золы; а в ИПП АРДЭС использована единая многомерная градуировочная зависимость. Правильность полученных результатов подтверждена результатами анализа СО разного состава (табл. 4.7), способом разбавления нейтральной средой (табл. 4.8) и методикой потенциометрического анализа [88] (рис. 4.5). Диапазоны содержаний фтора и значения показателей точности, полученные этой методикой, показаны в таблице 4.9.

Таблица 4.7. Результаты определения фтора в стандартных образцах с помощью различного программного обеспечения

Стандартный образец		Содержание, г/т			
Наименование	Тип	Аттестовано / рекомендовано	C <sub>АРДЭС</sub>	C <sub>АТОМ</sub>	
				ГЗ по горным породам и рудам	ГЗ по почвам, осадкам и золам
DNS-1	Долерит	66	68 ± 6	71 ± 3	не определяли
СТ-1А	Трапп	250 ± 50	240 ± 20	280 ± 40	
ВМ	Базальт	265	270 ± 20	260 ± 15	
СГ-2	Гранит аляскитовый	300 ± 100	280 ± 40	270 ± 60	
МВЛ-1	Базальт	600	510 ± 50	460 ± 80	
СГ-3	Гранит щелочной агпаитовый	620 ± 50	650 ± 40	620 ± 25	
ССВ-1	Святоносит	820	802 ± 20	590 ± 60	
STM-1	Сиенит	910 ± 50	950 ± 20	860 ± 95	
MGT-1	Гранит	1100	1050 ± 100	870 ± 20	
СНС-2	Сиенит	2000	2150 ± 140	1600 ± 210	
СГ-1А	Гранит альбитизированный	3000 ± 300	3100 ± 140	3030 ± 105	
1711-79	W-руда	4800	4700 ± 100	4600 ± 550	
ОШБО-1,2	Гранит щелочной	12500 ± 500	12800 ± 1600	11000 ± 1100	
GnA	Грейзен	33000	32000 ± 2800	30700 ± 3900	
СП-1	Курский чернозем	260	230 ± 20	не определяли	
СП-3	Прикаспийская светлокаштановая почва	360	370 ± 20		390 ± 65
БИЛ-2	Донные отложения	380	385 ± 50		350 ± 50
БИЛ-1	Байкальский ил	600 ± 60	660 ± 30		680 ± 110
СГХМ-3	Карбонатносиликатные рыхлые отложения	1900	2010 ± 240		1980 ± 400

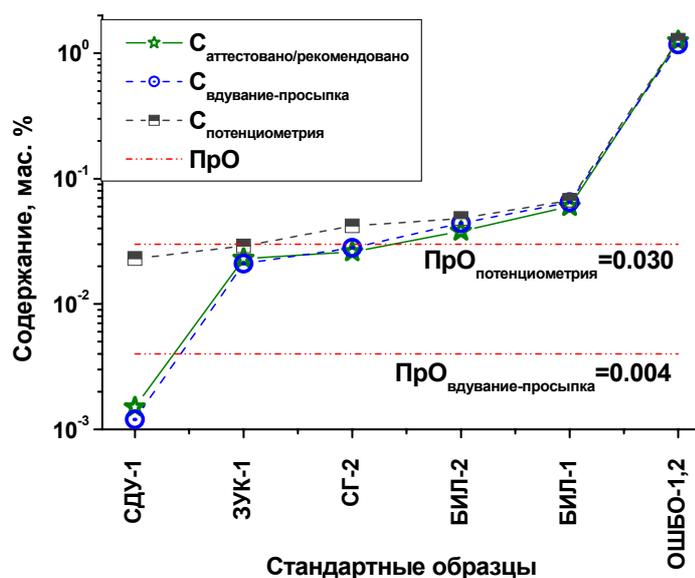


Рис. 4.5. Результаты определения фтора в СО потенциометрическим методом и АЭС ДР по способу вдувания просыпки (результат для СО СДУ-1 получен методом добавок).

Таблица 4.8. Контроль правильности результатов определения фтора в стандартных образцах разнообразного состава разбавлением

СО		Разбавление СО Кв-1	Содержание, мас. %		ОСП, %
Наименование	Тип		Аттестовано	Найдено	
СГ-1А	Альбитизированный гранит	Без разбавления	0,30 ± 0,03	0,30 ± 0,06	0
		(1:1)		0,31 ± 0,03	3,3
СГ-4	Субщелочной гранит	Без разбавления	0,114 ± 0,017	0,11 ± 0,03	-3,5
		(1:1)		0,115 ± 0,013	0,9
		(1:4)		0,130 ± 0,003	14
ОШБО-1,2	Щелочной гранит	Без разбавления	1,25 ± 0,05	1,10 ± 0,30	-12
		(1:1)		1,31 ± 0,14	4,8
		(1:9)		1,16 ± 0,03	-7,2
БИЛ-2	Донные отложения	Без разбавления	0,038	0,035 ± 0,008	-7,9
		(1:1)		0,042 ± 0,004	11
СГХМ-1	Континентальные отложения	Без разбавления	0,12 ± 0,03	0,12 ± 0,03	0
		(1:1)		0,128 ± 0,013	6,7
СГХМ-4	Континентальные отложения	Без разбавления	0,21 ± 0,04	0,200 ± 0,046	-4,8
		(1:1)		0,185 ± 0,023	-12
СП-2	Почва	Без разбавления	0,021 ± 0,002	0,021 ± 0,005	0
		(1:1)		0,019 ± 0,003	-9,5
GnA	Грейзен	Без разбавления	3,36 ± 0,08	3,33 ± 0,091	-0,9
		(1:7)		3,15 ± 0,092	-6,3

Таблица 4.9. Диапазоны определения массовых долей фтора при обработке в ИПП АРДЭС и ПО АТОМ, показатели повторяемости, воспроизводимости и точности методики при доверительной вероятности (P=0,95)

Диапазон содержаний, % мас.	Показатель повторяемости, $r \times C$		Показатель воспроизводимости, $R \times C$		Точность определения содержаний, $\pm \Delta \times C$		Категория точности	
	АТОМ	АРДЭС	АТОМ	АРДЭС	АТОМ	АРДЭС	АТОМ	АРДЭС
0,0060-0,0199	0,51	0,28	0,44	0,27	0,43	0,24	III	III
0,020-0,099	0,28	0,27	0,23	0,10	0,35	0,22	IV	III
0,10-0,499	0,31	0,25	0,30	0,26	0,28	0,22	IV	III
0,50-0,999	0,25	0,23	0,27	0,24	0,23	0,23	IV	III
1,0-4,99	–	0,2	–	0,22	–	0,27	–	IV

Методика эмиссионного определения фтора с использованием ИПП АРДЭС является экспрессной по сравнению с потенциометрической [88] или спектрофотометрической [46] методиками, т.к. не предусматривает перевод порошковых проб в раствор. Однако влияние состава исследуемых проб на величину предела определения и точность результатов определения фтора полностью не компенсируется буферированием и химическими процессами в плазме. Требуется предварительная классификация проб по генетическому типу в случае применения одномерной модели градуирования. При работе с пробами неизвестного состава предпочтительней работать по единой многомерной градуировке, построенной в ИПП АРДЭС по СО горных пород, руд, зол, почв, речных, озерных и терригенных осадков. Показатель

информативности методики выполняемой в ИПП АРДЭС составил 166 бит, а при работе в ПО АТОМ показатель информативности по индивидуальным градуировкам составил: (1) горных пород и руд – 82 бит; (2) почв, речных, озерных и терригенных осадков – 56 бит. Таким образом, использование единой многомерной градуировки, построенной по СО горных пород, руд, золы, почв, речных, озёрных и терригенных осадков в ИПП АРДЭС, обеспечило более точное определение содержаний фтора с узкими доверительными интервалами для любого состава образцов.

## 4.2. Определение 25 элементов по способу вдувания-просыпки

### Описание методики

Разработана и аттестована методика КХА ФР.1.31.2008.05150 [91] для определения содержаний 17 элементов (P, B, Mn, Ni, Co, V, Cr, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Au, Sb, As, Ge) в геолого-геохимических образцах, измельчённых до 75 мкм. Способ вдувания-просыпки порошков в дуговой разряд эффективен при определении легколетучих и средней летучести элементов [31, 35, 50, 52], поэтому в круг определяемых элементов были включены Li, Ga, W, Tl, Bi, Cd, In и Hg. Методика выполнена на спектральной установке, состоящей из устройства ПОТОК для введения проб в дуговой разряд по способу вдувания-просыпки со встроенным электродуговым генератором "Шаровая молния"; спектрографа ДФС-458С и анализатора МАЭС из 10 фотодиодных линеек с базовой экспозицией 100 мс. Рабочий спектральный диапазон 196÷366 нм; обратная дисперсия 0,54 нм/мм.

Спектры исследуемых образцов получены для аналитической навески 150 мг. От каждого образца отбирали две навески и насыпали их на разные транспортёрные ленты устройства "Поток" для последовательного введения в плазму. Режимы получения и интегральной регистрации спектров указаны в таблице 4.10. СО разного состава и АтС были включены в обучающую и тестовую выборки (табл. 4.11). Список элементов и их регистрируемых аналитических линий показан в таблице 4.12.

Таблица 4.10. Условия получения и регистрации интегральных спектров

Режим работы генератора "Шаровая молния" и устройства ПОТОК			Режим работы МАЭС, устанавливаемый в программе АТОМ				
Характеристики тока		Скорость подачи пробы в плазму, мг/с	Базовая экспозиция, мс	Число накоплений в цикле	Время обжига, с	Полная экспозиция, с	Количество спектров, шт.
Тип	Сила, А						
Переменный	20	7,6	100	160	7	16	1

Таблица 4.11. Стандартные образцы составляющие обучающую или тестовую выборки

Тип	Название	Количество аттестованных элементов	Выборка	
			Обучение	Тест
Горные породы	SDC-1	36	+	-
	STM-1	37	-	+
	ГБПг-1	40	+	+
	Кв-1	16	+	+
	СА-1	29	+	+
	СГ-1А	40	+	+
	СГ-2	28	+	+
	СГ-3	38	+	+
	СГ-4	57	+	+
	СГД-1А	41	+	+
	СГД-2	31	+	+
	СДУ-1	19	+	+
	СИ-1	16	+	+
	СИ-2	21	+	+
	СИ-3	19	+	+
	СКД-1	33	+	+
	СНС-1	8	-	+
	СНС-2	26	+	+
	СО-1Б	10	+	+
	СО-2Б	10	+	+
	ССВ-1	33	+	+
	ССЛ-1	27	+	+
	ССн-1	36	-	+
	СТ-1А	38	+	+
СТ-2А	32	+	+	
СЧС-1	40	+	+	
Руды	ГСО 8634-2004	7	+	+
	РЗФ-1	3	-	+
	СБР-1	11	-	+
	СЗК-1	5	-	+
	СЗК-2	5	-	+
	СЗК-3	5	+	+
	СЗР-1	5	-	+
	СЗР-2	5	+	+
	СЗР-3	4	-	+
	СЗР-4	4	+	+
	СЗХ-1	7	+	-
	СЗХ-2	4	+	-
	СЗХ-3	5	-	+
	СЗХ-4	4	-	+
	СЛг-1	34	-	+
	СОП Р-2-06	2	-	+
	СОП Р-4-06	2	-	+
	СОП Р-5-06	2	-	+
СОП Р-6-06	2	-	+	
СОП Р-9-06	2	-	+	
Осадки	БИЛ-1	39	+	+
	БИЛ-2	27	+	+
	СГХ-1	29	+	+
	СГХ-3	32	+	+
	СГХ-5	33	+	+
	СГХМ-1	32	+	+

Тип	Название	Количество аттестованных элементов	Выборка	
			Обучение	Тест
Осадки	СГХМ-2	32	+	+
	СГХМ-3	37	+	+
	СГХМ-4	38	+	+
Почва	ПДП	20	-	+
	ПДПВ	16	+	+
	ПКП	21	-	+
	ПЛТ	20	-	+
	ПСТ	20	-	+
	ПЧП-1	18	+	+
	ПЧС-2	18	+	+
	СДПС-1	35	+	+
	СДПС-2	35	-	+
	СДПС-3	35	-	+
	СКР-1	35	+	+
	СКР-2	21	-	+
	СКР-3	21	+	+
	СП-1	31	+	+
	СП-2	30	+	+
	СП-3	30	-	+
	ССК-1	35	+	+
	ССК-2	19	-	+
	ССК-3	19	-	+
	СЧТ-1	35	+	+
СЧТ-2	21	+	+	
СЧТ-3	21	-	+	
Зола	ЗУА-1	28	+	+
	ЗУК-1	39	+	+
	ЗУК-2	33	+	+
	КМЦ-1	33	+	+
	КМЦ-2	35	+	+
АгС	БР-0	6	+	-
	БР-1	38	+	-
	БР-2	42	+	-
	БР-3	42	+	-
	БР-4	42	+	-
	БР-5	42	+	-
	БР-6	35	+	-
	БР-7	28	+	-
	БР-8	20	+	-
	ГАиСА 5	19	-	+
	ГАиСА 6	19	-	+
	ГАиСА 7	19	-	+
	ГАиСА 8	17	-	+
	ГАиСА 9	16	-	+
	ГАиСА 10	15	-	+
	ГАиСА 11	13	-	+
	ГАиСА 12	9	-	+
	ГАиСА 13	8	-	+
	ГБПг+СГ-1_(1:1)	34	-	+
	ГБПг+СДУ_(1:1)	20	+	+
	СБР+СГ-2_(1:9)	10	+	-
	СБР+СГ-3_(1:9)	10	-	+
	СБРСГ3(1:9)+СГ-3_(1:1)	10	+	+

Тип	Название	Количество аттестованных элементов	Выборка	
			Обучение	Тест
АтС	СБРСГЗ(1:9)+СГ-3 (1:2)	10	+	+
	СБРСГЗ(1:9)+СГ-3 (1:4)	10	+	+
	СБРСГЗ(1:9)+СГ-3 (1:5)	10	+	+
	СБРСГЗ(1:9)+СГ-3 (1:5)	10	+	+
	СГ-1+ГБПГ (1:1)	34	+	+
	СГ-2+КВ (1:1)	16	+	-
	СГ-2+КВ (1:2)	16	-	+
	СГ-2+КВ (1:3)	16	+	-
	СГ-2+КВ (1:4)	16	-	+
	СГ-3+СТ-2 (1:1)	51	-	+
	СГД-2+КВ (1:1)	15	+	-
	СДУ+СГ-2 (1:1)	20	+	+
	СИ-1+СГ-2 (1:1)	16	+	+
	СИ-1+СГ-2 (1:2)	16	+	+
	СИ-2+СГ-2 (1:1)	20	+	+
	СИ-2+СГ-2 (1:2)	20	+	+
	СИ-3+СГ-2 (1:1)	19	+	+
	СИ-3+СГ-2 (1:2)	19	+	+
	СНК-2+СГ-1 (1:3)	7	+	+
	СНК-2+СГ-1 (1:5)	7	+	+
	СГХ-5+БИЛ-2 (1:1)	25	-	+
	СГХМ-4+СГ-2 (1:1)	28	+	+
СГХМ-4+СГД-2 (1:3)	30	+	+	
СГХМ-4+СГД-2 (1:6)	30	+	+	
Общее количество образцов в выборке			84	113

Примечание: знаками плюс (+) и прочерк (–) отмечено введение или не введение образца в обучающую и/или тестовую выборку, соответственно.

Таблица 4.12. Список спектральных линий элементов; размеры множеств АП для каждой линии и множеств ГЗ для каждого анализта; а также роль групп линий в структуре градуировочной модели

Элемент	Длина волны (нм); степень ионизации	Количество исследованных АП	Количество исследованных ГЗ	Роль в структуре градуировочной модели
Li	I 323,2644	5	30	Группа линий анализта
Li	I 274,131	5		
P	I 213,5467	6	61	Группа линий анализта
P	I 213,6182	6		
P	I 214,9144	6		
P	I 253,3981	6		
P	I 255,4913	6		
B	I 208,8891	6	65	Группа линий анализта
B	I 208,9564	6		
B	I 249,6772	6		
B	I 249,7723	6		
Mn	II 293,305	6	60	Группа линий анализта / Учёт неспектрального влияния и спектральных помех
Mn	II 293,931	6		
Mn	I 304,4572	6		
Mn	II 294,9205	6		
Mn	I 259,5763	6		
Ni	I 341,4763	6	62	Группа линий анализта / Учёт неспектрального влияния и спектральных помех
Ni	I 305,0818	4		
Ni	I 310,1555	4		
Ni	I 331,5663	4		
Ni	I 362,4732	2		

Элемент	Длина волны (нм); степень ионизации	Количество исследованных АП	Количество исследованных ГЗ	Роль в структуре градуировочной модели
Co	I 345,3511	6	32	Группа линий аналита / Учёт спектральных помех
Co	I 346,2803	4		
Co	I 238,0485	4		
V	I 318,3409	8	56	Группа линий аналита / Учёт несектрального влияния и спектральных помех
V	I 318,3983	8		
V	I 318,5385	8		
V	II 310,2289	8		
V	II 295,206	8		
Cr	I 301,4923	6	64	Группа линий аналита / Учёт спектральных помех
Cr	II 284,3249	5		
Cr	II 267,717	4		
Cr	II 265,8586	5		
W	I 294,698	5	23	Группа линий аналита / Учёт спектральных помех
W	I 289,645	5		
W	I 265,654	5		
Mo	I 317,0343	4	32	Группа линий аналита
Mo	I 319,3978	4		
Mo	I 320,8838	4		
Sn	I 317,5035	7	60	Группа линий аналита
Sn	I 283,999	7		
Ga	I 294,3637	4	32	Группа линий аналита
Ga	I 294,4173	4		
Pb	I 283,3053	6	69	Группа линий аналита
Pb	I 261,4174	6		
Pb	I 244,6181	4		
Pb	I 220,3534	4		
Cu	I 261,8365	6	59	Группа линий аналита / Учёт спектральных помех
Cu	I 282,437	5		
Zn	I 334,5015	8	93	Группа линий аналита
Zn	I 334,557	8		
Zn	I 328,2328	6		
Ag	I 328,068	4	114	Группа линий аналита
Ag	I 338,289	6		
Au	I 267,594	3	2	Линия аналита
Sb	I 206,838	6	70	Группа линий аналита
Sb	I 217,589	6		
Sb	I 287,7915	4		
Sb	I 267,064	4		
As	I 286,044	6	86	Группа линий аналита
As	I 278,022	4		
As	I 249,291	4		
As	I 238,118	4		
Tl	I 276,787	6	2	Линия аналита
Ge	I 265,1172	9	36	Группа линий аналита
Ge	I 303,9067	6		
In	I 325,6079	6	2	Линия аналита
Bi	I 306,772	8	42	Группа линий аналита
Bi	I 289,798	8		
Cd	I 326,1055	8	35	Группа линий аналита
Cd	I 214,439	8		
Nb	II 316,34	4	–	Учёт спектральных помех
Nb	II 295,088	4	–	

Элемент	Длина волны (нм); степень ионизации	Количество исследованных АП	Количество исследованных ГЗ	Роль в структуре градуировочной модели
Hg	I 253,6507	4	2	Группа линий анализа
Hg	I 313,1551	4	2	
Si	I 212,4123	6	–	Учёт неспектрального влияния и спектральных помех
Si	I 253,2381	6	–	
Si	I 251,9202	6	–	
Si	I 288,1579	4	–	
Al	I 308,2151	10	–	Учёт неспектрального влияния и спектральных помех
Al	I 305,0073	10	–	
Al	I 265,2476	8	–	
Mg	I 277,669	8	–	Учёт неспектрального влияния и спектральных помех
Mg	II 279,5528	8	–	
Ca	II 317,9332	8	–	Учёт неспектрального влияния и спектральных помех
Ca	II 315,8869	8	–	
Fe	I 335,5228	8	–	Учёт неспектрального влияния и спектральных помех
Fe	I 246,888	8	–	
Fe	I 301,6185	8	–	Учёт спектральных помех
Fe	II 238,8629	8	–	
Fe	II 262,8293	8	–	
Na	I 330,2368	2	–	Учёт неспектрального влияния
Na	I 330,2368	2	–	
Ti	II 308,8037	6	–	Учёт неспектрального влияния и спектральных помех
Ti	II 284,1942	6	–	

Примечание: знаком прочерк (–) отмечены элементы, для которых не проводилось градуирование.

### Обработка спектральной информации

Выбор оптимального аналитического параметра для каждой спектральной линии выполнен в ИПП АРДЭС в соответствии с моделями АС и ОАП (рис. 2.4 и 2.5) по формулами 2.2-2.7. В таблице 4.13 дано описание ОАП для каждой линии.

Таблица 4.13. Характеристики ОАП спектральных линий, используемых в методике ФР.1.31.2008.05150

Элемент	Длина волны, нм	Фон			Пик линии		
		Поиск границ линии	Зона поиска (± число диодов, шт.)	Способ вычисления фона	Поиск центра линии	Зона поиска (± число диодов, шт.)	Способ вычисления интенсивности; используемое число диодов, шт.
Li	323,2644	МЗП	13	ПМП	ПА	2	И-2
Li	274,131	МЗП	11	ПМП	ПА	1	И-1
P	213,5467	МЗП	20	ПМП	ПА	1	И-1
P	213,6182	МЗП	10	ПМП	ПА	1	И-2
P	214,9144	МЗП	10	ПМП	ПА	1	И-1
P	253,3981	МЗП	10	ПМП	ПА	1	И-1
P	255,4913	МЗП	10	ПМП	ПА	1	И-1
B	208,8891	МЗП	5	Сл	ПА	1	И-1
B	208,9564	МИФ	20	ПМП	ПА	2	И-2
B	249,6772	МЗП	8	Спр	ПА	2	И-1
B	249,7723	МИФ	20	ПМП	ПА	2	П
Mn	293,305	МЗП	25	ПМП	ПА	1	И-3
Mn	293,931	МЗП	10	ПМП	ПА	2	И-3
Mn	304,4572	МЗП	20	ПМП	ПА	2	И-3
Mn	294,9205	МИФ	20	ПМП	ПА	2	И-2

Элемент	Длина волны, нм	Фон			Пик линии		
		Поиск границ линии	Зона поиска (± число диодов, шт.)	Способ вычисления фона	Поиск центра линии	Зона поиска (± число диодов, шт.)	Способ вычисления интенсивности; используемое число диодов, шт.
Mn	259,5763	МЗП	10	ПМП	ПА	1	И-1
Ni	341,4763	МЗП	10	ПМП	ПА	2	И-3
Ni	305,0818	МЗП	10	ПМП	ПА	2	И-1
Ni	310,1555	МЗП	10	ПМП	ПА	2	И-1
Ni	331,5663	МЗП	10	Спр	ПА	2	И-3
Ni	362,4732	МЗП	15	Спр	ПА	1	И-2
Co	345,3511	МЗП	7	Сл	ПА	2	И-2
Co	346,2803	МИФ	10	ПМП	ПА	1	И-1
Co	238,0485	МЗП	8	Сл	ПА	1	И-1
V	318,3409	МЗП	15	Сл	ПА	2	И-3
V	318,3983	МЗП	20	ПМП	ПА	2	И-3
V	318,5385	МЗП	20	ПМП	ПА	2	И-3
V	310,2289	МЗП	8	Спр	ПА	2	И-1
V	295,206	МЗП	8	ПМП	ПА	2	И-1
Cr	301,4923	МЗП	11	ПМП	ПА	2	П
Cr	284,3249	МИФ	10	ПМП	ПА	2	И-1
Cr	267,717	МЗП	11	ПМП	ПА	1	И-1
Cr	265,8586	МЗП	11	ПМП	ПА	0,5	И-1
W	294,698	МЗП	5	Сл	ПА	1	И-1
W	289,645	МЗП	15	ПМП	ПА	1	И-1
W	265,654	МЗП	12	ПМП	ПА	1	И-1
Mo	317,0343	МИФ	10	ПМП	ПА	2	И-2
Mo	319,3978	МЗП	15	ПМП	ПА	2	И-2
Mo	320,8838	МЗП	15	ПМП	ПА	2	И-2
Sn	317,5035	МИФ	20	Сл	ПА	2	И-1
Sn	283,999	МИФ	20	Сл	ПА	2	И-1
Ga	294,3637	МИФ	20	Сл	ПА	2	И-1
Ga	294,4173	МЗП	16	Сл	ПА	1	И-1
Pb	283,3053	МЗП	15	ПМП	ПА	2	И-1
Pb	261,4174	МЗП	11	Спр	ПА	1	И-2
Pb	244,6181	МЗП	10	ПМП	ПА	1	И-1
Pb	220,3534	МИФ	20	Сл	ПА	1	И-1
Cu	261,8365	МЗП	25	Сл	ПА	1	И-1
Cu	282,437	МЗП	32	Спр	ПА	1	И-1
Zn	334,5015	МЗП	10	Спр	ПА	2	И-1
Zn	334,557	МЗП	10	Спр	ПА	1	И-1
Zn	328,2328	МЗП	15	Сл	ПА	2	И-3
Ag	328,068	МИФ	20	ПМП	ПА	1	И-3
Ag	338,289	МИФ	6	ПМП	ПА	2	И-1
Au	267,594	МИФ	20	ПМП	ПА	1	И-1
Sb	206,838	МЗП	5	ПМП	ПА	1	И-1
Sb	217,589	МЗП	10	ПМП	ПА	2	И-2
Sb	287,7915	МЗП	6	ПМП	ПА	1	И-2
Sb	267,064	МЗП	10	ПМП	ПА	1	И-2
As	286,044	МЗП	5	Спр	ПА	1	И-1
As	278,022	МЗП	20	ПМП	ПА	1	И-1
As	249,291	МЗП	20	ПМП	ПА	1	И-1
As	238,118	МИФ	10	Сл	ПА	1	И-1
Tl	276,787	МЗП	15	ПМП	ПА	2	И-1

Элемент	Длина волны, нм	Фон			Пик линии		
		Поиск границ линии	Зона поиска (± число диодов, шт.)	Способ вычисления фона	Поиск центра линии	Зона поиска (± число диодов, шт.)	Способ вычисления интенсивности; используемое число диодов, шт.
Ge	265,1172	МЗП	10	ПМП	ПА	1	И-1
Ge	303,9067	МЗП	10	ПМП	ПА	1	И-1
In	325,6079	МЗП	10	ПМП	ПА	1	И-1
Bi	306,772	МЗП	30	ПМП	ПА	2	И-1
Bi	289,798	МЗП	40	ПМП	ПА	2	И-1
Cd	326,1055	МЗП	10	Сл	ПА	1	И-1
Cd	214,439	МЗП	10	ПМП	ПА	1	И-1
Nb	316,34	МИФ	20	ПМП	ПА	1	И-1
Nb	295,088	МЗП	7	ПМП	ПА	1	И-1
Hg	253,6507	МИФ	10	Сл	ПА	1	И-1
Hg	313,1551	МИФ	10	Сл	ПА	1	И-1
Si	212,4123	МЗП	20	ПМП	ПА	2	И-5
Si	253,2381	МЗП	20	ПМП	ПА	2	И-5
Si	251,9202	МЗП	25	Спр	ПА	2	И-6
Si	288,1579	МИФ	35	ПМП	ПА	2	П
Al	308,2151	МИФ	20	ПМП	ПА	2	П
Al	305,0073	МЗП	10	Сл	ПА	1	И-3
Al	265,2476	МИФ	20	ПМП	ПА	1	И-2
Mg	277,669	МЗП	12	ПМП	ПА	2	И-3
Mg	279,5528	МЗП	55	ПМП	ПА	2	И-6
Ca	317,9332	МЗП	25	ПМП	ПА	2	И-3
Ca	315,8869	МЗП	15	ПМП	ПА	2	И-3
Fe	335,5228	МЗП	20	ПМП	ПА	2	И-3
Fe	246,888	МИФ	20	ПМП	ПА	2	П
Fe	301,6185	МЗП	15	ПМП	ПА	2	И-3
Fe	238,8629	МЗП	15	ПМП	ПА	2	И-3
Fe	262,8293	МИФ	20	ПМП	ПА	2	П
Na	330,2368	МЗП	27	ПМП	ПА	2	П
Ti	308,8037	МИФ	20	ПМП	ПА	2	П
Ti	284,1942	МИФ	10	Сл	ПА	2	И-1

Примечание: МИФ – минимум интенсивности фона; МЗП – минимум в зоне поиска; ПМП – под максимумом пика; Сл – слева; Спр – справа; ПА – полуавтоматический; И – интеграл; П – площадь.

Как известно, при введении вещества в плазменный разряд по способу вдувания-просыпки ярко проявляются систематические погрешности, обусловленные разнообразным минеральным и гранулометрическим составом, матричными влияниями и спектральными помехами, даже для легколетучих элементов (Ag, As, Bi, Ge и др.). Снижение погрешностей достигается использованием ОГЗ для каждого аналита, которые содержат ОАП линий макроэлементов, линий-аналогов мешающих элементов и группы линий аналита (одновременно атомные и ионные спектральные линии). Для определения содержания каждого аналита с помощью модуля АГК установлены структуры *n*-мерных градуировок, и далее из множества возможных градуировок выбраны оптимальные в соответствии с моделью ОГЗ (рис. 2.7) и формулами (2.9)-(2.2) (табл. 4.14). Содержания всех элементов (кроме Au, Tl, In, Hg) определяются по многомерным градуировкам, построенным в ИПП АРДЭС. Сложность построения *n*-мерных

градуировок для Au, Pt, In и Hg связана с тем, что в большинстве градуировочных СО содержания макрокомпонентов не аттестованы. Кроме этого, на величину интегрального сигнала Au влияют размеры частиц, содержащих золото, их распределение в пробе и представительность аналитической навески.

Таблица 4.14. Структура ОГЗ, применяемых при определении содержаний аналитов

Аналит	Тип градуировки	Линии (нм), используемые в градуировке	
		Аналита	Петрогенных и мешающих элементов
Li	МЛР	274,131; 323,2644	Si-212,4123; 253,2381; Mn-293,931; 304,4572; 294,9205; Ni-341,4763; 305,0818; Cr-301,4923; 284,3249; Al-308,2151; 256,7984; Mg-279,5528; 277,669; Ca-317,9332; 315,8869; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Na-330,2368; Ti-308,8037; 284,1942
P	МЛР	213,547; 213,6182; 214,9144; 253,3981; 255,3262; 255,4913	Si-212,4123; 253,238; Mg-279,5528; 277,669; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Ca-315,8869; 317,9332
B	МЛР	208,8891; 208,9564; 249,6772; 249,7723	Si-212,4123; 253,238; Al-265,2476; 308,2151; Mg-279,5528; 277,669; Ti-308,8037; 284,1942; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Na-330,2368; Ca-315,8869; 317,9332
Mn	ПЛС-11	294,9205; 257,6105; 259,3724	Ni-305,0818; 341,4763; Cr-301,4923; Cu-282,437; 261,8365; Si-212,4123; 253,238; Al-265,2476; 308,2151; Mg-279,5528; 277,669; Ti-308,8037; 284,1942; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Na-330,2368; Ca-315,8869; 317,9332
Ni	ПЛС-11	305,0818; 310,1555; 341,4763	Co-345,3511; 346,2803; V- 295,206; 310,2289; Cr-301,4923; Si-212,4123; 253,238; Al-265,2476; 308,2151; Mg-279,5528; 277,669; Ti-308,8037; 284,1942; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Na-330,2368; Ca-315,8869; 317,9332
Co	ПЛС-9	345,3511; 346,2803	Cr-301,4923; Si-212,4123; 253,238; Al-265,2476; 308,2151; Mg-279,5528; 277,669; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Na-330,2368; Ca-315,8869; 317,9332
V	МЛР	295,206; 310,2289	Co-345,3511; 346,2803; V- 295,206; 310,2289; Cr-301,4923; Si-212,4123; 253,238; Al-265,2476; 308,2151; Mg-279,5528; 277,669; Ti-308,8037; 284,1942; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Na-330,2368; Ca-315,8869; 317,9332
Cr	ПЛС-12	301,4923; 284,3249; 267,717	Ni-305,0818; 341,4763; V- 295,206; 310,2289; Cu-282,437; 261,8365; Mn-294,9205; 257,6105; 259,3724; Si-212,4123; 253,238; Al-265,2476; 308,2151; 305,0073; Mg-279,5528; 277,669; Ti-308,8037; 284,1942; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Na-330,2368; Ca-315,8869; 317,9332
W	ПЛС-8	294,698; 289,645; 265,654	Nb-316,340; 295,088; Si-212,4123; 253,2381; 251,9202; 288,1579; Mg-279,5528; 277,669; Ca-317,9332; 315,8869; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Na-330,2368; Ti-308,8037
Mo	ПЛС-12	317,0343; 319,3978; 320,8838	Ni-305,0818; 341,4763; Co-345,3511; 346,2803; Cr-301,4923; Cu-282,437; 261,8365; Si-212,4123; 253,238; Al-265,2476; 308,2151; Mg-279,5528; 277,669; Ti-308,8037; 284,1942; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Na-330,2368; Ca-315,8869; 317,9332
Sn	ПЛС-10	317,5035; 283,999	Ni-305,0818; 341,4763; Cr-301,4923; Si-212,4123; 253,238; Al-265,2476; 308,2151; Mg-279,5528; 277,669; Ti-308,8037; 284,1942; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Na-330,2368; Ca-315,8869; 317,9332
Ga	ПЛС-10	294,3636; 294,4173	V-318,3983; 318,5385; 310,2289; Cr-301,4923; 284,3249; Mo-317,0343; 319,3978; 320,8838; Si-212,4123; 253,2381; Mg-279,5528; 277,669; Ca-317,9332; 315,8869; Fe-335,5228 ; 246,888; 301,6185; Na-330,2368 ; Ti-308,8037; 284,1942

Аналит	Тип градуировки	Линии (нм), используемые в градуировке	
		Аналита	Петрогенных и мешающих элементов
Pb	ПЛС-11	283,305; 261,417; 239,3792	Co-345,3511; 346,2803; V- 295,206; 310,2289; Cr-301,4923; Cu-282,437; 261,8365; Si-212,4123; 253,238; Al-265,2476; 308,2151; Mg-279,5528; 277,669; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Na-330,2368; Ca-315,8869; 317,9332
Cu	ПЛС-8	282,437; 261,8365;	Si-212,4123; 253,238; Al-265,2476; 308,2151; 305,0073; Mg-279,5528; 277,669; Ti-308,8037; 284,1942; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Na-330,2368; Ca-315,8869; 317,9332
Zn	МЛР	334,5015; 334,557; 328,2328; 213,8573	Ni-305,0818; 341,4763; V- 295,206; 310,2289; Cr-301,4923; Cu-282,437; 261,8365; Mn-294,9205; 257,6105; 259,3724; Si-212,4123; 253,238; Al-265,2476; 308,2151; Mg-279,5528; 277,669; Ti-308,8037; 284,1942; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Na-330,2368; Ca-315,8869; 317,9332
Ag	МЛР	328,068; 338,289	Cr-301,4923; Cu-282,437; 261,8365; Mn-294,9205; 257,6105; 259,3724; Si-212,4123; 253,238; Mg-279,5528; 277,669; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185
Au	МНК	267,594	нет
Sb	МЛР	206,838; 217,589	Si-212,4123; 253,238; Al-265,2476; 308,2151; Mg-279,5528; 277,669; Ti-308,8037; 284,1942; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Na-330,2368; Ca-315,8869; 317,9332
As	ПЛС-13	238,118; 286,044; 197,198	Ni-305,0818; 341,4763; Co-345,3511; 346,2803; V- 295,206; 310,2289; Cr-301,4923; Cu-282,437; 261,8365; Mn-294,9205; 257,6105; 259,3724; Si-212,4123; 253,238; Al-265,2476; 308,2151; Mg-279,5528; 277,669; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Na-330,2368; Ca-315,8869; 317,9332
Tl	МНК	276,787	нет
Ge	ПЛС-7	265,1172; 303,9067	Nb-316,34; 295,088; Si-212,4123; 253,238; Al-265,2476; 308,2151; Mg-279,5528; 277,669; Fe-335,5228; 246,888; 301,6185; Ca-315,8869; 317,9332
In	МНК	325,6079	нет
Bi	ПЛС-8	306,772; 289,798	Mn-304,4572; 294,9205; W-294,698 ; 289,645; Si-212,4123; 253,2381; 251,9202; Mg-279,5528; 277,669; Ca-317,9332; 315,8869; Fe-335,5228 ; 246,888; 301,6185; 238,8629; Na-330,2368
Cd	ПЛС-8	326,1055; 214,441	Mn-304,4572; 294,9205; Ni-341,4763; 305,0818; Co-345,3511; 346,2803; Si-253,2381; 251,9202; 288,1579; Ca-317,9332; 315,8869; Fe-335,5228 ; 246,888; 301,6185; 238,8629; 262,8293; Na-330,2368
Hg	МНК	253,6507; 313,1551	нет

Примечание: для ПЛС градуировок для через тире указано количество главных компонент.

### **Показатели качества результатов: правильность, воспроизводимость, информативность**

Результаты определения некоторых аналитов в СОгорных пород, руд, осадков, почв и золы ТЭС (табл. 4.15, рис. 4.6) при применении коммерческого ПО АТОМ характеризуются большими систематическими погрешностями из-за разнообразия минерального и гранулометрического состава, матричных влияний и спектральных помех даже для элементов, которые полностью успевают испариться из поступающей в разряд аналитической навески (Ag, As, Bi, Ge и др.).

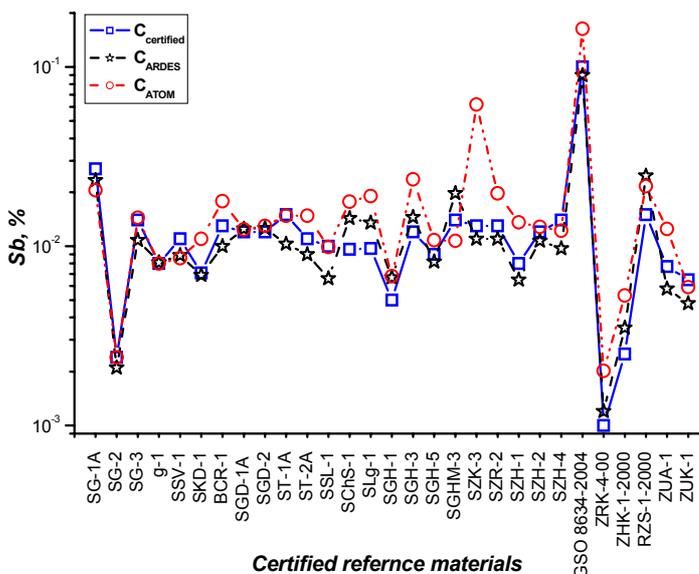


Рис. 4.6. Точность предсказания содержания Sb в зависимости от макросостава SO.

Точность предсказания по разным градуировочным моделям в зависимости от макросостава SO для соответствующих элементов показана на рисунке 4.6. Результаты определения сурьмы в SO обучающей и тестовой выборок, полученные классическим МНК и многомерными градуировками; а также их размахи ОСП, приведены на рисунке 4.7. Точное измерение интенсивности аналитических линий с использованием МАЭС без многомерного градуирования не

обеспечивает надёжной информацией. Снижение систематических погрешностей достигнуто использованием оптимальных многомерных градуировочных зависимостей для каждого аналита.

Сравнение результатов анализа, полученных разными методами (табл. 4.16 и 4.17, рис. 4.8) показывает их хорошую сходимость и повторяемость во времени. Все аналитические методы, за исключением АЭС ДР, оперируют аналитическими навесками 200-500 мг. Круг определяемых элементов РФА, ААА и ПФ значительно уже, чем у атомно-эмиссионных методик. Кроме этого, для ААА, ПФ и АЭС ИСП необходим перевод твёрдых образцов в раствор, что приводит к анализу меньшего числа аналитов и сужению

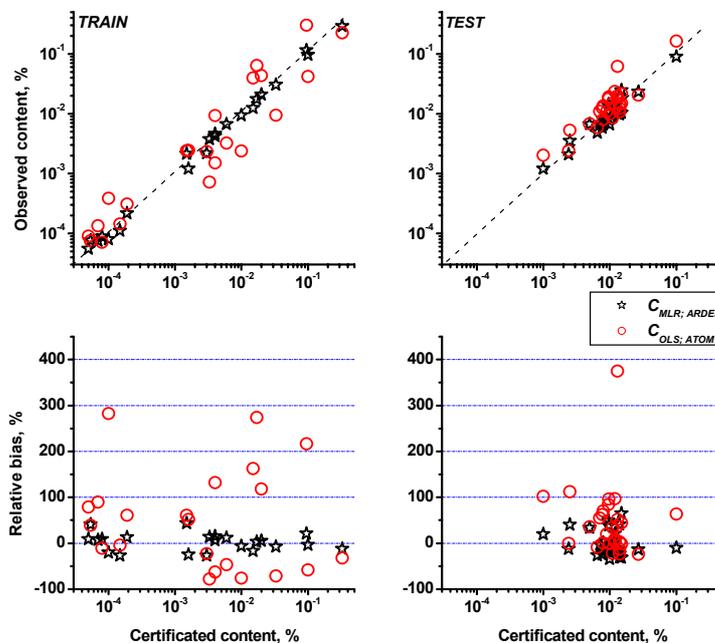


Рис. 4.7. Результаты обучения и предсказания содержаний Sb, полученные классическим МНК и многомерными градуировками; соответствующие размахи ОСП.

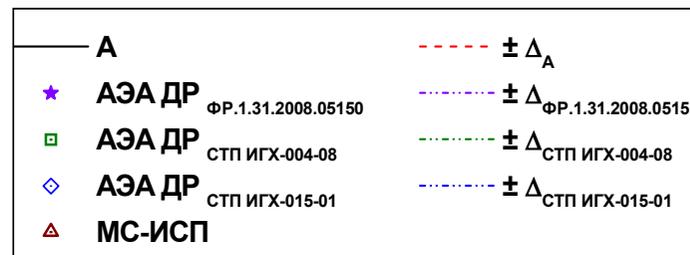
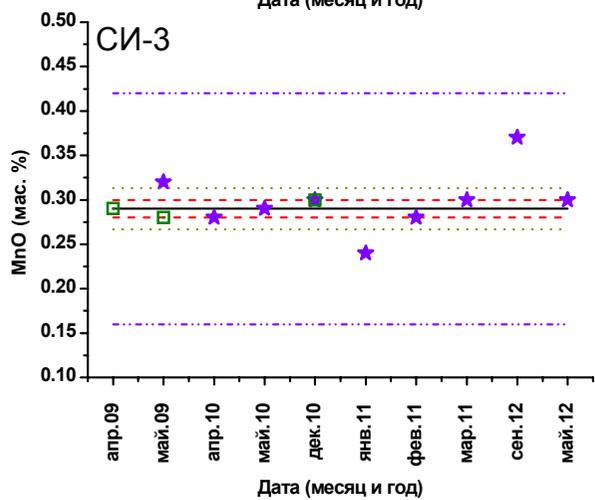
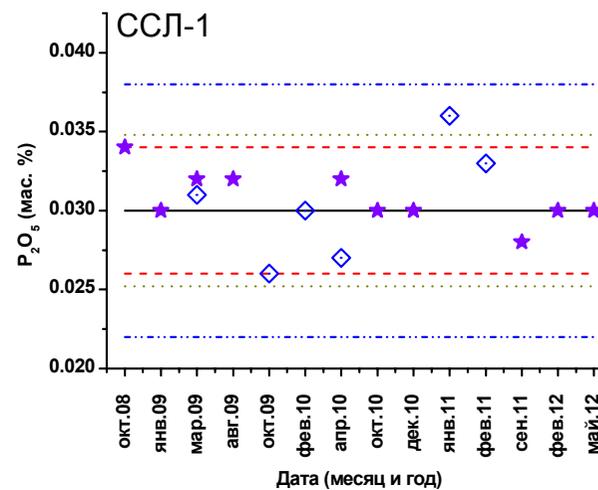
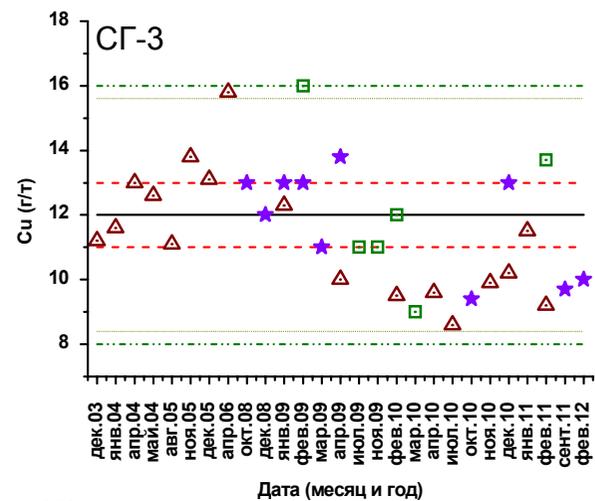


Рис. 4.8. Пример стабильности предсказания содержаний в СО [134].

Таблица 4.15. Результаты определения (г/т) некоторых аналитов в СО разного состава с помощью различного программного обеспечения

Образец		C <sub>атт</sub>	C <sub>АРДЭС</sub>	C <sub>АТОМ</sub>	C <sub>ат</sub>	C <sub>АРДЭС</sub>	C <sub>АТОМ</sub>	C <sub>ат</sub>	C <sub>АРДЭС</sub>	C <sub>АТОМ</sub>	C <sub>ат</sub>	C <sub>АРДЭС</sub>	C <sub>АТОМ</sub>
Тип	Название	Li			P			B			V		
Породы	СА-1	58 ± 7	51 ± 1	54 ± 11	790 ± 44	790 ± 10	830 ± 170	87 ± 21	76 ± 7	73 ± 8	170 ± 30	130 ± 10	178 ± 40
	СГ-1А	390 ± 20	390 ± 60	550 ± 10	60 ± 13	61 ± 1	73 ± 1	10 ± 1	13 ± 1	4,0 ± 0,1	5 ± 1	4,0 ± 0,3	7 ± 1
	СГД-2	12 ± 2	12 ± 1	< 15	4500 ± 85	4100 ± 70	3550 ± 150	15	17 ± 1	18 ± 0,3	250 ± 24	250 ± 120	196 ± 50
	СИ-1	2,5	< 10	15 ± 5	65 ± 17	47 ± 2	194 ± 10	–	6,5 ± 0,4	4 ± 0,03	23 ± 7	21 ± 1	48 ± 1
	СКД-1	30 ± 4	29 ± 3	20 ± 2	740 ± 44	710 ± 3	611 ± 60	46 ± 8	41 ± 1	47 ± 2	96 ± 10	100 ± 5	101 ± 3
	СТ-1А	14 ± 2	14 ± 1	< 15	910 ± 44	1000 ± 20	939 ± 60	15 ± 2	13 ± 1	15 ± 0,3	320 ± 20	290 ± 20	273 ± 40
Руда	СЗК-3	10	< 10	99 ± 37	1500	1400 ± 100	1280 ± 500	40	37 ± 2	22 ± 1	–	110 ± 2	35 ± 1
Осадки	БИЛ-1	37 ± 4	39 ± 2	45 ± 4	1500 ± 65	1700 ± 70	2780 ± 190	34 ± 6	40 ± 1	34 ± 1	110 ± 11	99 ± 3	124 ± 10
	СГХМ-3	20 ± 5	20 ± 3	53 ± 8	7900 ± 218	5800 ± 10	3400 ± 20	13 ± 4	13 ± 1	9,0 ± 0,5	70 ± 10	64 ± 1	58 ± 5
Зола	ЗУК-2	9	< 10	< 15	100	100 ± 10	146 ± 20	70	100 ± 1	115 ± 10	63 ± 7	53 ± 1	18 ± 1
Почвы	СКР-1	50 ± 10	45 ± 2	38 ± 2	440 ± 44	430 ± 20	550 ± 40	60 ± 20	67 ± 5	71 ± 6	180 ± 30	130 ± 2	204 ± 10
	СЧТ-1	23 ± 3	30 ± 3	48 ± 19	790 ± 87	920 ± 30	1290 ± 20	56 ± 4	67 ± 7	71 ± 7	78 ± 7	110 ± 10	120 ± 10
		W			Sb			Bi			Cd		
Породы	СА-1	1,1	1,1 ± 0,1	1,7 ± 0,3	–	2,1 ± 0,7	1,9 ± 1,0	–	0,7 ± 0,2	< 1	–	0,7 ± 0,2	< 1
	СГ-1А	2,3 ± 0,4	2,3 ± 0,3	2,2 ± 0,2	0,7	1,3 ± 0,1	< 1,5	3	3,7 ± 1,0	3,9 ± 0,4	0,2 ± 0,002	< 0,5	< 1
	СГД-2	0,7	0,7 ± 0,4	1,0 ± 0,1	–	1,5 ± 0,1	< 1,5	–	0,5 ± 0,1	< 1	–	1,0 ± 0,2	1,9 ± 1,0
	СИ-1	–	1,2 ± 0,2	1,1 ± 0,03	–	< 0,5	< 1,5	–	0,9 ± 0,04	3,2 ± 0,1	–	1,1 ± 0,2	< 1
	СКД-1	–	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,8	0,8 ± 0,1	2,0 ± 0,5	–	0,6 ± 0,1	< 1	–	< 0,5	< 1
	СТ-1А	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,2	1,3 ± 0,1	1	1,2 ± 0,2	1,9 ± 0,8	–	0,5 ± 0,1	< 1	0,1	< 0,5	1,0 ± 0,4
Руда	СЗК-3	20	17 ± 7	20 ± 2	200 ± 20	210 ± 50	155 ± 10	1,5	2,3 ± 0,1	7,9 ± 0,5	5	6,6 ± 0,5	3,6 ± 0,5
Осадки	БИЛ-1	4,3	3,6 ± 0,1	2,5 ± 0,3	0,95	1,0 ± 0,1	2,3 ± 0,1	–	1,2 ± 0,2	1,6 ± 0,03	–	< 0,5	< 1
	СГХМ-3	25 ± 7	30 ± 5	12 ± 1	–	3,6 ± 0,1	7,0 ± 0,1	–	4 ± 0,3	5,8 ± 0,12	–	2,1 ± 0,1	1,4 ± 0,2
Зола	ЗУК-2	1,4	1,5 ± 0,3	< 0,7	3 ± 0,5	3,6 ± 0,2	1,9 ± 0,1	0,5	0,9 ± 0,02	< 1	0,2	0,5 ± 0,1	< 1
Почвы	СКР-1	–	3,0 ± 0,4	3,1 ± 0,2	–	0,9 ± 0,2	2,9 ± 0,1	–	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,07	0,1 ± 0,03	< 0,5	< 1
	СЧТ-1	–	2,6 ± 0,2	3,2 ± 1,0	–	2,1 ± 0,3	1,5 ± 0,1	–	0,6 ± 0,1	< 1	0,1 ± 0,02	< 0,5	< 1

Примечание: прочерк (–) указывает на отсутствие аттестованного (рекомендованного) значения.

Таблица 4.16. Результаты определения (г/т) некоторых элементов в пробах горных пород и полиметаллических руд прямым АЭА ДР и АЭС ИСП

Тип объекта	Название проб	P		V		Cr		W		Mo		Sn		Ga	
		{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}
Горные породы	PR2100083	380	357	28	12	65	52	8,1	<20	3,2	3,1	3,2	<20	20	34
	25965	810	842	120	155	75	95	2,1	<20	12	18	46	42	23	25
	№1	710	642	130	121	380	306	22	31	6,6	6,38	<1,5	<20	16	11
Руды	AS26a5007	770	461	88	–	30	–	2,1	–	150	158	2,3	–	18	–
	204406	210	459	70	–	31	–	1,9	–	1,2	<10	360	–	<10	–
	МК-15.8.2	1100	1040	67	–	180	–	2,9	–	1,1	<10	20	–	40	–
		Pb		Cu		Zn		Ag		Au		Sb		As	
		{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}
Горные породы	PR2100083	15	8	35	29	47	21	0,21	<0,5	1,1	<1,0	2,4	<5,0	10500	9294
	25965	455	499	160	190	1500	1377	2,7	2,1	<0,9	<1,0	2,4	<5,0	79	60
	№1	47	31	1100	575	210	222	0,68	<0,5	<0,9	<1,0	9	7,3	170	133
Руды	AS26a5007	4	<100	7000	5500	40	<100	1,3	<5,0	<0,9	<1,0	30	<50	62	<50
	204406	>1%	44,7%	740	533	>3%	14,8%	>11	4105	<0,9	<1,0	3400	4315	25	<50
	МК-15.8.2	50	<100	>1%	5,84%	<200	<100	11	12	<0,9	5,1	26	<50	30	<50
		Tl		Bi		Cd		Hg							
		{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}						
Горные породы	PR2100083	1,0	<5,0	50	28	<1,0	<1,0	<10	5,7						
	25965	3,3	<5,0	3,1	<5	12	11	<10	<2,0						
	№1	<0,3	<5,0	36	13	3,5	2,0	<10	2,2						
Руды	AS26a5007	<0,3	<50	1,1	<50	<1,0	<10	<10	<20						
	204406	0,64	<50	<0,3	<50	800	882	17	25						
	МК-15.8.2	<0,3	<50	7,2	<50	3,3	<10	<10	<20						

Примечание. прочерк (–) указывает на результатов анализа; {I} – АЭА ДР ФР.1.31.2008.05150,  $s_r=0,1\div0,25$ ; {II} – АЭА ИСП (StewartGroup Geochemical and Assay)

Таблица 4.17. Результаты определения (г/т) некоторых элементов в пробах почв (геоэкологический мониторинг), полученные АЭА ДР, АЭА Пл, РФА и ААА

Тип объекта	Название проб	Li		P		Mn			Ni		Co		V		Cr		Cu		Zn	
		{I}	{III}	{I}	{IV}	{I}	{IV}	{V}	{I}	{V}										
Почва с углём и золой (территория ТЭС)	2010-4	22	21	635	770	690	620	595	25	24	14	10	50	–	59	72	51	40	120	104
Уголь	2010-5	12	10	168	–	< 140	150	120	6,0	7,0	4,7	4	52	–	35	20	8,5	12	40	20
Почва (промышленная зона)	2010-6	23	21	655	570	950	750	925	59	56	15	12	65	60	97	119	99	96	160	166
	2010-9	23	26	980	1220	750	780	875	50	39	15	18	79	90	57	107	210	295	310	305
Почва (юрточный район)	2010-25	26	26	1200	1600	570	660	690	15	27	9,2	11	90	80	63	71	22	26	86	82
	2010-38	27	42	1150	1210	650	700	820	41	25	13	13	77	90	64	59	35	24	97	92

Примечание. прочерк (–) указывает на результатов анализа; {I} – результаты АЭА ДР ФР.1.31.2008.05150  $s_r=0,1 \div 0,25$ ; {III} – результаты ПФ [95]; {IV} – результаты РФА [93]; {V} – результаты ААА [97]

диапазонов их определяемых содержаний, т.е. потери значительной доли информации (табл. 4.16). Использование многомерного градуирования в методике АЭА ДР по способу вдувания-просьпки обеспечило улучшение правильности результатов анализа. В таблице 4.18 приведены метрологические характеристики разработанной методики. Показатель информативности разработанной методики составил 1023 бит, прирост – более 500 бит, по сравнению с аналогичной методикой визуального ПКАЭА.

Таблица 4.18. Диапазоны измерения содержаний элементов и характеристики погрешности их измерения

Аналит	Диапазон определяемых содержаний, % мас.	Характеристика погрешности измерения, $\pm\Delta$ , % мас. (P=0,95)	Категория анализа	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), % (P=0,95)	Предел воспроизводимости (для двух результатов определений), % (P=0,90)
Li	От 0,001 до 0,005	0,59 С	IV	0,55 С	0,63 С
	От 0,005 до 0,03 вкл.	0,49 С		0,22 С	0,43 С
P	От 0,005 до 0,05	0,26 С	IV	0,26 С	0,37 С
	От 0,05 до 0,5 вкл.	0,24 С	V	0,30 С	0,33 С
B	От 0,0005 до 0,0018	0,59 С	III	0,55 С	0,63 С
	От 0,0018 до 0,05 вкл.	0,53 С		0,25 С	0,44 С
Mn	От 0,005 до 0,02	0,69 С	IV	0,26 С	0,98 С
	От 0,02 до 0,3 вкл.	0,46 С		0,18 С	0,66 С
Ni	От 0,0005 до 0,02 вкл.	0,45 С	IV	0,45 С	0,64 С
Co	От 0,00005 до 0,02 вкл.	0,39 С	III	0,30 С	0,55 С
V	От 0,00028 до 0,0055	0,59 С	III	0,53 С	0,83 С
	От 0,0055 до 0,03 вкл.	0,41 С		0,20 С	0,58 С
Cr	От 0,00068 до 0,0034	0,47 С	IV	0,35 С	0,64 С
	От 0,0034 до 0,034 вкл.	0,27 С		0,28 С	0,38 С
W	От 0,00007 до 0,005	0,59 С	IV	0,53 С	0,83 С
	От 0,005 до 0,2 вкл.	0,49 С		0,21 С	0,58 С
Mo	От 0,00005 до 0,005 вкл.	0,59 С	III	0,36 С	0,83 С
Sn	От 0,0002 до 0,005 вкл.	0,59 С	III	0,29 С	0,83 С
Ga	От 0,0001 до 0,005 вкл.	0,38 С	IV	0,27 С	0,56 С
Pb	От 0,0005 до 0,05 вкл.	0,41 С	III	0,38 С	0,58 С
Cu	От 0,005 до 0,5 вкл.	0,49 С	III	0,34 С	0,69 С
Zn	От 0,002 до 0,019 вкл.	0,49 С	IV	0,53 С	0,69 С
	Свыше 0,02 до 0,5 вкл.	0,35 С		0,48 С	0,50 С
Ag	От 0,000002 до 0,001 вкл.	0,42 С	IV	0,48 С	0,62 С
Au	От 0,000005 до 0,003 вкл.	0,39 С	IV	0,42 С	0,55 С
Sb	От 0,00005 до 0,0002	0,58 С	IV	0,67 С	0,83 С
	От 0,0002 до 0,02 вкл.	0,42 С		0,48 С	0,78 С
As	От 0,00005 до 0,049 вкл.	0,45 С	IV	0,48 С	0,62 С
Tl	От 0,00003 до 0,01 вкл.	0,47 С	IV	0,46 С	0,59 С
Ge	От 0,00002 до 0,0049 вкл.	0,39 С	III	0,25 С	0,55 С
In	От 0,0001 до 0,01 вкл.	0,46 С	IV	0,45 С	0,64 С
Bi	От 0,00003 до 0,005	0,59 С	IV	0,53 С	0,69 С
	От 0,005 до 0,01 вкл.	0,49 С		0,38 С	0,58 С
Cd	От 0,00003 до 0,005	0,59 С	IV	0,55 С	0,70 С
	От 0,005 до 0,01 вкл.	0,49 С		0,28 С	0,40 С
Hg	От 0,001 до 0,10 вкл.	0,47 С	IV	0,35 С	0,64 С

### 4.3. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб

#### Описание методик

Две методики сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения содержаний Au и Ag, Pt и Pd и гранулометрического состава их частиц в горных породах, рудах и почвах [133, 135, 198] явились результатом адаптации к современному спектральному комплексу существовавшей методики АЭА ДР с регистрацией аналитических сигналов на ФЭУ [169]. Сцинтилляционный АЭА ДР используется для определения валовых содержаний аналитов, оценки состава фаз размером более 2 мкм, представленных частицами самородных металлов (золота, серебра – БМ и элементов платиновой группы) или их минералов [50, 145, 198]. В методиках использованы непрерывное введение порошков проб без дополнительных процедур пробоподготовки и сцинтилляционная регистрация спектров. Спектральная установка состоит из устройства ПОТОК со встроенным электродуговым генератором "Шаровая молния"; спектрографа СТЭ-1, у которого вместо кассеты установлен анализатор МАЭС из четырёх линеек с базовой экспозицией записи спектра 4 мс. Спектральный диапазон охватывает четыре отрезка длин волн (нм): 242÷254; 266÷277; 313÷328; 330÷344. Обратная дисперсия для первых двух интервалов 0,37 нм/мм, а для остальных – 0,47 нм/мм. Условия получения и регистрации сцинтилляционных указаны в таблице 4.19. В каждом спектре регистрировали группы линий аналитов и контрольных линий интерферентов для учёта спектральных помех (табл. 4.20).

Таблица 4.19. Условия получения и регистрации сцинтилляционных спектров

Аналит	Режим работы генератора "Шаровая молния" и устройства ПОТОК		Режим работы высокоскоростной МАЭС, устанавливаемый в программе АТОМ		
	Характеристики тока		Скорость подачи пробы в плазму, мг/с	Полная экспозиция (время непрерывной регистрации), с	Количество спектров, шт.
	Тип	Сила, А			
Au, Ag	Переменный	22	8,8	16	4000
Pt, Pd	Переменный	27,5			

Аналитическая навеска для одного параллельного измерения составила 150 мг [199]. Для образцов с содержанием Au 0,004÷0,5 г/т для каждого единичного определения измеряли четыре параллельных, а при содержаниях Au ≥ 0,5 г/т единичное определение состояло из двух параллельных измерений., согласно рекомендации [50]. Обучающие и тестовые выборки были составлены из стандартных образцов горных пород, руд, продуктов их переработки, почв и проб, проанализированных пробирным методом (табл. 4.21). Образцы с минимальным содержанием БМ подобраны в соответствии с кларками этих элементов [113] (г/т): Ag – 0,06; Au – 0,004; Pt – 0,005; Pd – 0,01.

Таблица 4.20. Аналиты и интерференты, их регистрируемые длины волн

Аналит		Интерферент		
Элемент	Степень ионизации; длина волны, нм	Элемент; степень ионизации; длина волны, нм	Содержание, с которого проявляется влияние, мас. %	Элемент; степень ионизации; длина волны контрольной линии, нм
Au	I 267,595	W II 267,586	0,1	W I 272,435
		Ta II 267,59	нет данных	Ta II 271,467
		Nb II 267,594	0,1	Nb II 316,34
		Fe I 267,616	нет данных	Fe I 267,906
Ag	I 328,068	Mn I 328,0763	0,1	Mn I 325,841
	I 338,289	Молекулярная полоса CN		
		Sb II 338,309	0,5	Sb I 326,758
Pt	I 265,945	Fe I 265,924	10	Fe I 267,906
Pd	I 324,27	Ti II 324,199	0,1	Ti II 338,376
		Fe I 324,2486	нет данных	Fe I 267,906

Таблица 4.21. Список образцов, используемых в обучающей и тестовой выборках

Образец		Аттестованное или рекомендованное содержание, г/т			
Номер по реестру	Название	Au	Ag	Pt	Pd
ГСО 6104-91, РФ	ССВ-1	нет данных	0,03	нет данных	нет данных
ГСО 520-84П, РФ	СГ-1А	0,001	0,10 ± 0,05	нет данных	нет данных
ГСО 812-85, РФ	СГ-2	0,0007	0,11	нет данных	нет данных
ГСО 3333-85, РФ	СГ-3	нет данных	0,06	нет данных	нет данных
СОП ИГХ СО РАН	Кв-1	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных
ГСО 6103-91, РФ	СКД-1	нет данных	0,075	нет данных	нет данных
ГСО 8670-2005, РФ	СГД-2А	0,004	0,09	нет данных	нет данных
ГСО 519-84П, РФ	СТ-1А	0,05	0,1	нет данных	нет данных
ГСО 8671-2005, РФ	СТ-2А	0,0027	0,05	нет данных	нет данных
Проба горной породы	503-6 *	0,01	нет данных	нет данных	нет данных
Проба горной породы	506-5 *	0,004	нет данных	нет данных	нет данных
31-90 СОП ВНИИ-1	ОХ-1	0,45 ± 0,16	нет данных	нет данных	нет данных
34-90 СОП ВНИИ-1	НР-4	9,6 ± 1,5	4,23 ± 0,61	нет данных	нет данных
37-90 СОП ВНИИ-1	ЗСХ-2	0,13 ± 0,05	28,17 ± 0,69	нет данных	нет данных
ГСО 1790-80, РФ	СЗХ-1	0,9 ± 0,1	0,31 ± 0,05	нет данных	нет данных
ГСО 1791-80, РФ	СЗХ-2	2,0 ± 0,1	0,62 ± 0,06	нет данных	нет данных
<b>ГСО 2740-83, РФ</b>	СЗХ-3	0,9 ± 0,1	0,31 ± 0,02	нет данных	нет данных
ГСО 2741-83, РФ	СЗХ-4	1,6 ± 0,2	0,53 ± 0,06	нет данных	нет данных
ГСО 8816-2006, РФ	СЗР-4	2,13 ± 0,05	0,360 ± 0,003	нет данных	нет данных
<b>ГСО 2738-83, РФ</b>	СЗР-2	4,6 ± 0,2	1,1 ± 0,1	нет данных	нет данных
СОП ИГХ СО РАН	КЧС-10	нет данных	нет данных	5,3 ± 0,8	5,3 ± 0,8
СОП ИГХ СО РАН	КЧС-50	нет данных	нет данных	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2
ГСО 8549-04, РФ	СЧС-1	0,10 ± 0,02	0,1 ± 0,02	0,00122 ± 0,00049	0,0013 ± 0,00026
ГСО 8550-04, РФ	СЛг-1	2,5 ± 0,3	0,47 ± 0,08	0,0022 ± 0,00046	0,0023 ± 0,00056
ГСО 8634-2004, РФ	ГСО 8634-2004	6,4 ± 0,7	17,0 ± 0,9	нет данных	нет данных

Образец		Аттестованное или рекомендованное содержание, г/г			
Номер по реестру	Название	Au	Ag	Pt	Pd
ГСО 928-76, РФ	Ж-3	0,12 ± 0,02	2,6	1,16 ± 0,11	5,64 ± 0,3
ГСО 926-76, РФ	ВТ-1	0,26 ± 0,04	2,6	2,55 ± 0,34	6,4 ± 0,45
ГСО 927-76, РФ	ВП-2	0,27 ± 0,05	(2,15 ± 0,37)	2,64 ± 0,34	6,63 ± 0,45
ГСО 1701-79, РФ	КМ-1	3,8 ± 0,3	нет данных	8,58 ± 0,35	37,6 ± 4,2
<b>СОП ИГУ НИИПФ</b>	ПФ СОП 3-90	0,21 ± 0,01	нет данных	10 ± 0,7	0,1
<b>СОП ИГУ НИИПФ</b>	ПФ СОП 2-90	0,64 ± 0,03	нет данных	30 ± 2,1	0,3
<b>СОП ИГУ НИИПФ</b>	ПФ СОП 1-90	1,94 ± 0,08	нет данных	91 ± 6,4	0,9
СОП УГТУ-УПИ	СОГ-13-4	1,01 ± 0,12	1,01 ± 0,12	1,01 ± 0,12	1,01 ± 0,12
СОП УГТУ-УПИ	СОГ-13-2	96 ± 3	96 ± 3	96 ± 3	96 ± 3
<b>USZ 22-98, МНР</b>	ОВН Au	3,70 ± 0,28	нет данных	нет данных	нет данных

Примечание: "звёздочкой" (\*) отмечены пробы с содержанием золота, установленного по результатам пробирного анализа; жирным шрифтом выделены СО, для которых в паспортах или публикациях других авторов существует информация о размерах золотых частиц.

### Обработка спектральной информации

При сцинтилляционной регистрации спектров записывается двухмерный аналитический сигнал по времени на определённой длине волны аналита, что теоретически обеспечивает снижение пределов обнаружения за счёт выделения индивидуальных вспышек от каждой частицы, содержащей аналит, в течение базовой экспозиции и их суммирования. Одновременно в рабочем спектральном диапазоне регистрируется интегральный сигнал, который является усреднением излучения за время полной экспозиции. Однако проблема учёта спектральных и матричных влияний остаётся. Специфическая регистрация спектров накладывает ограничения на методы их обработки [226].

Предложенный способ выбора ОАП, учитывающего особенности спектральной аппаратуры и макросостава образца, оказывается не применим, т.к. *a priori* неизвестно, сколько частиц БМ находится в исследуемом образце, какого они размера (частицы менее 2 мкм не регистрируются), все ли попали в плазму [50, 145, 198 и др.], а также каков вклад в суммарную интенсивность спектра, полученного от сцинтилляционных импульсов, сплошного фона, накапливаемого в течение базовой экспозиции, и ложных вспышек, обусловленных спектральными помехами [199]. В ПО АТОМ существует два алгоритма выделения слабых сигналов из последовательности сцинтилляционных спектров – стандартный и расширенный [181, 203]. Однако не все выделенные слабые сигналы отражают присутствие определяемых элементов в образце, поэтому предложено дополнительно отсекал сплошной фон и ложные вспышки в соответствии с алгоритмом из [199] по  $3\sigma$ -критерию после исключения из последовательности спектров вспышек крупных частиц  $Pr_0 = 3 \times \text{СКО}$ , где  $Pr_0$  – это "нулевой" порог в сцинтилляционных спектрах аналита, СКО – величина среднего квадратичного отклонения аналитического параметра, вычисленная по десяти-двадцати спектрам выгорания

стандартных образцов разнообразного состава. Вычисление аналитических параметров для каждой линии аналита было проведено в соответствии с таблицей 4.22.

Таблица 4.22. Способы вычисления аналитических параметров для линий аналитов

Элемент	Длина волны, нм	Фон			Пик линии		
		Поиск границ линии	Зона поиска ( $\pm$ число диодов, шт.)	Способ вычисления фона	Поиск центра линии	Зона поиска ( $\pm$ число диодов, шт.)	Способ вычисления интенсивности; используемое число диодов, шт.
Au	267,595	МЗП	15	ПМП	Т	–	И-2
Ag	328,068	МЗП	15	Спр	ПА	1	И-1
Ag	338,289	МЗП	15	ПМП	ПА	2	И-3
Pt	265,945	МЗП	15	Сл	Т	–	И-1
Pd	324,27	МИФ	15	Сл	Т	–	И-2

Примечание: МИФ – минимум интенсивности фона; МЗП – минимум в зоне поиска; ПМП – под максимумом пика; Сл – слева; Спр – справа; Т – точно на длине волны аналита; ПА – полуавтоматический; И – интеграл; знак прочерк (–) без информации.

Определение  $Pr_0$  для линий золота, серебра, платины и палладия, выполнено по спектрам СО (табл. 4.21), в которых содержание аналита ниже его кларковых значений: СГД-2А (габбро эссекситовое); ССВ-1 (святоносит); СГ-1А (альбитизированный гранит); СГ-2 (аляскитовый гранит); СГ-3 (щелочной агпаитовый гранит); Кв-1 (кварцит). Значения нулевых порогов, вычисленные для двух алгоритмов выделения слабых сигналов [203], приведены в таблице 4.23.

Таблица 4.23. Значения нулевых порогов ( $Pr_0$ ), вычисленные для разных способов обработки сцинтилляционных спектров

Алгоритм обработки сигналов аналита	Аналит; Степень ионизации; Длина волны, нм				
	Au I 267,595	Ag I 328,068	Ag I 338,289	Pt I 265,945	Pd I 324,270
Стандартный	0,07	0,075	0,11	0,044	0,096
Расширенный	0,07	0,095	0,095	0,035	0,078

Из таблицы 4.24 следует, что стандартный и расширенный алгоритмы на линии Au I 267,595 нм работают одинаково. Значение  $Pr_0$ , вычисленное по спектрам образцов почв или осадков (в которых содержание Au на уровне кларка и ниже), для расширенного алгоритма оказалось ниже, чем для стандартного алгоритма. Мы предполагаем, что это связано с матричным влиянием органического вещества. Значения  $Pr_0$  для двух линий серебра изменяются разнонаправлено. Первая линия Ag I 328,068 нм лучше обрабатывается стандартным алгоритмом, а вторая линия Ag I 338,289 нм – расширенным, т.к. на неё всегда налагается молекулярная полоса CN. Нулевые пороги на линиях платины и палладия при обработке спектров расширенным алгоритмом имеют значения ниже, по сравнению с полученными после обработки стандартным алгоритмом.

Дополнительным критерием правильности выбора алгоритма обработки слабых сигналов является совокупность статистических характеристик градуировочных графиков (диапазон определяемого содержания, СКО градуировки, угол наклона градуировочного графика) [129].

Построение линейных градуировочных зависимостей в билогарифмических координатах и нахождение их характеристик выполнены в ПО АТОМ [198]. Градуировочные графики для линий золота и серебра, построенные по сигналам, которые выделены расширенным алгоритмом, имеют наилучшие статистические характеристики. Характеристики градуировочных графиков для линий платины и палладия оказались лучше для сцинтилляционных спектров, обработанных расширенным и стандартным алгоритмом, соответственно (табл. 4.24).

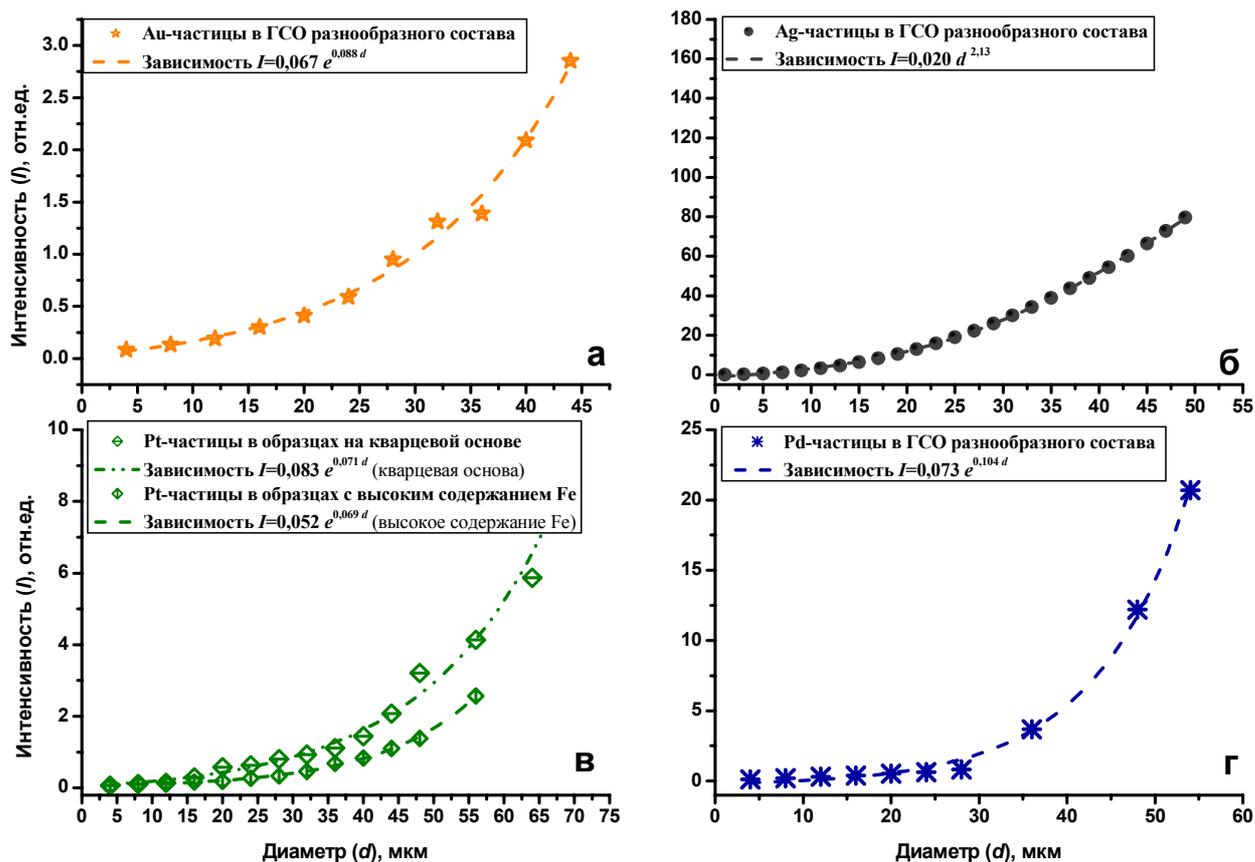


Рис. 4.9. Зависимость интенсивности импульса частиц от их диаметра:  
 (а) Au-частицы (линия Au I 267,595 нм); (б) Ag-частицы (линия Ag I 328,068 нм);  
 (в) Pt-частицы (линия Pt I 265,945 нм); (г) Pd-частицы (линия Pd I 324,270 нм)

Для определения размеров частиц БМ были установлены зависимости интенсивности импульсов от их диаметра по сцинтилляционным спектрам. Алгоритм установления функциональной зависимости длительности импульса от размера частиц подробно описан в [199]. Зависимости интенсивности импульсов частиц золота и серебра от их диаметра показаны на рисунке 4.9. Найденные функциональные зависимости использованы для вычисления верхних пороговых значений интенсивности для каждого класса крупности частиц. Их величины были внесены в ПО АТОМ, чтобы классифицировать и подсчитать количество импульсов от Au-, Ag-, Pt- и Pd-частиц в пяти произвольно заданных диапазонах крупности, например: 2-6; 6-10; 10-16; 16-22; > 22 мкм.

Таблица 4.24. Статистические характеристики градуировочных графиков (ГГ) для линий Au, Ag, Pt и Pd, полученные при разных способах получения и обработки спектров

Аналит; степень ионизации; длина волны, нм	Алгоритм обработки сигналов аналита	Количество образцов, участвующих в ГЗ	Диапазон содержаний, г/г		СКО ГЗ		Угол наклона ГГ	
			$C_{\min}$	$C_{\max}$	min	max	min	max
Au I 267,595	Стандартный	12	0,004	9,6	0,30	0,50	30	37
	Расширенный	12	0,004	9,6	0,17	0,30	36	40
Ag I 328,068	Стандартный	11	0,05	17	0,18	0,55	50	56
	Расширенный	11	0,05	17	0,12	0,22	38	43
Ag I 338,289	Стандартный	10	0,1	17	0,14	0,25	41	47
	Расширенный	10	0,1	17	0,14	0,36	41	50
Pt I 265,945	Стандартный	8	0,03	9,0	0,15	0,22	27	40
	Расширенный	8	0,03	9,0	0,20	0,22	37	39
Pd I 324,270	Стандартный	12	0,0013	12	0,17	0,25	44	46
	Расширенный	12	0,0013	12	0,17	0,32	42	49

Примечание: жирным шрифтом отмечены рекомендуемые алгоритмы обработки слабых сцинтилляционных сигналов.

### Показатели качества результатов: правильность, воспроизводимость, информативность

Правильность определения валовых содержаний золота и серебра, платины и палладия оценена по спектрам некоторых СО из тестовых выборок с декабря 2009 г. по май 2011 г. (табл. 4.25) [135, 198]. Найденные содержания золота близки к аттестованным или рекомендованным значениям. Если общее количество зарегистрированных частиц колеблется от 10-15 до 40-50, тогда доверительные интервалы не превышают погрешность аттестации СО. При регистрации большего количества частиц доверительные интервалы не превышают норму контроля точности результатов для проб с "мелким" золотом [87]. Исключение составили образцы СЗР-2 и ГСО 8634-2004, которые характеризуются высоким содержанием мешающих определению Au элементов (СЗР-2 содержит Fe > 7 мас. %, ГСО 8634-2004 – 0,2 мас. % W). Минеральные частицы фаз, включающих эти элементы, тоже дают сцинтилляционные сигналы. При одновременном наблюдении вспышек частиц Au и Fe или Au и W оказываются недостаточными разрешающие возможности используемого спектрального прибора: разрешение во времени 4 мс, разрешение по длине волны 0,37 нм/мм, – и вспышки других минеральных фаз считаются как вспышки золота (табл. 4.20). Использование нулевого порога в качестве фильтра оказывается недостаточным в данных ситуациях для надёжной классификации вспышек от частиц разного минерального состава. Снижение влияния на результат анализа ошибок 2-го рода, возникающих при счёте частиц, можно достичь увеличением разрешающей способности спектрометра по  $\Delta\lambda$ ,  $\Delta t$  и/или дополнительной математической обработкой сцинтилляционных спектров с применением корреляционного анализа [135]. Использование многомерных градуировок является трудно выполнимым в виду того, что большинство образцов, используемых для градуирования, не имеют аттестованных

значений содержаний макроэлементов и микроэлементов, создающих спектральные помехи. Полученные распределения частиц золота в материале различных СО повторяются для каждого образца удовлетворительно и демонстрируют увеличение доли крупных Au-частиц в пробах с рудными содержаниями золота [198]. Результаты определения серебра, платины и палладия, тоже имеют удовлетворительную точность во всём интервале определяемых содержаний при использовании в единичном определении двух-четырёх независимых измерений, а также надёжный счёт количества частиц.

Контроль правильности определения валовых содержаний золота и серебра выполнен по результатам анализа рядовых проб горных пород и руд золоторудных месторождений Дальнего Востока пробирным методом (рис. 4.10а) и атомно-эмиссионной спектрометрией с дуговым разрядом [91] (рис. 4.10б). По методике пробирного анализа используются навески 10 или 50 г, что на порядки отличается от аналитической навески сцинтилляционного анализа – 150 мг. При этом наблюдается высокая корреляция ( $r^2=0,85$ ) между результатами двух методов анализа. Мы предполагаем, что на увеличение разброса между данными двух методов влияют (а) неравномерное распределение частиц БМ в пробах, которое неизбежно проявляется, когда аналитические навески значительно отличаются, и (б) наличие потерь характерное при анализе углеродсодержащих пород с использованием термической обработки при пробирной плавке [4, 136, 171]. Для валовых содержаний серебра наблюдается хорошая согласованность результатов ( $r^2=0,96$ ), полученных разными методиками, в которых используются интегральная и сцинтилляционная регистрация спектров.

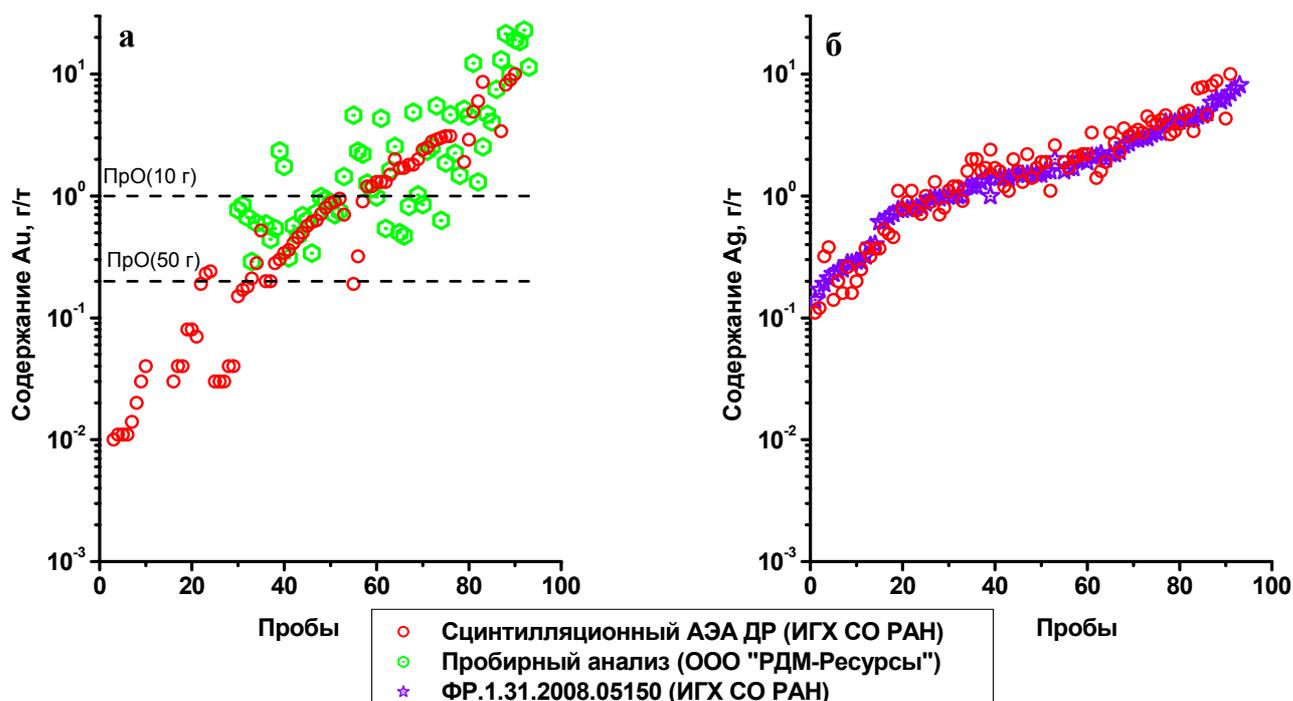


Рис. 4.10. Результаты определения валовых содержаний золота и серебра разными методиками  
Пунктиром отмечены пределы определения пробирного анализа для навесок 50 и 10 г.

Таблица 4.25. Содержание золота, серебра, платины и палладия в СО тестовых выборок, среднее количество Au-и Ag-, Pt- и Pd-частиц и их распределение по диаметрам (число единичных определений n=4-12)

СО	Содержание, г/т				Среднее количество зарегистрированных частиц по единичным определениям		Распределение частиц по диаметрам (мкм), % отн.									
	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено			2-6	6-10	10-16	16-22	>22	2-6	6-10	10-16	16-22	>22
	Au		Ag		Au	Ag	Au					Ag				
СГД-2А	0,004	0,008 ± 0,003	0,09	0,07 ± 0,01	10 ± 2	2836 ± 172	100	0	0	0	0	99,7	0,26	0,04	0	0
ЗСХ-2	0,13 ± 0,05	0,13 ± 0,03	28,17 ± 0,69	30,4 ± 1,4	21 ± 4	3927 ± 345	81,8	9,1	5,55	2,9	0,65	0,37	0,43	2,4	14,4	82,4
СЗХ-1	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,2	0,31 ± 0,05	0,39 ± 0,03	43 ± 3	1901 ± 60	63	20,4	10,2	4	2,4	97,3	2,3	0,35	0,04	0,01
СЛг-1	2,5 ± 0,3	2,5 ± 0,3	0,47 ± 0,08	0,35 ± 0,07	45 ± 7	1668 ± 86	45,5	20,4	15	9,5	9,6	95,9	3,2	0,57	0,24	0,09
СЧС-1	0,10 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,13 ± 0,02	17 ± 2	3646 ± 174	74,2	8,8	9,2	5,5	2,3	99,5	0,38	0,09	0,02	0,01
СЗР-2	4,6 ± 0,2	3,7 ± 0,6	1,1 ± 0,1	1,6 ± 0,1	203 ± 27	1761 ± 82	66,5	24	6,3	2	1,2	30,5	65,5	3,71	0,26	0,03
ГСО 8634-2004	6,4 ± 0,7	17,6 ± 1,9	17,0 ± 0,9	19,2 ± 1,5	795 ± 46	1932 ± 52	48,1	32,8	14,6	3,3	1,2	0,5	1,4	12,2	42,9	43
НР-4	9,6 ± 1,5	10,2 ± 0,9	4,23 ± 0,61	2,25 ± 0,17	148 ± 8	1589 ± 94	42,4	22,8	17,6	10,1	7,1	25,2	57,9	13,8	2,2	0,9
	Pt		Pd		Pt	Pd	Pt					Pd				
СЧС-1	0,00122 ± 0,00049	<0,03	0,00130 ± 0,00026	0,0017 ± 0,0005	15 ± 12	8 ± 5	100	0	0	0	0	93,4	4,0	2,6	0	0
СЛг-1	0,0022 ± 0,00046	<0,03	0,00230 ± 0,00056	0,0027 ± 0,0006	10 ± 9	8 ± 4	100	0	0	0	0	97,3	0	2,7	0	0
ПФ СОП 1-90	91 ± 6,4	95 ± 12	0,9	1,1 ± 0,2	147 ± 32	435 ± 37	70,9	2,8	3,1	5,9	17,3	42,7	43,3	12,1	0,8	1,1
Ж-3	1,16 ± 0,11	1,35 ± 0,25	5,64 ± 0,3	5,7 ± 0,6	96 ± 28	2370 ± 94	99,6	0,1	0,3	0	0	1,2	3,4	25,8	35,3	34,3
ВП-2	2,64 ± 0,34	1,93 ± 0,31	6,63 ± 0,45	6,0 ± 0,3	172 ± 23	2467 ± 15	93,5	0,3	0,6	2,4	3,2	1,7	5,1	17,1	26,3	49,8
КМ-1	8,58 ± 0,35	8,4 ± 1,2	37,6 ± 4,2	34,4 ± 5,6	409 ± 100	1735 ± 70	88,8	1,2	0,9	0,7	8,4	3,1	16,7	14,5	11,4	54,3

Примечание. Для СО, выделенных курсивом, среднее количество зарегистрированных частиц рассчитано для массы 600 мг, для остальных СО – 300 мг.

Исследованы точность и стабильность результатов определения по разработанным методикам как валовых содержаний Au и Ag; Pt и Pd; так и подсчёта их частиц (рис. 4.11-4.13). Точность оценки размеров частиц в значительной степени зависит от соответствия установленных распределений частиц по классам крупности в образцах, для которых такие данные аттестованы или опубликованы (табл. 4.25). В паспортах почти всех стандартных образцов крупность частиц не указана, а в эксперименте материал каждого образца характеризуется индивидуальным распределением по диаметрам частиц БМ крупнее 2 мкм. Для СО ОВН-Аu, СЗР-2 и СЗХ-3 сопоставлены распределения Au-частиц по размерам (рис. 4.11) с имеющимися литературными данными. Близкие к паспортным данным оценки (отличие составляет менее 10 % отн.) подтверждают правильность предложенных приёмов обработки сцинтилляционных сигналов и установленных функциональных зависимостей (рис. 4.11). Метрологические исследования разработанных методик свидетельствуют о высокой надёжности счёта количества частиц и временной стабильности определения валовых содержаний (табл. 4.25, рис. 4.12, и 4.13).

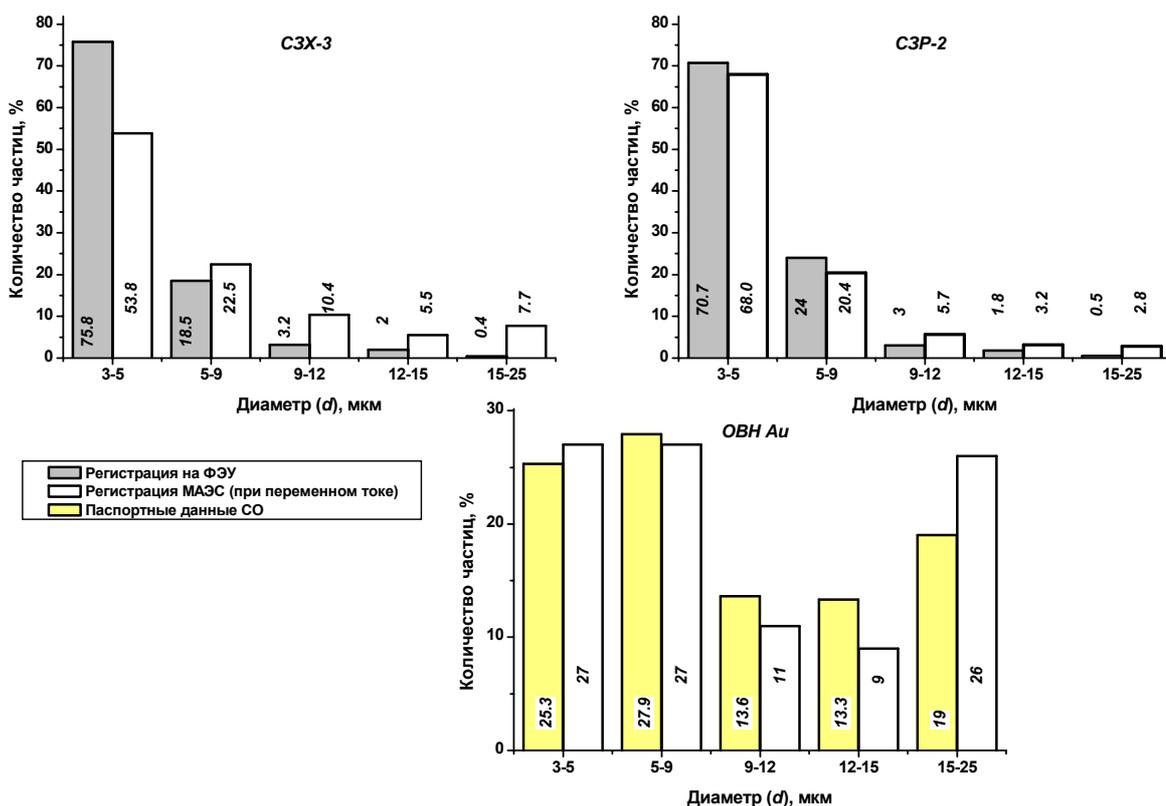


Рис. 4.11. Распределения Au-частиц в СО ОВН-Аu, СЗХ-3 и СЗР-2.

Уникальность разработанных методик заключается в том, что для регистрации спектров использованы не фотоэлектронные умножители (ФЭУ), а фотодиодные линейки МАЭС с высокой скоростью считывания от 1 до 4 мс. Диапазоны определения Au, Ag, Pt и Pd, характеризующие методики с регистрацией на ФЭУ [50, 106] и полученные для разработанных методик с регистрацией на МАЭС при базовой экспозиции 4 мс, показаны в таблице 4.26.

Обработка спектров (расчёт количества и интенсивностей вспышек, построение градуировок и расчёт их статистических параметров) выполнена в ПО АТОМ, вычисление величины нулевого порога, зависимости интенсивности импульса от размера частиц, значений интенсивности верхних границ пяти классов крупности частиц и описание распределения частиц по размерам – в Excel.

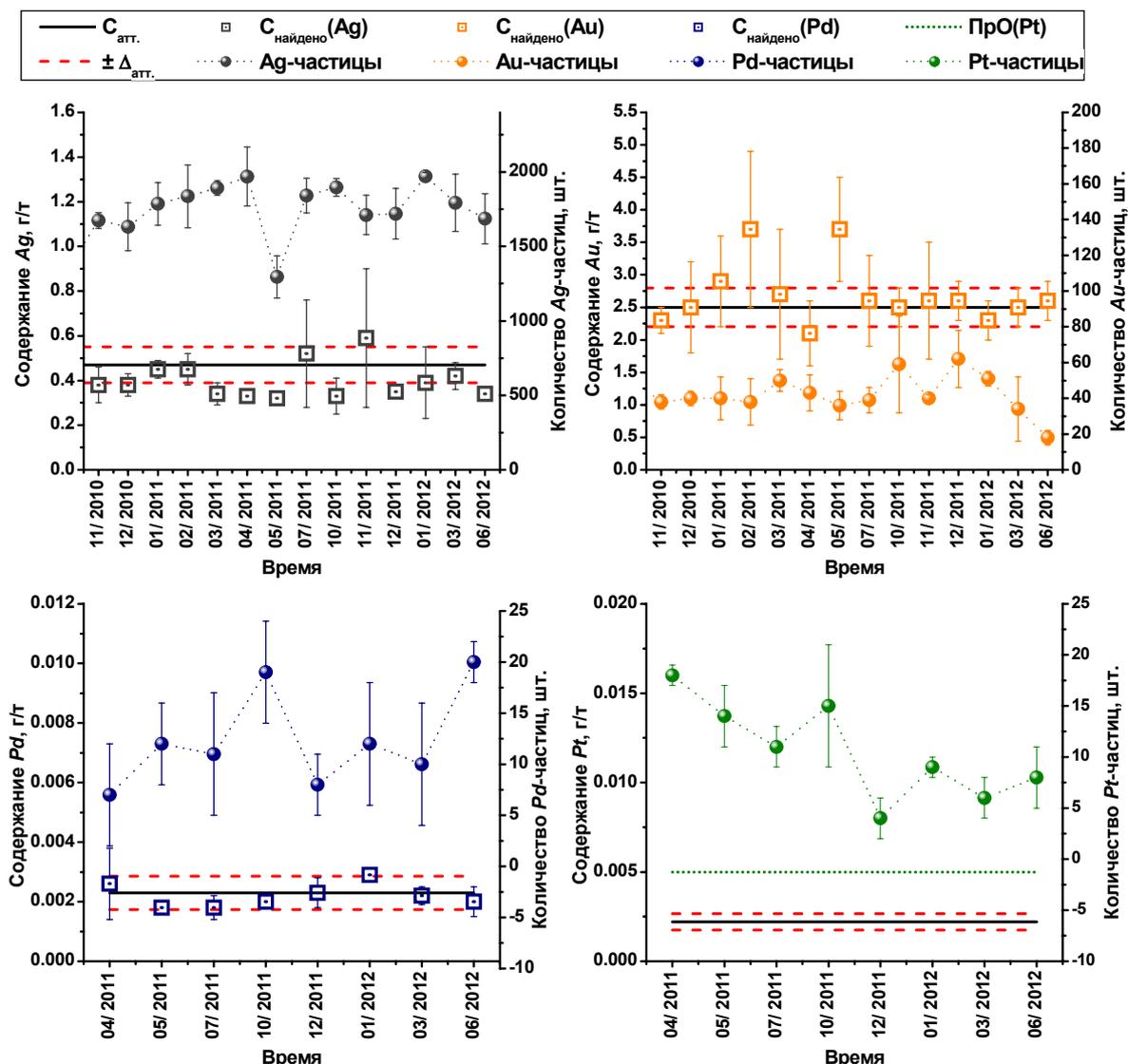


Рис. 4.12. Стабильность определения валовых содержаний Au, Ag, Pt, Pd и количества их частиц в СО СЛг-1 по результатам 2010-2012 гг.

При условиях, что все результаты разных сцинтилляционных методик являются полуколичественными и в примерно равной степени обеспечивают учёт спектральных и неспектральных влияний (W или Fe, например), информативность разработанных методик с регистрацией на МАЭС выше.

Сравнение нижних границ определения аналитов, полученных при использовании для регистрации сцинтилляций МАЭС и ФЭУ, между собой и со средними содержаниями этих элементов в литосфере указывает на существенное расширение аналитических возможностей современного сцинтилляционного АЭА ДР. Фактически достигнуты теоретически

предсказанные пределы определения золота, палладия и серебра, сопоставимые с кларками этих элементов. Скорость и простота выполнения разработанных методик, их высокая информативность делают метод сцинтилляционного АЭА ДР незаменимым при геохимических поисках благороднометалльных месторождений, при разбраковке проб перед выполнением измерений содержаний БМ другими методами анализа, а также при исследовании возможностей разрабатываемых технологий извлечения БМ из руд и минералов.

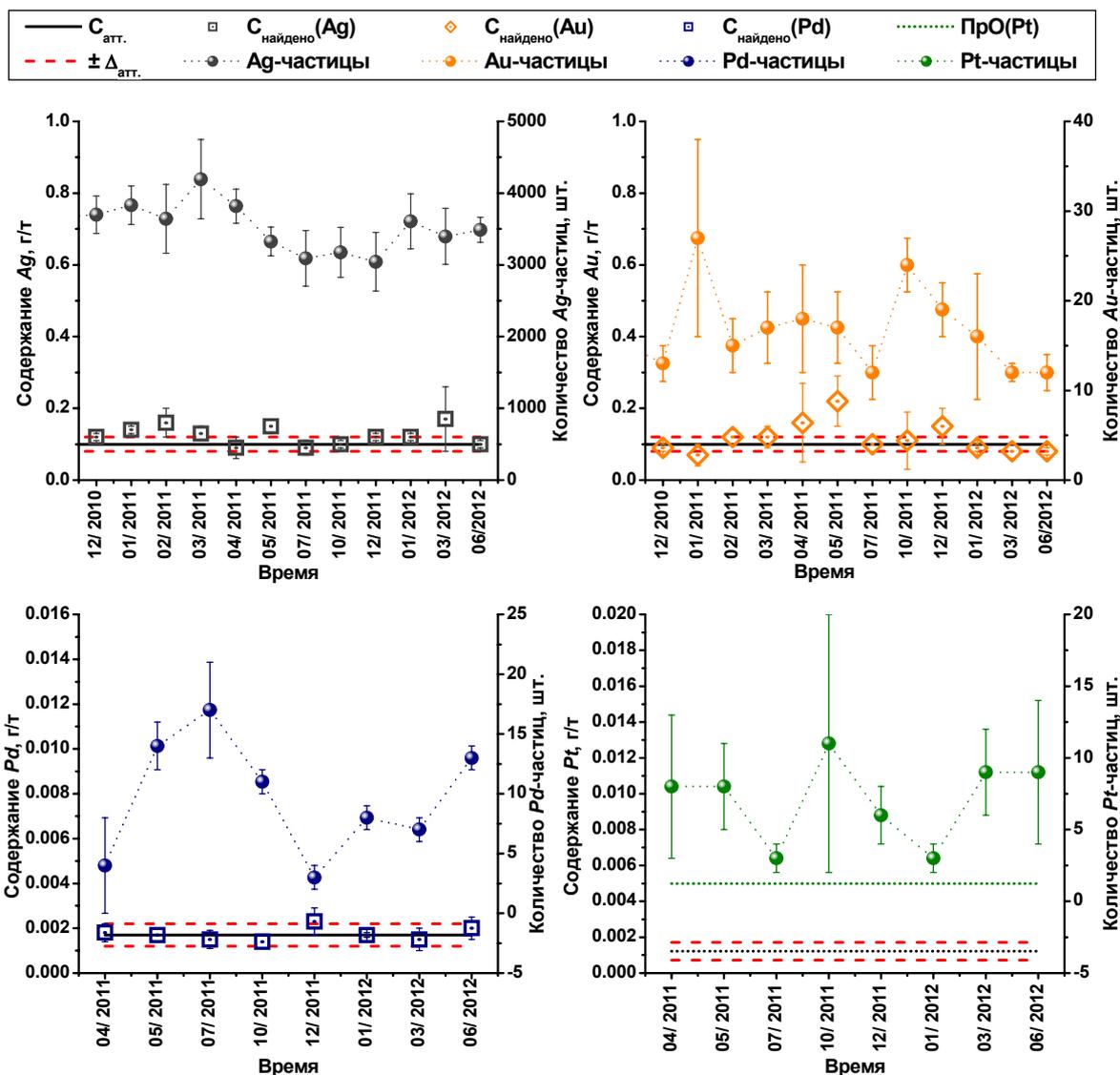


Рис. 4.13. Стабильность определения валовых содержаний Au, Ag, Pt, Pd и количества их частиц в СО СЧС-1 по результатам 2010-2012 гг.

Таблица 4.26. Кларки Au, Ag, Pt и Pd и диапазоны их определения разными методиками

Аналит	Кларк [113], г/т	$C_{min}$ , г/т		$C_{max}$ , г/т		Информативность, бит	
		ФЭУ [106]	МАЭС	ФЭУ [106]	МАЭС	ФЭУ	МАЭС
Ag	0,06	0,01	0,05	10	10	16,6	26,3
Au	0,004	0,03	0,004	10	15		
Pt	0,005	0,10	0,03	10	9	16,5	27,0
Pd	0,01	0,005	0,0013	10	12		

#### 4.4. Атомно-эмиссионное определение Au и Pt в концентратах нерастворимого углеродистого вещества

##### Описание методики

Методика прямого атомно-эмиссионного определения Au и Pt в концентратах нерастворимого углеродистого вещества (НУВ) [136] выполнена на спектральной установке, состоящей из дифракционного спектрографа ДФС-458 С, анализатора МАЭС из 10 фотодиодных линеек с базовой экспозицией 250 мс, генератора "Везувий". Управление работой генератора и запись спектров выполнены в ПО АТОМ, обработка спектров осуществлялась в ПО АТОМ и ИПП АРДЭС. Объектами исследования были обогащенные углеродистым веществом минеральные фазы, которые удалось извлечь из руд месторождений черносланцевых толщ полигенных и полихронных золоторудных месторождений Байкало-Патомского нагорья, Центрального Алдана, Енисейского кряжа и Средней Азии. Флотационное извлечение НУВ описано [177]. Количество выделяемого НУВ варьировало от нескольких миллиграммов до граммов при содержании углерода в концентратах 30-90 мас. %. Коэффициент концентрирования менялся от 300 до 15 000÷20 000. Для получения спектра 5 мг НУВ испаряли из канала графитового электрода при постоянном токе 15 А в течение 75-100 с. Регистрация спектров осуществляется в 3-6 экспозиций. Обучающая и тестовая выборки были составлены из спектров искусственных и природных образцов (табл. 4.27). Состав рудных образцов СОП-Au, CHR-Pt<sup>+</sup>, ВП-2 значительно отличается от состава концентратов НУВ, поэтому для снижения неспектрального влияния основы были приготовлены градуировочные образцы на основе графитового порошка.

Таблица 4.27. Обучающая и тестирующая выборки для определения золота и платины в нерастворимом углеродистом веществе

Выборка	Образец	Au, %	Образец	Pt, %
Обучающая	S/2	0,25	S	0,5
	S-1	0,25	S/2	0,25
	S-3	0,05	S-1	0,25
	S-4	0,025	S-3	0,05
	GP-5	0,001	S-4	0,025
	СОП Au	0,00418	CHR-Pt <sup>+</sup>	0,0058
	СОП Au /2	0,00209	GP-6	0,003
	GP-3	0,0002	GP-4	0,0005
			GP-3	0,0002
Тестовая	S-2	0,125	S-2	0,125
	GP-4	0,0005	CHR-Pt <sup>+</sup>	0,0058
	CHR-Pt <sup>+</sup>	0,00043	GP-5	0,001
			ВП-2 (ГСО № 927-76)	0,000264

Примечание. Образцы, отмеченные буквой S, приготовлены разбавлением стандартного образца с содержанием золота и платины 0,5 % (СОП ИНХ СО РАН, г. Новосибирск) графитовым порошком. Концентраты на графитовом порошке (образцы с маркировкой GP) были приготовлены накопыванием расчётных объёмов растворов БМ.

### Обработка спектральной информации

В таблице 4.28 приведены аналитические линии аналитов и минимальные содержания, определяемые по ним. Предел обнаружения (ПрО) полуколичественного определения БМ при испарении 30 мг любой порошковой пробы из кратера электрода [4 с. 364] дан как справочная информация. В скобках указаны ПрО для НУВ с содержанием Fe > 20 мас. %. Расчёт аналитических параметров выполнен по полным спектрам образцов из обучающей и тестовой выборок [79] (табл. 4.29):

Таблица 4.28. Аналитические линии и минимальные определяемые содержания БМ в НУВ

Элемент	Аналитическая линия		Прямой АЭА	
	Длина волны (нм); степень ионизации	Маркировка	C <sub>min</sub> , г/г	ПрО, г/г [4]
Au	I 267,595	1Au	0,5 (0,7)	3
Au	I 242,795	2Au	2 (4)	5
Pt	I 265,945	1Pt	2 (3)	3
Pt	I 306,471	2Pt	2 (3)	3
Pt	I 299,797	3Pt	2 (3)	нет данных

Таблица 4.29. Условия вычисления вариантов АП каждой спектральной линии золота и платины; и хемометрического выбора ОАП

Вариант АП	Фон			Пик линии		
	Поиск границ линии	Зона поиска (± число диодов, шт.)	Способ вычисления фона	Поиск центра линии	Зона поиска (± число диодов, шт.)	Способ вычисления интенсивности; используемое число диодов, шт.
АП1	МИФ	10	Среднее	ПА	2	П
АП2	МИФ	10	Среднее	ПА	2	И-3
АП3	МИФ	10	ПМП	ПА	2	И-3
АП4	МИФ	10	Среднее	ПА	2	И-1
АП5	МИФ	10	ПМП	ПА	2	И-1
АП6	МИФ	10	Среднее	ПА	2	А
АП7	МИФ	10	ПМП	ПА	2	А
АП8	МИФ	10	Слева	ПА	2	А
АП9	МИФ	10	Справа	ПА	2	А

Примечание: МИФ – минимум интенсивности фона; ПМП – под максимумом пика; ПА – полуавтоматический; П – площадь; И – интеграл; А – амплитуда (пиковая интенсивность).

Таблица 4.30. Аналитические линии Au и Pt, суммы рангов для каждого варианта АП

Элемент	Длина волны, нм	Диапазон содержаний, г/г	АП 1	АП 2	АП 3	АП 4	АП 5	АП 6	АП 7	АП 8	АП 9
			Au	242,795	2-2500	12	9	6	8	6	6
	267,595	2-2500	17	6	7	7	6	6	6	7	7
Pt	265,945	2-5000	17	12	10	10	11	10	10	11	11
	306,471	2-5000	17	11	10	10	11	9	9	12	10
	299,797	2-5000	22	10	9	9	11	9	9	13	10

Хемометрический выбор ОАП для каждой линии проведён в ИПП АРДЭС (табл. 4.30). Оптимальные аналитические параметры имеют наибольшие суммы рангов и выделены жирным шрифтом. Выбранные ОАП всех линий золота и платины соответствуют аналитическому параметру АП 1 – площадь с учетом фона на интервале, так как обычно в образцах НУВ рассматриваемые аналитические линии не испытывают наложений линий мешающих

элементов и молекулярных полос. Матричное влияние углерода не рассматривалось, так как его содержание в градуировочных образцах и концентратах НУВ сопоставимо. Оценка влияния других макроэлементов в образцах НУВ не проводилась. По этой причине в градуировочные модели были включены линии только одного из анализов. Структуры исследуемых моделей ГЗ, их статистические характеристики и ранги показаны в таблицах 4.31 и 4.32.

Таблица 4.31. Статистические характеристики градуировок по линиям золота и их ранги

Модель градуировки	Структура модели	Обучающая		Тестовая	Сумма рангов РОСП
		СКО град.	РОСП (%) / ранг	РОСП (%) / ранг	
МНК-1	1Au	0,1014	74 / 2,5	5 / 1,5	4
	2Au	0,1603	108 / 4	44 / 3,5	7,5
МНК-2	1Au	0,0076	52 / 1	3 / 1,5	2,5
	2Au	0,1200	68 / 2,5	40 / 3,5	6
РГК	1Au & 2Au		129 / 5	97 / 5	10

Таблица 4.32. Статистические характеристики градуировок по линиям Pt и их ранги для выборок

Модель градуировки	Структура модели	Обучающая		Тестовая		Сумма рангов для выборок	
		СКО град.	РОСП (%) / ранг	РОСП (%) / ранг	РОСП(%), без CHR-Pt <sup>+</sup> (%) / ранг	с СО CHR-Pt <sup>+</sup>	без СО CHR-Pt <sup>+</sup>
МНК-1	1Pt	0,079	40 / 4	23 / 2	14 / 4,5	6	8,5
	2Pt	0,093	49 / 7,5	1206 / 9	40 / 6	16,5	13,5
	3Pt	0,108	71 / 10	327 / 5	6 / 2	15	12
МНК-2	1Pt	0,079	35 / 4	21 / 2	1 / 2	6	6
	2Pt	0,093	29 / 1	1256 / 10	46 / 7	11	8
	3Pt	0,104	63 / 9	378 / 6	3 / 2	15	11
РГК	1Pt & 2Pt		36 / 4	610 / 7	610 / 9	11	13
	1Pt & 3Pt		45 / 7,5	23 / 2	13 / 4,5	9,5	12
	2Pt & 3Pt		40 / 4	699 / 8	699 / 10	12	14
	1Pt & 2Pt & 3Pt		39 / 4	317 / 4	317 / 8	8	12

Градуировочные зависимости были построены 1-ой (МНК-1) и 2-ой степени (МНК-2) в ПО АТОМ и РГК в ИПИ АРДЭС. Исследование более сложных моделей градуирования в данной методике нецелесообразно, т.к. (а) операции проводятся с достаточно простыми спектрами (рис. 4.14) и (б) отсутствуют СО состава адекватного образцам НУВ. Количество точек, по которым градуировались, было постоянным и одинаковым для сравниваемых типов моделей. Для определения золота как оптимальная градуировочная модель МНК-2(1Au) выделена в соответствии с формулами (2.9)-(2.12). Для уточнения получаемых результатов в беззолных концентратах НУВ (содержание С > 85 мас. %) возможно использование градуировочной модели МНК-2(2Au). Градуировочные модели МНК-1(1Pt) и МНК-2(1Pt) обеспечивают практически одинаковые статистические характеристики (выделены жирным шрифтом), то есть наилучший градуировочный график для линии Pt 265,945 нм можно оценивать как линейный в диапазоне четырёх порядков содержания, что совершенно

нехарактерно для дугового источника возбуждения спектра. Очевидных преимуществ рассмотренных типов градуировок выявить не удалось, поэтому при определении использованы градуировки МНК-2 для трёх линий платины, а результат анализа является средним значением. Следует отметить, что образец хромита CHR-Pt<sup>+</sup> не соответствует по составу НУВ, но включен в обучающий и тестовый наборы. Его присутствие в тестовой выборке резко увеличивает РОСП для всех моделей с линией 2Pt, и указывает на высокую чувствительность этого признака к наличию в выборках образцов, отличающихся по макрокомпонентному составу.

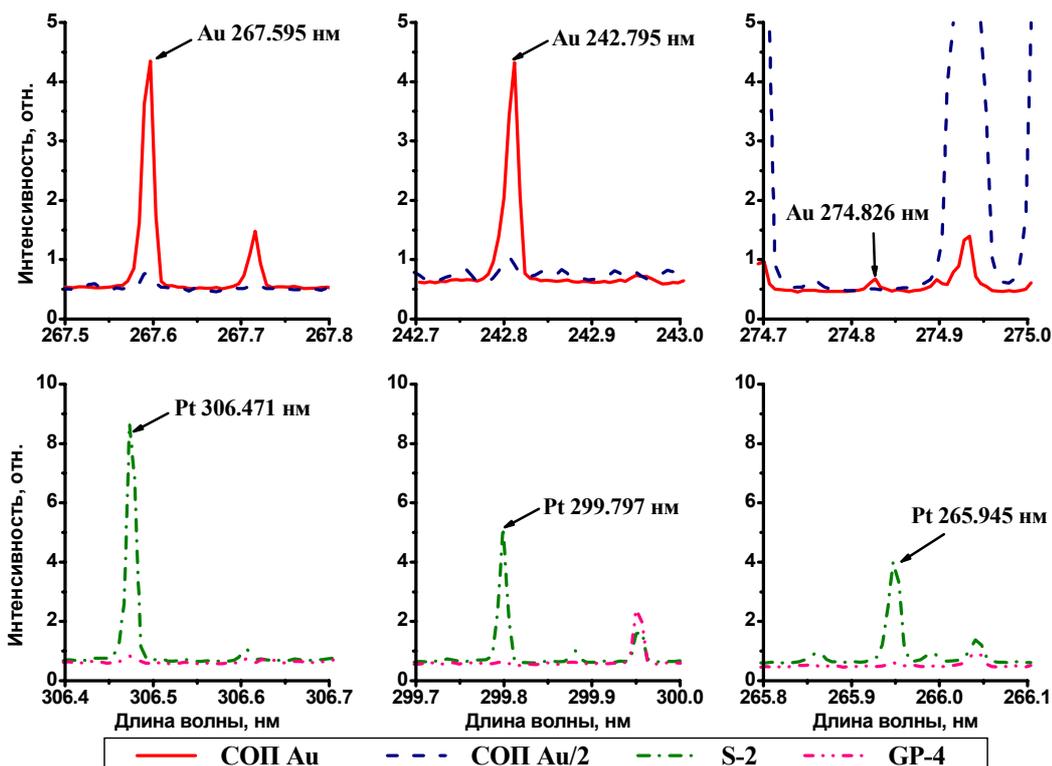


Рис. 4.14. Участки спектров НУВ с линиями Au и Pt.

### Показатели качества результатов: правильность, воспроизводимость, информативность

Для оценки правильности результатов анализа использованы стандартные образцы руд (табл. 4.33). Несмотря на неадекватность составов СО, использованных для оценки правильности, и градуировочных образцов, результаты определения в них золота и платины показали отсутствие статистически значимых систематических погрешностей.

Контроль точности результатов анализа (табл. 4.34) выполнен методом добавок в реальные пробы НУВ определяемых БМ в виде аттестованных образцов СОГ-13 и разбавлением концентратов НУВ нейтральной средой (графитовым порошком марки *ос.ч.*) [79]. Для образцов НУВ с различным содержанием углерода систематические расхождения не выявлены, несмотря на неоднородность исследуемого материала НУВ и трудности работы с маленькими навесками (5 мг).

Таблица 4.33. Контроль правильности результатов прямого АЭА (г/т) при определении БМ в стандартных образцах состава

Образец	Содержание, г/т			
	Au		Pt	
	аттестовано	найдено	аттестовано	найдено
СНР-Pt <sup>+</sup> (хромит, Франция)	4,3	4,4 ± 0,5	58	64 ± 17
ВП-2 (ГСО № 927-76 сульфидная медно-никелевая руда)	0,27 ± 0,05	<0,5	2,64 ± 0,34	2,8 ± 1,2
35-90-ШР-5 (СОП ВНИИ-1)	42,80 ± 9,94	52,4 ± 8,8	нет данных	<2
РУС-1 (СТ СЭВ 2028-79 руда медно-цинковая)	2,0 ± 0,2	2,0 ± 0,7	нет данных	<2
КМ-1 (ГСО № 1701-79 медный концентрат)	3,8 ± 0,3	4,1 ± 0,4	8,58 ± 0,35	8,1 ± 1,2

Таблица 4.34. Оценка правильности результатов прямого АЭА золота и платины в НУВ с помощью добавок и разбавления

Образец НУВ (С, %)	Содержание, г/т / Повторяемость (n= 3-5), %					
	Au			Pt		
	найдено	способ добавок	способ разбавления	найдено	способ добавок	способ разбавления
ЧК-1	67 /14	100/15	нет данных	100/25	120/20	нет данных
СЛ-3-1 (69,78)	1000/4,0	1600/11	1500/16	110/14	68/20	93/29
VII Кур-80 (34,97)	8,1/12	нет данных	7,85/2,7	40/27	46/24	38/14
VII Кур-80 (49,05)	нет данных	20/22	25/19	нет данных	19/6,0	9,3/14
П №2 (22,6)	3,82/4,0	нет данных	4,25/3,0	71/7,1	нет данных	52/26
П №3 (98,85)	<1	2	нет данных	10/20	13/10	нет данных
П №6 (13,21)	31/18	28/15	нет данных	нет данных	нет данных	нет данных

Концентраты НУВ из проб месторождения Эльдorado (табл. 4.35) были проанализированы прямыми методами: автоматизированным АЭА и нейтронно-активационным анализом, выполненным в ЦНИГРИ (г. Москва). Данные по золоту практически не различаются.

Таблица 4.35. Результаты определения БМ в образцах НУВ прямыми методами анализа

Образец НУВ	С, мас. %	Содержание			
		Au, г/т		Pt, г/т	
		АЭА	НАА	АЭА	НАА
КС-720-5	45,64	10,6	11,92	6,6	Не определяли
КС-720-6	76,92	23,5	28,5	13,2	

Стабилизация процесса испарения вещества, автоматическая регистрация спектров и использование оптимальных аналитических параметров линий аналитов обеспечили воспроизводимость результатов анализа  $0,12 \div 0,25$ ; и сопоставимые с литературными данными для полуколичественного атомно-эмиссионного анализа (ПКАЭА) пределы обнаружения, несмотря на уменьшение аналитической навески в 6 раз. Показатель информативности методики прямого определения Au и Pt в концентратах НУВ составил 37 бит, тогда как показатель информативности ПКАЭА с визуальной интерпретацией – 27 бит.

## 4.5. Определение бора и фосфора в продуктах производства кремния

### Описание методики

В методике прямого атомно-эмиссионного определения 12 элементов (Al, Ca, Mg, Fe, Ti, Mn, Ni, V, Cr, Cu, Zr и B) в природных кварцитах, кварце, обогащённой кварцевой крупке и кристаллическом кремнии различных сортов, включая поликристаллический кремний для солнечных батарей [90] использована спектральная установка, включающая дифракционный спектрограф ДФС-458 С, многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС из 10-ти фотодиодных линеек с базовой экспозицией 250 мс, электродуговой генератор "Везувий".

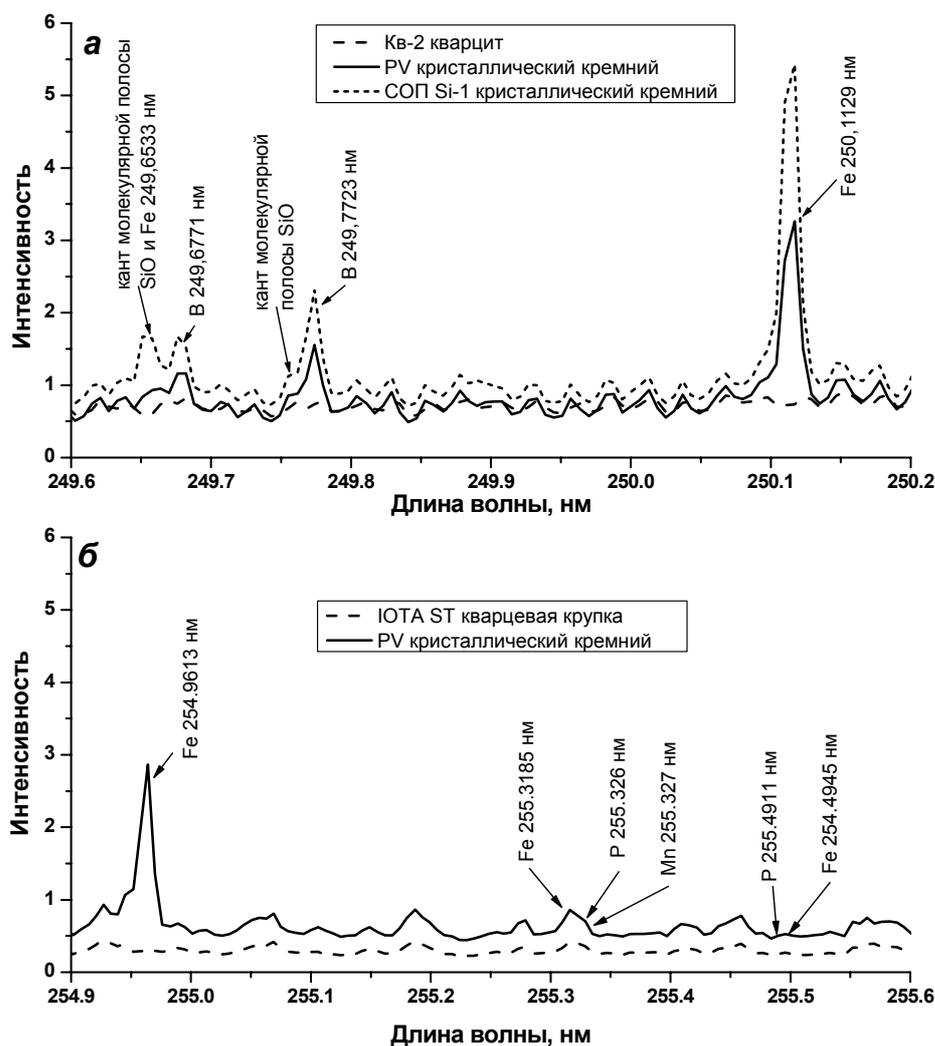


Рис. 4.15. Участки спектров с линиями:

а – бора, железа и молекулярной полосой SiO; б – фосфора, железа, марганца и меди.

Спектры проб, стандартных и контрольных образцов были получены по способу полного испарения вещества из канала нижнего электрода (анод) в вертикальной дуге постоянного тока с токо-временной разверткой (импульсное введение вещества в дуговой разряд с разделением AC на части): первая экспозиция – 33 с (10 А); вторая и третья экспозиции – 67 с (15 А). Спектры записывали в полные и дополнительные графики. ГСО и СОП кремния и кварца, а

Таблица 4.36. Стандартные образцы и их смеси, используемые для построения (обучение) и контроля правильности градуировок (тест)

Образец		Выборка для определения Р		Выборка для определения В		Содержание элементов, мас. %								
Тип	Название	Обучение	Тест	Обучение	Тест	Si	Fe	Mg	Mn	Al	Ca	Cu	B	P
Кварцевая крупка UNIMIN Corp., США	ЮТА 4	+	-	+	+	46,5	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	0,00079	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	ЮТА ST	+	-	+	+	46,5	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	0,0019	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Кварц СОП ИГХ	Кв-1	+	+	+	+	46,4	0,32	0,0004	0,0013	0,0079	0,0021	0,00065	0,00024	0,0002
Кварцит СОП ИГХ	Кв-2	+		+		46,5	0,00055	0,0002	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0005	0,00055	0,0002	$3 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Кварцит ГСО № 2577-83	СКВ-1	+	+	+	+	46,2	0,44	0,018	0,0046	0,063	0,063	0,001	0,0002	0,0044
Кремний кристаллический № 6106-56, США	PV	-	+	+	-	99,4	0,32	нет данных	0,010	0,14	0,010	0,031	0,0019	0,0021
Смесь кремния кристаллического и кварцевой крупки	PV + ЮТА 4 (1:1)	-	+	-	+	73,0	0,16	нет данных	0,0050	0,07	0,0052	0,016	0,00095	0,0011
	СОП Si-4 + ЮТА 4 (1:1)	-	+	-	+	72,9	0,23	0,00026	0,0080	0,035	0,0085	0,0010	0,00055	0,0031
	СОП Si-1 + ЮТА 4 (1:1)	-	+	-	+	71,8	0,51	0,0036	0,0060	0,57	0,34	0,012	0,0030	0,0027
Кристаллический кремний. СОП ЗАО "Кремний"	СОП Si-12	+	-	+	-	99,8	0,19	0,0006	0,011	0,056	0,0082	0,002	0,0011	0,0045
	СОП Si-4	+	-	+	-	99,2	0,45	0,0005	0,016	0,08	0,017	0,002	0,0014	0,0062
	СОП Si-3	+	-	+	-	98,0	0,68	0,0036	0,0078	0,73	0,34	0,0025	0,0047	0,0054
	СОП Si-1	+	-	+	-	97,2	1,01	0,0071	0,012	1,14	0,68	0,023	0,0059	0,0055
Смесь почвы и кварца	СДПС-1 + Кв-1 (1:5)	-	+	-	+	45,6	0,39	0,013	0,0025	0,30	0,034	0,00069	0,00084	0,0027
	СДПС-1 + Кв-1 (1:3)	-	+	-	+	45,5	0,42	0,020	0,0031	0,45	0,065	0,00071	0,00097	0,004
	СДПС-1 + Кв-1 (1:1)	-	+	-	+	45,5	0,51	0,036	0,0049	0,89	0,097	0,00078	0,0017	0,0079
Почва ГСО № 2500-83; № 2499-83; № 2498-83	СДПС-3	+	-	+	-	42,6	0,69	0,078	0,0085	1,78	0,19	0,026	0,0030	0,016
	СДПС-2	+	-	+	-	42,6	0,69	0,078	0,0085	1,78	0,19	0,010	0,0030	0,016
	СДПС-1	-	+	-	+	42,6	0,69	0,078	0,0085	1,78	0,19	0,0009	0,0030	0,016

Примечание: знаками плюс (+) и прочерк (-) отмечено введение и не введение образца в обучающую и/или тестовую выборку, соответственно.

также их смеси (табл. 4.36) использовали для градуировки и контроля качества результатов анализа, соответственно обучающая и тестовая выборки. Для построения градуировочных зависимостей (МНК-1, МНК-2) использовали ОАП каждой спектральной линии аналита [201]. Построение градуировочных зависимостей для легколетучих элементов выполнено по первой экспозиции. Нижняя граница определения бора составила  $1,5 \cdot 10^{-4}$  мас. %, допустимая погрешность результата при выполнении двух-трёх независимых определений для каждой пробы, рассчитанная как отношение  $C_{\max}/C_{\min}$ , не превышала 1,8 [82]. Определение более низких содержаний бора не представлялось возможным из-за спектральных наложений линии Fe и кантов молекулярной полосы SiO на обе линии бора (рис. 4.15а). Определение фосфора не проводилось из-за наложений линий Fe на линии фосфора (рис. 4.15б). В исследуемых объектах необходимо определять фосфор на уровне  $1 \cdot 10^{-5}$  мас. %, но при содержании Fe  $\geq 0,01$  мас. % нижняя граница определения фосфора составила только  $2 \cdot 10^{-3}$  мас. %. Однако в условиях выполнения методики при содержании Fe  $< 0,001$  мас. % в некоторых образцах по первой экспозиции было выполнено определение фосфора для содержаний выше  $2 \cdot 10^{-4}$  мас. %.

С целью определения более низких содержаний бора и фосфора по единым градуировкам для всех перечисленных объектов анализа была использована технология обработки полных спектров (зарегистрированные в течение 100 с) в ИПП АРДЭС [197].

### **Обработка спектральной информации**

Выбор ОАП для линий B, Al, Ca, Fe, Mg, Mn и Cu, подробно описан в [201] и дополнительно не проводился, для линий фосфора выбран ОАП – площадь с учётом фона на интервале.

Для определения примесей бора и фосфора в ИПП АРДЭС были построены многомерные градуировочные модели (МЛР, РГК, ПЛС) с использованием разного количества спектральных линий определяемых и мешающих элементов, а также элемента основы (табл. 4.37).

Все градуировки были построены по одной и той же обучающей выборке (табл. 4.36), т.е. характеризовали постоянный интервал содержаний определяемых элементов и элементов, отвечающих за спектральные и матричные влияния. Для РГК и ПЛС число главных компонент соответствовало количеству элементов, входящих в модель. Множество ГЗ для определения содержаний бора состояло из 90 вариантов градуировок, множество ГЗ для определения содержаний фосфора – 120. На основе ранговой оценки размахов относительной систематической погрешности (формулы (2.9)-(2.12)) как оптимальные ГЗ были выбраны ПЛС модели для определения содержаний бора со структурой из пяти элементов (Al; B; Ca; Fe; Si), фосфора – из восьми элементов (Al; Ca; Cu; Fe; Mg; Mn; P; Si),

включая все линии этих элементов из таблицы 4.37. Эти градуировки являются общими для определения аналитов по единой градуировочной зависимости во всём разнообразии исследуемых объектов от исходных и промежуточных материалов до готовой продукции.

Таблица 4.37. Спектральные линии, используемые в структуре градуировочных моделей

Элемент	Спектральная линия: степень ионизации; длина волны, нм	Роль в структуре градуировочной модели
B	I 249,6772	Группа линий аналита
	I 249,7723	
P	I 253,5608	Группа линий аналита
	I 255,3262	
	I 255,4913	
Al	I 265,2476	Учёт неспектрального влияния
	I 308,2151	
	I 309,2708	
Ca	II 315,8869	Учёт неспектрального влияния
	II 317,9332	
Cu	I 324,7532	Учёт спектральной помехи Cu I 255,3343 нм
	I 327,3954	
Fe	I 299,4427	Учёт спектральных помех
	I 302,0639	Учёт неспектрального влияния
	I 302,1073	
Mg	II 279,5528	Учёт неспектрального влияния
	II 280,2705	
Mn	I 279,4817	Учёт спектральной помехи Mn I 255,327
	I 280,1076	Учёт матричного влияния
Si	I 212,4123	Учёт неспектрального влияния основы и спектральных наложений кантов молекулярной полосы SiO
	I 243,8767	

**Показатели качества результатов: правильность, воспроизводимость, информативность**

В таблице 4.38 приведены средние результаты и погрешности определения бора и фосфора в одной из тестовых выборок.

Относительная систематическая погрешность определения бора не превышает 30 % отн. для всех образцов тестовой выборки. Значения ОСП определения фосфора более 30 % отн. чаще наблюдаются для образцов, в которых содержание железа составляет более 0,3 мас. % (например, смеси почвы СДПС-1 и кварцита Кв-1), а также в смесях образцов кремния (PV, СОП Si-1, Si-4) с кварцевой крупкой ЮТА 4, что объясняется непредставительностью навески 5 мг, используемой при их приготовлении. Результаты для тестовой выборки (табл. 4.38) при условии использования единых многомерных градуировок, построенных по спектрам разных типов образцов кварцитов и кристаллического кремния, имеют доверительные интервалы менее 30 % отн. и демонстрируют возможности определения содержаний фосфора от  $1 \cdot 10^{-5}$  мас. % и бора от  $2 \cdot 10^{-6}$  мас. %.

Таблица 4.38. Содержания бора и фосфора ( $10^{-4}$  мас. %) в образцах тестовых выборок

Образец	Р			В		
	Опорное значение	Предсказанное значение	ОСП, % отн.	Опорное значение	Предсказанное значение	ОСП, % отн.
ЮТА 4	0,2	0,23 ± 0,01	13	0,04 (0,05)*	0,031 ± 0,010	-21
ЮТА ST	0,2	0,16 ± 0,01	-20	0,08 (0,1)	0,091 ± 0,005	13
Кв-1	2,0 ± 0,1	3,5 ± 1,0	73	2,4 ± 0,5	1,7 ± 0,1	-29
СКв-1	44	40 ± 1	-8,1	2	1,7 ± 0,1	-15
PV	21 ± 5	29 ± 1	38	не использовался в тестовой выборке		
PV + ЮТА 4 (1:1)	11	17 ± 1	63	9,5	9,5 ± 0,1	-0,3
СОП Si-4 + ЮТА 4 (1:1)	31	31 ± 2	0,0	5,5	6,7 ± 1,9	26
СОП Si-1 + ЮТА 4 (1:1)	27	18 ± 1	-35	30	27 ± 2	-8,0
СДПС-1+Кв-1 (1:5)	27	30 ± 1	12	8,4	7,5 ± 0,1	-10
СДПС-1+Кв-1 (1:3)	40	26 ± 1	-35	9,7	8,5 ± 0,1	-13
СДПС-1+Кв-1 (1:1)	79	99 ± 3	26	17	14 ± 1	-18
СДПС-1	160 ± 25	120 ± 2	-21	30 ± 10	32 ± 2	6,2

Примечания: \* – в скобках указано максимально допустимое значение (по сертификату); курсивом выделены рекомендуемые опорные значения.

Для сравнения аналитических возможностей одномерных и многомерных ГЗ, построенных в ПО АТОМ и ИПП АРДЭС, выполнена обработка одних и тех же спектров, зарегистрированных по описанной выше методике прямого АЭА. В таблице 4.39 представлены результаты разных методов анализа природного кварцита, измельчённого механическим истиранием и термодроблением (соответственно, Кв-1 и Кв-1т), образцов кварцевой крупки месторождений Бурал-Сарьдаг (Россия) и Уштобе (Казахстан) (БС и Уштобе), фирмы UNIMIN Corp. (США) – ЮТА STANDARD; СО RS-1 (Германия); а также образцов кристаллического кремния – Si-1 и Si-2 (Омск, Россия). Использование многомерных градуировок с выбранной структурой данных обеспечило улучшение нижней границы определяемых содержаний бора и фосфора по сравнению с ПО АТОМ (табл. 4.39).

Правильность результатов прямого атомно-эмиссионного определения бора в диапазоне  $(0,03 \div 380) \cdot 10^{-4}$  % мас. и фосфора в диапазоне  $(0,2 \div 30) \cdot 10^{-4}$  % мас. (табл. 4.39), полученных при обработке спектров в ИПП АРДЭС, подтверждена результатами независимых методик: химико-АЭА [90], масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [89], спектрофотометрии (СПФ) [89] и инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) [139]. Результаты прямого АЭА при обработке спектров с помощью многомерных градуировок хорошо согласуются с данными независимых методик, для выполнения которых необходимо переведение твёрдых образцов в раствор с применением особочистых реактивов.

Таблица 4.39. Результаты определения бора и фосфора ( $10^{-4}$  мас. %) в стандартных образцах (обозначены курсивом) и пробах разнообразного состава

Элемент	Образец		Аттестованное значение	Прямой АЭА		Химико-АЭА, АТОМ [90]	ИСП-МС	ИНАА* [139]	СПФ [89]
	Тип	Название		АТОМ [90]	АРДЭС				
В	Кварцит	<i>Кв-1</i>	$2,4 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,7$	–	$1,5 \pm 0,1$	–	Метод не используется для определения бора
	Кварцевая крупка	<i>ЮТА СТ</i>	$0,08 (0,10)^\dagger$	< 2	$0,09 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,01$	–	
		<i>RS-1</i>	$0,025 \pm 0,005$	$2,4 \pm 0,7$	$0,032 \pm 0,002$	–	–	–	
		Кв-1г	–	< 2	$0,36 \pm 0,16$	$0,88 \pm 0,15$	$0,85 \pm 0,12$	–	
		БС	–	< 2	$0,16 \pm 0,05$	–	$0,35 \pm 0,20$	$0,25$	
		Уштобе	–	$5 \pm 2$	$0,23 \pm 0,03$	–	$0,23 \pm 0,17$	–	
	Кремний	Si-1	–	> 50	$380 \pm 57$	–	$370 \pm 90$	–	
		Si-2	–	$20 \pm 5$	$24 \pm 1$	–	$26 \pm 9$	–	
Нижняя граница определения				2	0,02	0,05	0,05	–	
Р	Кварцит	<i>Кв-1</i>	$0,9 \pm 0,1$	< 20	$3,5 \pm 1,4$	$2,0 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,2$	–	$0,90 \pm 0,18$
	Кварцевая крупка	<i>ЮТА СТ</i>	0,2	< 2	$0,25 \pm 0,04$	$0,40 \pm 0,17$	$0,17 \pm 0,05$	–	$0,15 \pm 0,06$
		<i>RS-1</i>	не аттестован	< 2	$0,22 \pm 0,02$	–	–	–	–
		Кв-1г	–	< 2	$0,62 \pm 0,30$	$1,1 \pm 0,3$	$0,48 \pm 0,10$	–	$0,69 \pm 0,14$
		БС	–	< 2	$0,24 \pm 0,10$	–	$0,30 \pm 0,20$	$0,30$	–
		Уштобе	–	< 2	$1,6 \pm 0,5$	–	–	–	–
	Кремний	Si-1	–	$30 \pm 5$	$45 \pm 10$	$25 \pm 5$	$36 \pm 9$	–	–
		Si-2	–	< 20	$23 \pm 2$	–	$21 \pm 6$	–	–
Нижняя граница определения				2 (20)	0,1	0,1	0,05	–	0,1

Примечания: звёздочка (\*) – анализ выполнен в Курчатовском центре, г. Москва; остальные результаты получены в ИГХ СО РАН, г. Иркутск; "крест" (†) – в скобках указано максимально допустимое значение содержания (по сертификату); прочерк (–) указывает на отсутствие данных для конкретного аналитического метода.

После оптимизации этапа обработки спектров в методике прямого атомно-эмиссионного определения бора и фосфора показатель информативности вырос с 11 до 37 бит. Таким образом, подтверждена эффективность использования  $n$ -мерного градуирования в прямом АЭА ДР с импульсным введением порошков проб и интегральной регистрацией спектров для снижения пределов определения за счёт учёта матричных и спектральных влияний.

#### **4.6. Атомно-эмиссионное определение примесей в трихлорсилане и четырёххлористом кремнии**

##### **Описание методики**

Методика определения в трихлорсилане (ТХС) и четырёххлористом кремнии (ЧХК) массовых долей 22 примесей после их концентрирования на графитовый порошок при отгонке основы и АЭА ДР концентратов [92, 200] разработана и аттестована для двух спектральных комплексов:

- Комплекс I – спектрометр ДФС-458С; штатив ПС-164 (ЛОМО, г. Ленинград); рабочий спектральный диапазон 190÷360 нм, охваченный сборкой из 9-ти фотодиодных линеек МАЭС без "мёртвых зон", и генератор "Везувий", обратная дисперсия 0,54 нм/мм;
- Комплекс II – спектрометр "Гранд"; штатив "Глобула" с видеокамерой, через которую ведётся наблюдение и коррекция приводов-держателей электродов в соответствии с заданным межэлектродным промежутком; рабочий спектральный диапазон 190÷445 нм, охваченный сборкой из 11-ти фотодиодных линеек МАЭС с "мёртвыми зонами", и генератор "Шаровая молния", обратная дисперсия 0,32-0,42 нм/мм.

Спектрометры Гранд и ДФС-458 С, отличаются величиной обратной дисперсии и светосилой.

Особенности подготовки концентратов трихлорсилана и тетрахлорида кремния для последующего автоматизированного АЭА ДР рассмотрены в [188]. Коэффициент концентрирования примесей составил 500 или 1000, соответственно. Для каждой пробы ТХС или ЧХК готовили по три концентрата. Одновременно с анализируемой пробой через все стадии пробоподготовки проводили три контрольных опыта (ко) для учёта загрязнения реактивов и материалов. Пробы (концентраты) и градуировочные образцы помещались в каналы предварительно обожжённых нижних графитовых электродов. Фракционное испарение примесей из концентратов ТХС и ЧХК проводили в вертикальной дуге постоянного тока. Режимы получения, интегральной регистрации и обработки спектров отражены в таблице 4.40. Образцы, перечисленные в таблице 4.41, использованы для градуировки и контроля качества результатов анализа. Для каждого образца из обучающей и тестовой выборок брали по две навески  $0,020 \pm 0,001$  г. Спектры графитового порошка марки *ос.ч.* использованы для учёта загрязнений, вносимых графитовыми электродами.

Таблица 4.40. Параметры режимов измерения интенсивностей в ПО АТОМ для атомно-эмиссионных спектров для двух спектральных комплексов

Условия	Комплекс I	Комплекс II
Базовая экспозиция, мс	250	250
Число накоплений в цикле	60	72
Количество спектров выгорания (циклов)	3	3
Время регистрации спектра одного цикла, с	15	18
Время полного испарения (экспозиция), с	45	54
Время генерации постоянного тока 10 А, с	15 (1-ый цикл)	18 (1-ый цикл)
Время генерации постоянного тока 15 А, с	30 (2-ой и 3-ий циклы)	36 (2-ой и 3-ий циклы)
Время регистрация спектров легколетучих элементов, с	15 (1-ый цикл)	18 (1-ый цикл)

Таблица 4.41. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей для градуировки и контроля правильности результатов анализа

Наименование образцов	Индекс образцов	Количество аттестованных элементов
Комплект СОГ-21-1÷5	ГСО № 4519-89/4523-89	21
Комплект СОГ-24-2÷5	ГСО № 7751-2000	24
Комплект СОГ-37-1÷5	ГСО № 8487-2003	37
Комплект СОГ-13-1÷4	СОП РАЛ 01-94	13
Аттестованные смеси 0÷5(фосфор)	АС	1

### Обработка спектральной информации

В ИПП АРДЭС для каждой спектральной линии определяемого элемента в спектрах градуировочных образцов и проб, зарегистрированных каждым комплексом, был проведён выбор оптимального аналитического параметра. Множества возможных АП для каждой линии было получено для различных способов учёта фона (под максимумом пика, слева, справа с разными вариантами поиска границ линий) и вычисления интенсивности (интеграл на 1-5 диодах, площадь при различных вариантах поиска пика линий). Число сравниваемых АП для каждой линии варьировало от 6 до 20. Оптимальные аналитические параметры аналитов (табл. 4.42), рассчитанные в ИПП АРДЭС, использованы для построения градуировочных зависимостей. Особенностью вычисления АП стало то, что для легколетучих элементов использованы только первые экспозиции спектров выгорания, зарегистрированные в дополнительные графики (терминология программы АТОМ); а для элементов средней летучести и тугоплавких – полные спектры.

Таблица 4.42. Аналитические линии некоторых определяемых элементов, их ОАП и характеристики ОГЗ

Элемент, степень ионизации	Длина волны, нм	Способ учёта фона				Способ расчёта интенсивности				Границы диапазонов ГГ, %				Степень уравнения ГЗ
		Границы линии (диоды)		Фон		Поиск центра линии (диоды)		Интенсивность (диоды)		$C_{\min} \cdot 10^{-4}$		$C_{\max} \cdot 10^{-4}$		
		Комплекс		Комплекс		Комплекс		Комплекс		Комплекс		Комплекс		
		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	
Al II	265,2476	МЗП (20)	МЗП (20)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	И (3)	П	10	10	1000	1000	2
Al I	309,2708	МИФ(20)	МЗП(15)	Слева	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	И(3)	И(3)	0,3	0,4	300	100	2
B I	249,7723	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	Справа	ПА(2)	ПА(2)	И(1)	И(2)	0,1	0,13	500	100	2
Bi I*	306,772	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(1)	П	И(1)	0,1	0,3	35	100	2
Ca II	315,8869	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	П	10	10	500	1000	2
Ca II	317,9332	МЗП (7)	МИФ(10)	Слева	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	И(1)	П	0,15	1	500	1000	2
Co I	345,3511	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	П	0,1	0,1	100	100	2
Cr II	284,3249	МИФ(10)	МЗП(7)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	И(1)	0,3	1	100	100	2
Cr II	284,9837	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	И(1)	П	0,1	0,1	100	100	2
Cu II	282,437	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	Справа	ПА(2)	ПА(2.5)	П	И(3)	10	3	1000	1000	2
Cu II	324,7532	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	И(2)	0,1	0,1	100	100	2
Fe I	299,4427	МЗП(7)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	И(1)	И(1)	0,2	0,2	500	100	2
Fe I	302,1073	МИФ(10)	МЗП(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	И(3)	0,1	0,2	1000	100	2
Mg II	280,2705	МИФ(10)	МЗП(7)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	И(5)	0,3	0,3	35	50	1
Mn I	280,1076	МИФ(10)	МЗП(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	И(2)	0,1	0,1	100	100	1
Mn II	293,3055	МИФ(10)	–	ПМП	–	ПА(2)	–	И(3)	–	0,3	0,3	1000	1000	2
Na I*	330,2368	МИФ(10)	МЗП(12)	ПМП	Слева	ПА(2)	ПА(2)	И(1)	И(3)	10	10	1000	1000	2
Na I*	330,2979	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	Справа	ПА(2)	ПА(1)	И(3)	И(2)	100	100	1000	1000	1
Ni I	310,1555	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	Справа	ПА(1)	ПА(1)	И(1)	И(1)	0,15	0,15	500	100	2
P I*	255,3262	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(1)	П	И(1)	1,3	1,3	1000	100	2
Pb I*	283,3053	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	П	0,1	0,1	1000	100	2
Sb I*	259,8073	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	И(3)	0,1	0,12	350	300	2
Sn I	283,999	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	И(2)	0,3	0,3	35	100	2
Sn I	303,412	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	И(1)	П	0,3	0,3	100	100	1
Ti II	308,8037	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(1)	ПА(2)	И(1)	П	0,2	0,2	500	500	2
V II	310,2289	МЗП(7)	МЗП(7)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	И(2)	И(3)	0,5	0,1	100	1000	1
Zn I*	334,557	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	И(2)	5	10	1000	1000	2
Zr II	327,305	МИФ(10)	–	ПМП	–	ПА(2)	–	П	–	0,3	–	1000	–	2
Zr II	327,927	–	МИФ(10)	–	ПМП	–	ПА(2)	–	П	–	0,3	–	1000	2

(\*) – градуировочные зависимости строятся по 1-ой экспозиции спектра выгорания; МИФ – минимум интенсивности фона; МЗП – минимум в зоне поиска; ПМП – под максимумом пика; ПА – полуавтоматический; И – интеграл; П – площадь; прочерком (–) обозначены линии, неиспользуемые на конкретном комплексе

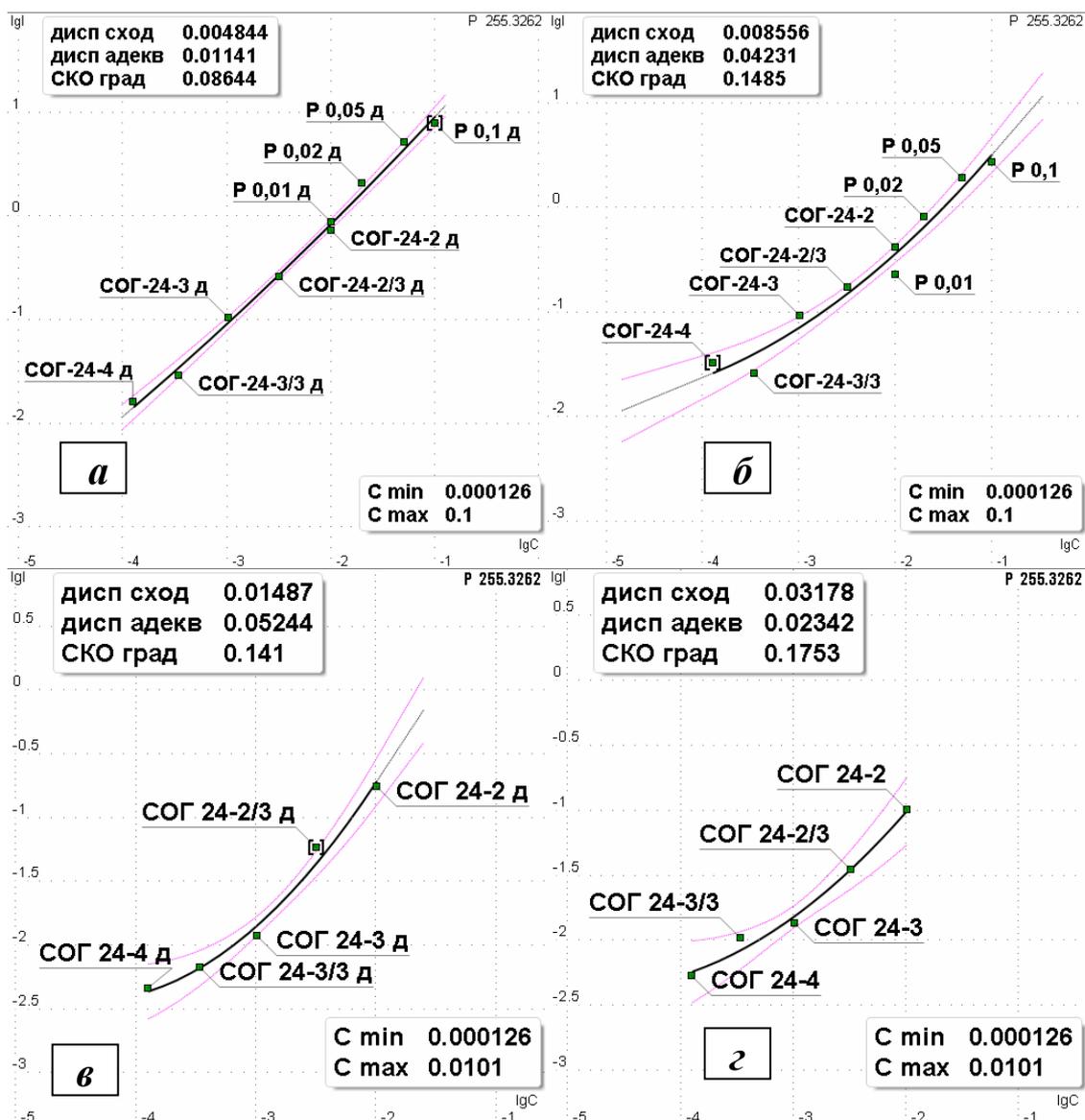


Рис. 4.16. Градуировочные графики для определения фосфора, полученные на комплексе I (а), (б) и комплексе II (в), (г); по дополнительным (а), (в) и по полным (б), (г) спектрам.

### Показатели качества результатов: правильность, воспроизводимость, информативность

Правильность атомно-эмиссионных определений 22 примесей в пробах ТХС и ЧХК подтверждена способом "введено-найдено" (табл. 4.43) [188, 200] и сравнением с данными ИСП-МС анализа (табл. 4.44) [131]. Сопоставимые результаты определения железа ( $10^{-7}$  мас. %) в пробе ЧХК  $14,5 \pm 1,0$  и  $15,0 \pm 0,8$  получены соответственно в ИГХ СО РАН и "Sterlite Industries India" Ltd. (Индия) по ИК-спектрометрической методике. Все полученные данные свидетельствуют об удовлетворительном качестве определения примесей. Показатели прецизионности (повторяемости и воспроизводимости) результатов анализа разработанной методики (табл. 4.45) соответствуют требованиям, предъявляемым к анализу высокочистых веществ [82].

Таблица 4.43. Контроль правильности результатов определения примесей ( $10^{-6}$  мас. %) в пробах ТХС и ЧХК способом "введено-найдено"

Аналит	ТХС		ЧХК	
	Введено	Найдено	Введено	Найдено
Al	3,0 ± 0,1	2,6 ± 1,0	4,0 ± 0,2	3,8 ± 1,0
B	3,0 ± 0,1	2,9 ± 0,9	10,0 ± 0,4	8,0 ± 1,8
Ca	9,0 ± 0,3	10,8 ± 2,2	5,0 ± 0,2	5,5 ± 1,4
Cd	3,0 ± 0,1	3,1 ± 1,3	5,0 ± 0,2	6,0 ± 1,8
Co	3,0 ± 0,1	2,5 ± 0,8	10,0 ± 0,4	8,2 ± 2,5
Cr	9,0 ± 0,3	7,2 ± 2,2	5,0 ± 0,2	8,7 ± 2,6
Cu	3,0 ± 0,1	2,3 ± 0,8	5,0 ± 0,2	4,1 ± 1,2
Fe	9,0 ± 0,3	10,1 ± 3,3	5,0 ± 6,7	6,7 ± 1,7
Mg	9,0 ± 0,3	7,0 ± 2,1	5,0 ± 0,2	6,6 ± 1,8
Mn	9,0 ± 0,3	9,4 ± 2,8	5,0 ± 0,2	4,7 ± 1,0
Na	10,0 ± 0,4	12,6 ± 3,2	10,0 ± 0,4	8,7 ± 2,2
Ni	9,0 ± 0,3	7,8 ± 2,7	5,0 ± 0,2	6,4 ± 1,9
P	4,0 ± 0,2	3,3 ± 0,8	2,5 ± 0,1	1,9 ± 0,7
Pb	9,0 ± 0,3	9,9 ± 3,0	5,0 ± 0,2	4,9 ± 1,1
Sb	9,0 ± 0,3	11,3 ± 4,1	5,0 ± 0,2	5,0 ± 1,1
Ti	9,0 ± 0,3	9,5 ± 3,4	5,0 ± 0,2	9,2 ± 2,8
V	9,0 ± 0,3	8,8 ± 1,6	5,0 ± 0,2	6,4 ± 1,6
Zn	3,0 ± 0,1	2,6 ± 0,7	5,0 ± 0,2	4,2 ± 1,3

Суммарный показатель информативности для трёх методик ГОСТ [82] (в расчёт включены только диапазоны содержаний и точность определения) составил 600 бит, для методики ФР.1.31.2010.07881 [92] – 980 бит. Основной прирост информативности обеспечен за счёт увеличения числа одновременно определяемых элементов (B, P, Ba, Na и Zr) и повышения точности результатов при использовании современного спектрального оборудования и предложенных способов обработки спектральной информации.

Таблица 4.44. Результаты определения примесей (мас. %) в пробе трихлорсилана

Элемент	Методика анализа		Требования к качеству ТХС марка Б
	Химико-АЭА [90, 82]	ИСП-МС [131]	
Al	7·10 <sup>-8</sup>	<1,4·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-6</sup>
Fe	6·10 <sup>-7</sup>	<3,5·10 <sup>-5</sup>	4·10 <sup>-4</sup>
Ca	3,2·10 <sup>-6</sup>	1,4·10 <sup>-6</sup>	5·10 <sup>-6</sup>
B	1,1·10 <sup>-7</sup>	<8·10 <sup>-6</sup>	3·10 <sup>-8</sup>
P	<1·10 <sup>-7</sup>	<4·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-6</sup>
Cu	3,8·10 <sup>-8</sup>	<1·10 <sup>-7</sup>	5·10 <sup>-7</sup>
Cr	<2·10 <sup>-8</sup>	<8·10 <sup>-7</sup>	6·10 <sup>-7</sup>
Mg	2,6·10 <sup>-6</sup>	<7·10 <sup>-6</sup>	Нет данных
Mn	<4·10 <sup>-8</sup>	<3·10 <sup>-7</sup>	1·10 <sup>-7</sup>
Ni	<6·10 <sup>-7</sup>	<1·10 <sup>-7</sup>	6·10 <sup>-7</sup>
Pb	<1·10 <sup>-7</sup>	<5·10 <sup>-7</sup>	1·10 <sup>-7</sup>
V	<6·10 <sup>-9</sup>	1,8·10 <sup>-8</sup>	Нет данных
Co	<6·10 <sup>-8</sup>	1,2·10 <sup>-8</sup>	Нет данных
Ti	4,5·10 <sup>-7</sup>	<5·10 <sup>-6</sup>	8·10 <sup>-7</sup>
Sb	<1·10 <sup>-7</sup>	7,5·10 <sup>-9</sup>	4·10 <sup>-7</sup>
Sn	<1·10 <sup>-7</sup>	5·10 <sup>-8</sup>	1·10 <sup>-7</sup>
Zn	<6·10 <sup>-7</sup>	<1·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-6</sup>
Cd	3,5·10 <sup>-8</sup>	4,6·10 <sup>-8</sup>	Нет данных

Таблица 4.45. Диапазоны определения массовых долей примесей в ТХС и ЧХК, значения допускаемых отношений наибольшего результата к наименьшему, показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики при доверительной вероятности (P=0,95) [92]

Элемент	Диапазон содержаний, мас. %	Показатель точности, $\pm \Delta \cdot C$ , мас. %	Отношение наибольшего результата к наименьшему	Предел	
				повторяемости, r, %	воспроизводимости, R, %
			n=3		n=2
Al	От $3 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-6}$	0,53	4,0	0,85	0,76
	От $2 \cdot 10^{-6}$ до $1.9 \cdot 10^{-5}$	0,47	3,6	0,72	0,66
	От $2 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ ВКЛ.	0,29	3,2	0,42	0,41
B	От $1 \cdot 10^{-8}$ до $6.9 \cdot 10^{-8}$	0,49	3,5	0,81	0,69
	От $7 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ ВКЛ.	0,31	3,1	0,50	0,44
Ba	От $1 \cdot 10^{-7}$ до $4.49 \cdot 10^{-6}$	0,39	3,0	0,66	0,56
	От $4.5 \cdot 10^{-6}$ до $9.6 \cdot 10^{-5}$ ВКЛ.	0,29	3,0	0,51	0,43
Bi	От $1 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-6}$	0,41	3,2	0,69	0,58
	От $2 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ ВКЛ.	0,27	2,8	0,44	0,38
Ca	От $1 \cdot 10^{-7}$ до $6.9 \cdot 10^{-7}$	0,61	4,8	1,03	0,86
	От $7 \cdot 10^{-7}$ до $1.39 \cdot 10^{-5}$	0,45	4,8	0,70	0,62
	От $1.4 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ ВКЛ.	0,35	3,8	0,54	0,49
Cd	От $1 \cdot 10^{-8}$ до $4.9 \cdot 10^{-8}$	0,51	3,8	0,81	0,71
	От $5 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ ВКЛ.	0,35	3,6	0,60	0,51
Co	От $1 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-7}$	0,57	4,8	0,94	0,79
	От $2 \cdot 10^{-7}$ до $1.9 \cdot 10^{-5}$	0,37	4,8	0,61	0,52
	От $2 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ ВКЛ.	0,16	3,8	0,26	0,22
Cr	От $1 \cdot 10^{-8}$ до $1.39 \cdot 10^{-7}$	0,51	3,8	0,87	0,73
	От $1.4 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ ВКЛ.	0,27	3,6	0,46	0,39
Cu	От $2 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-7}$	0,55	3,6	0,92	0,77
	От $2 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ ВКЛ.	0,24	3,2	0,39	0,34
Fe	От $3 \cdot 10^{-8}$ до $9.9 \cdot 10^{-8}$	0,67	4,2	0,97	0,95
	От $1 \cdot 10^{-7}$ до $4.9 \cdot 10^{-7}$	0,33	3,8	0,51	0,47
	От $5 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ ВКЛ.	0,24	3,4	0,39	0,33
Mg	От $3 \cdot 10^{-8}$ до $5.9 \cdot 10^{-6}$ ВКЛ.	0,39	4,8	0,63	0,55
Mn	От $2 \cdot 10^{-8}$ до $9.9 \cdot 10^{-8}$	0,51	3,6	0,85	0,73
	От $1 \cdot 10^{-7}$ до $9.9 \cdot 10^{-7}$	0,35	3,2	0,58	0,51
	От $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ ВКЛ.	0,41	2,8	0,65	0,58
Na	От $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ ВКЛ.	0,37	3,6	0,60	0,53
Ni	От $2 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-7}$	0,51	4,0	0,84	0,71
	От $2 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ ВКЛ.	0,35	3,8	0,53	0,50
P	От $1 \cdot 10^{-7}$ до $4.9 \cdot 10^{-6}$	0,29	3,8	0,48	0,42
	От $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ ВКЛ.	0,20	3,6	0,33	0,28
Pb	От $1 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-8}$	0,41	3,8	0,66	0,58
	От $2 \cdot 10^{-8}$ до $1.09 \cdot 10^{-6}$	0,31	3,7	0,48	0,44
	От $1.1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ ВКЛ.	0,20	3,6	0,33	0,29
Sb	От $1 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-6}$	0,27	3,0	0,41	0,39
	От $2 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ ВКЛ.	0,22	2,8	0,36	0,30
Sn	От $2 \cdot 10^{-8}$ до $4.9 \cdot 10^{-7}$	0,43	3,0	0,63	0,60
	От $5 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ ВКЛ.	0,37	2,2	0,50	0,51
Ti	От $2 \cdot 10^{-8}$ до $2.9 \cdot 10^{-7}$	0,47	3,8	0,80	0,67
	От $3 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ ВКЛ.	0,37	3,0	0,57	0,52
V	От $1 \cdot 10^{-7}$ до $5.9 \cdot 10^{-7}$	0,47	3,0	0,73	0,67
	От $6 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ ВКЛ.	0,35	3,0	0,57	0,49
Zn	От $1 \cdot 10^{-6}$ до $4.9 \cdot 10^{-6}$	0,25	3,2	0,38	0,35
	От $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ ВКЛ.	0,18	3,0	0,28	0,26
Zr	От $3 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-7}$	0,55	3,6	0,81	0,79
	От $2 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ ВКЛ.	0,29	3,0	0,45	0,42

#### **4.7. Выводы**

Во всех разработанных методиках дугового атомно-эмиссионного анализа улучшение правильности и увеличение информативности результатов достигнуто для каждого аналита с помощью выделения полезного сигнала через оптимальный аналитический параметр и выбора наилучшей градуировочной зависимости. Выделение полезного аналитического сигнала при разных способах введения вещества в дуговой разряд и вариантах регистрации спектра реализовано либо суммированием частей АС аналита, разделённого во времени (сцинтилляционная регистрация), либо усреднением всех АС на длине волны аналита (интегральная регистрация). Рассмотренные варианты суммирования частей АС (методики п. 4.3 и 4.4) позволяют снизить предел обнаружения на линии аналита и улучшить точность результатов. Сцинтилляционную регистрацию разумно использовать только при непрерывном вводе вещества пробы в дуговой разряд. При интегральной регистрации обязательно определение оптимального аналитического параметра, который учитывает особенности спектральной аппаратуры и влияние общего химического состава исследуемых образцов. Оптимальные градуировочные зависимости, чаще многомерные, обеспечивают учёт матричных влияний и спектральных помех без проведения трудоёмкой химической пробоподготовки или использования высокоразрешающих спектрометров.

Сочетание выбора ОАП и ОГЗ приводит к увеличению числа определяемых элементов, точности результатов анализа и расширению диапазонов определяемых содержаний, и, в конечном счёте, увеличению информативности методики анализа (п. 4.2 и 4.5). Эти же цели могут быть достигнуты в некоторых случаях только за счёт применения найденных оптимальных аналитических параметров линий аналитов без применения многомерного градуирования (п. 4.4 и 4.6). Такие случаи связаны с выполнением концентрирования определяемых примесей на единую основу (графитовый порошок) для проб и СО или при выделении НУВ, имеющего преимущественно углеродистую матрицу, т.е. в случаях химического преобразования вещества. Однако прямой АЭА ДР неохарактеризованных порошков или применение в анализе модификаторов (спектроскопических буферов) и отсутствие предварительной классификации проб по типам макросоставов приводит к необходимости многомерного градуирования при обработке спектральных данных (п. 4.1 и 4.5). В сцинтилляционных методиках определения благородных металлов в трудноскрываемых горных породах и рудах сложного состава (п. 4.3) использование алгоритмов выделения слабых сигналов и вычислений значений нулевых порогов, является альтернативой сочетанию предложенных способов хемометрического выбора ОАП и ОГЗ. Правомерность данных рекомендации по обработке спектральных данных подтверждены экспериментально для разных способов введения вещества в дуговой разряд и вариантов регистрации спектра.

## Заключение

1. Разработана новая методология химического анализа сложных объектов, которая объединяет в одну общую интеллектуальную систему знания из предметных областей атомно-эмиссионной спектроскопии, теории информации, нечёткого моделирования и многомерного статистического анализа данных.

2. Созданы полные и устойчивые информационные модели аналитических процессов, наблюдаемых в методиках АЭА ДР на этапах предобработки измеренных спектральных данных, установления градуировочных зависимостей и оценки их качества, использование которых обеспечивает снижение матричных и спектральных влияний (рис. 2.4, 2.5, 2.7). Для этого дано теоретическое обоснование применения моделей нечёткого управления при выборе:

- оптимального аналитического параметра каждой линии определяемого элемента или включаемого в градуировочную модель;
- типа устойчивой градуировочной зависимости, наиболее полно учитывающей матричные эффекты (неспектральные помехи) и наложения линий мешающих элементов (спектральные помехи) в дуговом спектре.

3. Разработаны правила формирования структуры моделей  $n$ -мерных градуировочных зависимостей, согласно которым достигается минимизация погрешностей результатов анализа за счёт использования для каждого определяемого элемента аналитических параметров линий макроэлементов, линий-аналогов мешающих элементов и групп линий аналита (одновременно атомные и ионные спектральные линии).

4. Показано, что многомерная обработка спектральной информации является универсальным подходом при компьютеризации методик АЭА с разными способами введения вещества в дуговой разряд и вариантами регистрации спектра, благодаря выделению полезного аналитического сигнала и использованию единых оптимальных  $n$ -мерных градуировок для анализа проб разнообразного состава.

5. Создан интегрированный программный продукт "Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров" [105, 133], который включает разработанные информационные модели, правила и технологическую схему их функционирования, а также является набором приложений для расчёта содержаний элементов в пробах и оценки качества результатов. Программный комплекс содержит базы данных, базу знаний и вычислительные модули (рис. 3.1, 3.25). Исходными данными для работы ИПП АРДЭС являются табличные данные, получаемые из БД; набор правил из БЗ; и экспериментальные данные. В ИПП АРДЭС реализованы возможности:

- обоснованного выбора помехоустойчивых вариантов аналитических параметров и  $n$ -мерных градуировочных зависимостей (модели ОАП и ОГЗ);
- выявления скрытых факторов в структуре исследуемых данных и нахождения числа главных компонентов для корректного использования многомерных градуировок (модуль АГК);
- вычисления  $n$ -мерных градуировок с изменяемой структурой данных.

Всё это принципиально отличает ИПП АРДЭС от существующих в мире программ обработки атомно-эмиссионных спектров.

6. С помощью ИПП АРДЭС в методиках АЭА ДР расширен круг и диапазоны содержания одновременно определяемых элементов, улучшены их пределы определения, существенно снижены погрешности результатов при сохранении высокой производительности метода и минимальном влиянии человеческого фактора.

7. Достигнуто повышение показателя информативности методик анализа и снижение стоимости аналитических работ при проведении прямого АЭА ДР порошковых проб образцов природных и техногенных сред без проведения трудоёмкой химической пробоподготовки или использования высокоразрешающих спектрометров благодаря разработанной технологии обработки спектров, заложенной в ИПП АРДЭС (выделение ПАС для каждого аналита с помощью ОАП и выбора ОГЗ). Выделение полезного аналитического сигнала при разных способах введения вещества в дуговой разряд и вариантах регистрации спектра получают:

- усреднением всех АС на длине волны аналита (интегральная регистрация) и определением ОАП, учитывающего особенности спектральной аппаратуры и влияние общего химического состава образцов;
- суммированием частей АС, разделённого во времени (сцинтилляционная регистрация), и фильтрацией с помощью "нулевого порога", отсекающего сплошной фон, накапливаемый в течение базовой экспозиции, и ложные вспышки, обусловленные спектральными и аппаратными помехами.

При интегральной регистрации снижение пределов определения аналитов и улучшение точности результатов достигается дополнительным выбором оптимальной градуировочной зависимости, учитывающей матричные влияния и спектральные помехи. Сочетание выбора ОАП и ОГЗ (п. 4.2 и 4.5, 4.4 и 4.6), при интегральной регистрации для методик без/с модификаторами, приводит к увеличению числа определяемых элементов, расширению диапазонов определяемых содержаний, и росту информативности методики анализа. Таким образом, без проведения трудоёмкой химической пробоподготовки и/или

использования высокоразрешающих спектрометров производится снижение стоимости аналитических работ.

Сцинтилляционная регистрация (п. 4.3), с использованием предложенной фильтрации АС, без применения многомерного градуирования позволила снизить пределы определения аналитов и улучшить точность результатов определения благородных металлов в трудноскрываемых горных породах и рудах сложного состава. Использование алгоритмов выделения слабых сигналов и вычислений значений "нулевых порогов", является альтернативой сочетанию предложенных информационных моделей выбора ОАП и ОГЗ.

8. Разработаны семь методик АЭА ДР с использованием ИПП АРДЭС, две из которых включены в область аккредитации Аналитического отдела ИГХ СО РАН.

9. Получены новые аналитические данные для аттестации стандартных образцов разнообразного состава природного и техногенного происхождения, геохимических исследований и построения геологических карт нового поколения.

Таким образом, новая методология химического анализа сложных объектов обеспечивает улучшение качества аналитических данных, получаемых на современных компьютеризированных дуговых атомно-эмиссионных спектрометрах.

Внедрение новой методологии в практику научных и производственных лабораторий будет способствовать проведению масштабных аналитических исследований при геохимических поисках месторождений полезных ископаемых, мониторинге и прогнозе состояния окружающей среды, природных и промышленных объектов, для развития минерально-сырьевой базы страны и инновационного развития экономики.

## Список терминов и определений

В данном разделе указаны общепринятые термины и определения, относящиеся к анализу вещества и метрологии анализа (раздел I) [83, 84, 85], теории информации и системному анализу (раздел II) [6, 20, 33, 43, 45, 86].

### РАЗДЕЛ I

*Аналит*: элемент, определяемый в пробе вещества в соответствии с методикой анализа.

*Аналитическая навеска*: Часть пробы вещества установленной массы, целиком используемая при выполнении единичного определения.

*Аналитический параметр*: измеренный сигнал аналита, в котором с помощью расчетов, учтены влияние спектрального фона, аппаратный дрейф, спектральные помехи.

*Аналитический сигнал*: Сигнал, содержащий количественную информацию о величине, функционально связанной с содержанием аналита и регистрируемой в ходе анализа вещества. В АЭС аналитический сигнал – это интенсивность излучения на характеристической длине волны каждого элемента.

*Атомно-эмиссионная спектрометрия*: способ определения элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемым в источниках света. АЭС основывается на том, что каждый атом элемента имеет свой характеристический спектр: индивидуальное распределение энергии излучения в зависимости от длины волны.

*Атомно-эмиссионный анализ*: физико-химический метод качественного и количественного определения элементного состава вещества, основанный на исследовании его спектров. В АЭА определяется элементный состав образца по атомным (ионным) спектрам испускания. Физико-химические методы анализа основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы, причем аналитический сигнал представляет собой величину физического свойства, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента.

*Внутренний контроль качества результатов анализа вещества*: совокупность действий, предпринимаемых аналитической лабораторией с целью подтверждения соответствия характеристик качества результатов анализа установленным требованиям

*Внутренний оперативный контроль*: процедура установления и подтверждения метрологических характеристик методики КХА.

*Внутренний приёмочный контроль*: процедура установления и подтверждения воспроизводимости и точности результатов КХА данной партии проб, выполняемой I-IV категории Классификации методов анализа минерального сырья по точности результатов.

*Воспроизводимость* (случайная погрешность, или разброс относительно среднего): характеристика случайной составляющей погрешности. Воспроизводимость зависит от условий (даже в пределах одной методики), от концентрации определяемого вещества, состава образца и т.д. Оценивают две составляющие погрешности по отдельности, эта общая оценка называется оценкой точности.

*Выброс*: элемент совокупности значений, который несовместим с остальными элементами данной совокупности.

*Градуировка*: определения закона преобразования входного химического сигнала в выходной аналитический, т.е. специальный случай математического моделирования обработки аналитического сигнала. Она включает составление набора спектров градуировочных образцов, вычисление аналитических параметров спектральных линий, интерполяцию градуировочной модели по экспериментальным данным, оценивание параметров модели и её верификацию.

*Градуировочный образец*: образец сравнения или набор таких образцов, используемый для градуировки в химическом анализе вещества или материала объекта аналитического контроля.

*Диапазон определяемого содержания*: область значений содержания аналита в пробе вещества, которые могут быть определены по данной методике анализа вещества или материала

*Доверительный интервал*: термин, используемый при интервальной оценке статистических параметров, что предпочтительнее при небольшом объёме выборки

*Измерение*: операция, посредством которой устанавливается численное отношение между измеряемой величиной и заранее выбранной единицей измерения

*Измерение АС*: преобразование (кодирование) аналитической информации в область определения состава и свойств образца (химическую область определения), а область определения сигнала в аналитическую информацию.

*Контрольный опыт*: проведение процедуры анализа вещества для пробы аналогичной аналитической пробе, но не содержащей аналита.

*Лабораторная составляющая систематической погрешности*: разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных в отдельной лаборатории при реализации методики анализа, и математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную методику.

*Матрица химического состава вещества*: компонент или совокупность компонентов, образующих данное вещество объекта аналитического контроля и являющихся его основой

*Метод анализа*: ход анализа с точки зрения его важнейших этапов в соответствии с тем или иным принципом анализа.

*Методика анализа*: полное описание всего хода анализа, где в форме подробных прописей оговариваются все детали анализа, включая отбор пробы и способ представления результатов.

*Методика измерений*: совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов количественного химического анализа с установленными характеристиками погрешности (или неопределенности).

*Неопределённость*: неотрицательный параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий рассеяние значений, приписываемых измеряемой величине на основе используемой информации.

*Нормы погрешности*: значения характеристики погрешности результатов анализа, задаваемые в качестве требуемых или допускаемых.

*Образец сравнения*: Материал или вещество объекта аналитического контроля, достаточно однородное в отношении одной или нескольких надежно установленных характеристик, чтобы быть использованными при градуировании, оценке метода измерений или для приписывания значений этих характеристик материалам или веществам.

*Обучающая выборка*: набор образцов сравнения, участвующих в градуировании.

*Опорное значение*: значение содержания элемента, которое служит в качестве согласованного для сравнения и получено как а) теоретическое или научно установленное значение; б) аттестованное значение стандартного образца или аттестованной смеси, базирующееся на экспериментальных работах; в) математическое ожидание измеряемой характеристики.

*Оптимальная градуировочная зависимость*: градуировка с участием оптимальных аналитических параметров, которая снижает (исключает) спектральные и матричные влияния.

*Оптимальный аналитический параметр*: аналитический параметр, наиболее полно учитывающий аппаратные особенности спектральной установки и матричного состава вещества.

*Относительная систематическая погрешность*: показатель систематической составляющей погрешности, нормированной на аттестованное (опорное) значение содержания элемента.

*Отношение "сигнал-шум"*: безразмерная величина, равная отношению средней величины полезного сигнала к мощности шума (стандартному отклонению сигнала).

*Повторяемость*: прецизионность в условиях, при которых результаты единичного анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах в одинаковых условиях и практически одновременно (результаты параллельных определений)

*Погрешность результата анализа*: отклонение результата анализа, полученного по аттестованной методике, от истинного (или в его отсутствие принятого опорного) значения измеряемой величины.

*Показатели качества методики анализа* (показатели точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости): приписанные характеристики погрешности методики анализа и её (погрешности) составляющих для любого из совокупности результатов анализа, полученного при соблюдении требований и правил аттестованной методики анализ.

*Полезный аналитический сигнал*: часть аналитического сигнала, которая используется для моделирования и прогноза. Оставшаяся часть, в том числе включающая в себя вклад от других компонентов, считается шумом.

*Правильность* (систематическая погрешность): степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений, к принятому опорному значению, т.е. метрологическая категория, характеризующая малость систематической составляющей погрешности другими словами близость к нулю систематической погрешности.

*Предел обнаружения* (аналита): наименьшее содержание аналита, при котором он может быть обнаружен по данной методике анализа вещества с заданной доверительной вероятностью

*Предел определения* (аналита): наименьшее содержание аналита, которое может быть количественно определено с помощью данной методики анализа вещества с установленными значениями характеристик погрешности или неопределенности.

*Представительная навеска вещества*: масса пробы, которая по химическому составу свойствам и структуре принимается идентичной объекту аналитического контроля, от которого она отобрана.

*Прецизионность*: степень близости друг к другу независимых результатов единичного анализа (результатов анализа), полученных в конкретных регламентированных условиях.

*Принцип анализа*: некоторое явление природы, которое может представить аналитику, интересующую его информацию.

*Приписанные характеристики погрешности методики анализа и её (погрешности) составляющих:* установленные характеристики погрешности и её составляющих для любого из совокупности результатов анализа (результатов единичного анализа)\*, полученного при соблюдении требований и правил аттестованной методики анализа

*Проба:* часть анализируемого материала, отобранная от объекта исследования.

*Пробоподготовка вещества пробы:* совокупность процедур над объектом анализа, проводимых перед определением его состава с целью трансформации вещества пробы в подходящую для последующего анализа форму, состояние вещества, а также для концентрирования или разбавления аналита и избавления от мешающих анализу компонентов.

*Промах* (в анализе вещества): результат анализа пробы вещества, резко отличающийся от других результатов анализа этой же пробы.

*Результат анализа:* Среднее значение (среднее арифметическое или медиана) результатов единичного анализа

*Результат единичного анализа:* значение содержания компонента в пробе вещества, полученное при однократном выполнении регламентированного метода измерений.

*Результат контрольного опыта:* содержание аналита, полученное при проведении контрольного опыта, используемое при вычислении результата анализа вещества или материала объекта аналитического контроля

*Селективность* (избирательность): характеристика, определяющая возможность определения компонента в присутствии посторонних веществ

*Систематическая погрешность методики анализа:* разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа и истинным (опорным) значением измеряемой характеристики.

*Случайная погрешность результата анализа:* составляющая погрешности анализа, изменяющаяся случайным образом (по знаку и значению) при повторных измерениях одной и той же величины по аттестованной методике; характеризуется среднеквадратичным отклонением результатов измерения, полученных в регламентированных условиях.

---

\* Используется для количественной характеристики повторяемости

*Стандартный образец*: средство измерений в виде определенного количества вещества, предназначенное для воспроизведения и хранения размеров величин, характеризующих состав или свойства этого вещества (материала), значения которых установлены в результате метрологической аттестации. Оно используется для передачи размера единицы при поверке, калибровке, градуировке средств измерений, аттестации методик выполнения измерений и утвержденное, в качестве стандартного образца в установленном порядке.

*Тестовая выборка*: набор образцов сравнения, с помощью которого устанавливается правильность и точность используемых моделей градуирования

*Точность* (достоверность): степень близости результата измерений к истинному (опорному) значению, т.е. близость к нулю его погрешности (случайной и систематической). Термин "точность", когда он относится к серии результатов измерений (испытаний), включает сочетание случайных составляющих и систематической погрешности. Точность: общее понятие, которое включает в себя: правильность, относительную систематическую погрешность и воспроизводимость.

*Хемометрика*: подраздел информатики, аналитической химии и статистики. Математико-статистические методы, которые используются в хемометрике, ориентированы на формальное моделирование в аналитической химии.

*Экономические показатели*: затраты ресурсов, стоимость аналитических работ и время анализа.

## **РАЗДЕЛ II**

*Адекватность*: способность модели с необходимым качеством описывать структуру исходных данных.

*Алгоритм*: заранее определенное, точное предписание, которое задает пошаговый процесс, начинающийся определенным образом и приводящий к результату за конечное число шагов. Каждый алгоритм должен быть дискретным (разбит на конечное число законченных действий); детерминированным (каждое действие должно быть понятно исполнителю и содержать действия над известными данными); результативным (направлен на решение конкретной задачи, т.е. на получение определенного результата).

*Алфавит*: конечное множество, над которым определена дискретная последовательность.

*Аппаратная функция*: отклик прибора на входной сигнал.

*Атрибут*: свойство объекта.

*База данных:* поименованная, целостная, единая система данных, ориентированная по определенным правилам, которые предусматривают общие принципы описания, хранения и обработки данных.

*База знаний:* семантическая модель, описывающая предметную область и позволяющая отвечать на такие вопросы из этой предметной области, ответы на которые в явном виде не присутствуют в базе. База знаний является основным компонентом интеллектуальных и экспертных систем.

*Бит:* это количество информации, необходимое для различения двух равновероятных сообщений (типа "орел"–"решка", "чёт"–"нечёт" и т.п.).

*Блок:* составная часть модуля

*Входной сигнал:* сигнал, поступающий от передатчика на входной канал.

*Выходной канал:* сигнал, поступающий на приёмник.

*Декодирование сигнала (информации):* восстановление информации по сигналу на выходе, осуществляемое с учётом правила кодирования.

*Избыточная информация:* мера возможного сокращения сообщения, т.е. формы представления информации, без потери её информативности за счёт использования вероятностных характеристик.

*Информативность:* вероятностная оценка возможности методики дать информацию о химическом составе объекта анализа.

*Информация:* сведения, являющиеся объектом некоторых операций (передачи, распределения, преобразования, хранения или использования). Согласно К. Шеннону информация – это сведения, которые должны снять в той или иной степени существующую у потребителя до их получения неопределенность, расширить его понимание объекта полезными сведениями.

*Ключ:* это атрибут или набор атрибутов, однозначно идентифицирующий объект.

*Ключевой атрибут:* атрибуты, значения которых определяют значения других атрибутов.

*Когнитивные технологии:* способы и алгоритмы достижения целей субъектов, опирающиеся на данные о процессах познания, обучения, коммуникации, обработки информации человеком и животными, на представление нейронауки, на теорию самоорганизации, компьютерные информационные технологии, математическое моделирование элементов сознания, ряд других научных направлений, ещё недавно относившихся к сфере фундаментальной науки

*Кодирование сигнала* (информации): установление взаимнооднозначного соответствия между элементами одного алфавита и элементами другого алфавита.

*Количество информации* (по Шеннону): определяется уменьшением энтропии приёмника в результате изменения его представлений о распределении вероятностей состояний источника.

*Количество информации*: мера, характеризующая уменьшение неопределённости, содержащейся в одной случайной величине относительно другой; мера уменьшения неопределённости ситуации вследствие того, что становится известным исход другой ситуации; мера оценки информации, содержащейся в сообщении.

*Кортеж*: набор именованных значений заданного типа; конечная последовательность (допускающая повторения) элементов какого-нибудь множества

*Коэффициент асимметрии*: величина, характеризующая асимметрию распределения данной случайной величины

*Коэффициент эксцесса*: мера остроты пика распределения случайной величины

*Математическое ожидание*: среднее значение случайной величины.

*Модель*: упрощенное представление реального устройства и протекающих в нём процессов.

*Модуль*: самостоятельная структурная единица ИПП, обладающая функциями приёма и передачи информации в связующую часть.

*Неключевой атрибут*: атрибуты, значения которых зависят от значений первичного ключа.

*Отношение*: множество кортежей, соответствующих одной схеме отношения.

*Поле*: структурная единица области данных, где информация хранится в определенном формате (длина поля, тип хранимых данных, число, строка)

*Программное обеспечение*: комплекс компьютерных программ, обеспечивающих обработку или передачу данных и предназначенных для многократного использования и применения разными пользователями. По видам выполняемых функций программное обеспечение подразделяется на системное, прикладное и инструментальное.

*Размерность*: выражение, показывающее, во сколько раз изменится единица физической величины при изменении единиц величин, принятых в данной системе за основные.

*Размерность массива*: количество индексов, которые необходимо задать одновременно для доступа к элементу массива.

*Сигнал*: форма представления информации для передачи по каналу.

*СКО*: показатель рассеивания значений случайной величины относительно её математического ожидания.

*Скрипт*: программа, которая автоматизирует некоторую задачу, которую без сценария пользователь делал бы вручную, используя интерфейс программы

*Степень связи*: определяет, сколько экземпляров одного объекта связано с экземплярами другого объекта.

*Теория информации*: комплексная математическая теория, включающая в себя описание и оценки методов извлечения, передачи, хранения и классификации информации. В теории информации и её технических приложениях центральными являются понятия количества информации и её меры. Эти понятия в известной степени соответствуют интуитивным представлениям о количественной оценке информации, которая естественно связывается с числом возможных вариантов сообщения и со степенью его неожиданности.

*Энтропия*: мера неопределенности какого-либо испытания, которое может иметь разные исходы.

*COM*: технологический стандарт от компании Microsoft, предназначенный для создания программного обеспечения на основе взаимодействующих распределённых компонентов, каждый из которых может использоваться во многих программах одновременно.

*Index*: уникальный идентификатор поля.

*OLE*: технология связывания и внедрения объектов в другие документы и объекты, разработанная корпорацией Microsoft.

*OLAP*: класс приложений и технологий, предназначенных для оперативной аналитической обработки многомерных данных с целью поддержки принятия решений.

## Список условных обозначений и сокращений

АГК	анализ главных компонент
АЛ	аналитическая линия
АНК	анализ независимых компонент (ICA)
АП	аналитический параметр спектральной линии
АРДЭС	автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров
АС	аналитический сигнал
АтС	аттестованная смесь
АУ	аналитическое устройство
АЭА	атомно-эмиссионный анализ
АЭС	атомно-эмиссионная спектрометрия
БД	база данных
БД АЛ	база данных аналитических линий
БД НКХА	база данных нормативов количественного химического анализа
БД СО	база данных стандартных образцов
БД Пробы	база данных проб
ВОК	внутренний оперативный контроль
ВПК	внутренний приёмочный контроль
ГГ	градуировочный график
ГЗ	градуировочная зависимость
ГК	главная компонента
ДР	дуговой разряд
ИПП	интегрированный программный продукт
ИР	искровой разряд
ИСП	индуктивно-связанная плазма
КХА	количественный химический анализ
ЛА	лазер
ЛВР	локальновзвешенная регрессия
МЛР	множественная линейная регрессия
МНК	метод наименьших квадратов
МНК-1	линейная регрессионная зависимость
МНК-2	квадратичная регрессионная зависимость
МП	микроволновая плазма
Н	необязательный класс принадлежности объекта
НКХА	нормативы количественного химического анализа
НС	нейросеть
НУВ	нерастворимое углеродистое вещество

О	обязательный класс принадлежности объекта
ОАП	оптимальный аналитический параметр
ОГЗ	оптимальная градуировочная зависимость
ОСКО	относительное среднеквадратичное отклонение
ОСП	относительная систематическая погрешность
ОСШ	отношение сигнал-шум
ПАС	полезный аналитический сигнал
ПКАЭА	полуколичественный атомно-эмиссионный анализ
Пл	пламя
ПЛС	проекция на латентные структуры
ПО	программное обеспечение
РГК	регрессия на главные компоненты
РОСП	размах относительной систематической погрешности
РПЛС	регрессия на проекции латентных структур
СКО	среднеквадратичное отклонение
СО	стандартный образец
СУБД	система управления базами данных
ТР	тлеющий разряд
ТТД	твёрдотельные детекторы изображения
ТХС	трихлорсилан
ЧХК	четырёххлористый кремний
ЭВМ	электронно-вычислительные машины
СОМ	Component Object Model (компонентная модель объектов)
<i>d</i>	расстояние между сортируемыми элементами последовательности
dBase	семейство СУБД и язык программирования, используемый в них
ERWin	средство для проектирования и документирования баз данных
IDEF0	методология функционального моделирования и графическая нотация, предназначенная для формализации и описания процессов
InterBase	реляционная система управления базами данных
LASSO	Least Absolute Shrink-age and Selection Operator (сжатие по абсолютному наименьшему и оператору выбора)
NIPALS	Non-linear iterative partial least squares (нелинейный итерационный метод частных наименьших квадратов)
OLAP	On-Line Analytical Processing (аналитическая обработка в реальном времени)
OLE	Object Linking and Embedding (технология связывания и внедрения объектов в другие документы и объекты)

SQL	Structed Query Language (Структурированный язык запросов)
$\sigma$	среднее значение абсолютного СКО для аналита на определённом $\Delta C$
$\mu(w_p)$	функция принадлежности над областью определения статистической оценки $p$ -го признака
$\gamma$	коэффициент использования атомов элемента при образовании сигнала;
$\lambda$	длина волны
$L$	число длин волн одного измеренное для одного аналита
$\lambda_k$	центры характеристических значений
$v_k$	волновое число
$\tau$	среднее время нахождения атомов элемента в зоне образования сигнала
$A(v - v_k)$	аппаратная функция
$\overline{AP}$	среднее значение величины АП
$A_{ю}$	Коэффициент скошенности (коэффициент Юфы)
$a$	константа из уравнения Ломакина-Шайбе
$a_1, a_2, a_3$	оценки, полученные методом наименьших квадратов
$B$	константа, учитывающая свойства элемента и спектральной линии
$b$	константа из уравнения Ломакина-Шайбе
$C$	содержание элемента
$C_u^{calc}$	рассчитанное содержание $u$ -го элемента
$C_u^{cert}$	аттестованное значение содержания $u$ -го элемента
$\Delta C ([C_{min}; C_{max}])$	диапазон определяемых содержаний элемента
$E$	энергия возбуждения линии
$F$	передаточная функция
$f(I)$	функцией распределения интенсивности (случайной величины)
$g_u$	число различных градаций концентраций $u$ -го элемента
$h$	варьируемая полуширина спектра
$I$	интенсивность спектральной линии, т.е. измеряемый АС
$i$	индекс для любой последовательности
$J_k$	вероятность перехода между энергетическими уровнями
$J_{train}$	число СО в обучающей или выборке
$J_{test}$	количество СО в тестовой выборке
$j$	число образцов, составляющих обучающую/тестовую/проб выборку
$H$	информационная энтропия
$K$	число вариантов аналитических параметров ( $k = \overline{1, K}$ )
$k$	постоянная Больцмана.

$l$	число фотодиодов
$M$	медиана распределения $f(I)$ для АП
$m$	масса элемента в навеске
$N$	число равновероятных сообщений
$n$	число параллельных определений
$P_{inf}$	количество информации, бит
$P_i$	вероятность выбора $i$ -го сообщения из набора в $N$ сообщений
$p$	число альтернативных оценок
$Q$	число методов градуирования
$R(u,j)$	ОСП результата определения $u$ -го аналита в каждом $j$ -ом СО
RMSEC	среднеквадратичная ошибка градуировки
RMSEP	среднеквадратичная ошибка предсказания
$S(\nu)$	реально наблюдаемый спектр
$s$	СКО определения содержания
$s_r$	относительное стандартное отклонение
$s^2$	выборочная дисперсия
$\bar{T}$	средняя температура возбуждения атомов
$t$	критерий Стьюдента
$U$	число элементов / компонентов
$u$	определяемый элемент
$W$	результатирующая функция принадлежности
$w_p$	статистическая оценка $p$ -го признака
$X$	матрица исходных данных
$\bar{x}$	средние эффективных значений степени ионизации атомов
$x$	название отношения
$Y$	матрица откликов
$y_i$	кортеж, соответствующий схеме отношения

## Литература

### КНИГИ

1. Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика. Основы моделирования и первичная обработка данных. М.: Финансы и статистика, 1983. 471 с.
2. Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика. Исследование зависимостей. М.: Финансы и статистика, 1985. 487 с.
3. Айвазян С.А., Бухштабер В.М., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика. Классификация и снижение размерности. М.: Финансы и статистика, 1989. 607 с.
4. Аналитическая химия металлов платиновой группы / сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
5. Арнаутов Н.В., Глухова Н.М., Яковлева Н.А. Приближенный количественный анализ природных объектов. Новосибирск: Наука, 1979. 103 с.
6. Барсебян А.А. Куприянов М.С., Холод И.И., Тесс М.Д., Елизаров С.И. Анализ данных и процессов / учеб. пособие, 3-е изд., перераб. и доп. СПб.: БХВ-Петербург, 2009. – 512 с
7. Беляев Ю.И., Ковешникова Т.А. О возможности оценки информационной способности методов анализа состава вещества // Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука. 1972. С. 588-590.
8. Будущее России в зеркале синергетики // Будущая Россия / ред. Г.Г. Малинецкий М.: КомКнига, 2006.
9. Буйташ Б., Кузьмин Н.М., Лейстнер Л. Обеспечение качества результатов химического анализа. М.: Наука, 1993. 167 с.
10. Вайнфорднер Дж. Спектроскопические методы определения следов элементов / пер. с англ. Ю.И. Беляева, Г.И. Рамендика, под ред. О.М. Петрухина, В.В. Недлера. М.: Мир, 1979. 495 с.
11. Вильданова К.Т. Элементы, мешающие определению фтора (по полосе CaF) // Спектральный анализ в геологии / под ред. В.С. Воробьева, А.К. Русанова. М.: ВИМС, ВСЕГИИ; 1971. С. 75-78.
12. Гавришин А.И. Оценка и контроль качества геохимической информации. М.: Недра, 1980. 287 с.
13. Геохимические методы поисков рудных месторождений: Ч. 1 / под ред. В.В. Поликарпочкина. Новосибирск: Наука, 1981. С. 3-37.
14. Гермейер Ю.Б. Введение в теорию исследования операций. М.: Наука, 1971. 384 с.
15. Горбань А.Н., Россиев Д.А. Нейронные сети на персональном компьютере. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1996. 276 с.
16. Грешилов А.А. Как принять наилучшее решение в реальных условиях. М.: Радио и связь, 1991. 320 с.
17. Грибов Л.А. Колебания молекул. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2009. 544 с.
18. Громкович Ю. Теоретическая информатика. Введение в теорию автоматов, теорию вычислимости, теорию сложности, теорию алгоритмов, рандомизацию, теорию связи и криптографию / 3-е изд., пер. с нем., под ред. Б.Ф. Мельникова. СПб.: БХВ-Петербург, 2010. 336 с.
19. Гуров И.П. Основы теории информации и передачи сигналов. СПб.: БХВ-Петербург, 2000. 97 с.
20. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ / 2-е изд., перераб., доп., пер. с англ. М.: Финансы и Статистика, 1986. 352 с.
21. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1976. 392 с.
22. Зиновьев А.Ю. Визуализация многомерных данных. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2000. 168 с.

23. Калинин С.К., Марзуванов В.Л., Файн Э.Е. Спектральные линии для анализа минерального сырья. Алма-Ата: Изд. АН КазССР, 1957. 35 с.
24. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. 248 с.
25. Лончих С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поиске рудных месторождений. Л.: Недра, 1969. 296 с.
26. Люгер Дж.Ф. Искусственный интеллект: стратегии и методы решения сложных проблем / 4-е изд., пер. с англ. Н.И. Галагана, К.Д. Протасовой, Н.Н. Куссуль; под ред. Н.Н. Куссуль. М.: ИД "Вильямс", 2005. 864 с.
27. Малышев В.И. Ведение в экспериментальную спектроскопию. М.: Наука, 1979. 478 с.
28. Малюшко Л.Д. Применение статистических методов планирования эксперимента и ЭВМ при спектральном анализе горных пород. Новосибирск: СибНИИГГиМС, 1976. 48 с.
29. Математические вопросы структурного анализа. Теория и практика вычислительного эксперимента / под ред. Н.П. Жидкова, Б.П. Щедрина. М.: Изд-во МГУ, 1981. 84 с.
30. Математическая обработка данных в поисковой геохимии / под ред. Р.И. Дубова. Новосибирск: Наука, 1976. 208 с.
31. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / под ред. Г.В. Остроумова. М.: Недра, 1979. 400 с.
32. Миркес Е.М. Логически прозрачные нейронные сети и производство явных знаний из данных // Нейроинформатика. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1998. 296 с.
33. Многомерный статистический анализ в экономике / под ред. В.Н. Тамашевича. М.: ЮНИТИ, 1999. 598 с.
34. Нагибина И.М., Михайловский Ю. К. Фотографические и фотоэлектрические спектральные приборы и техника эмиссионной спектроскопии. Л.: Машиностроение, 1981. 247 с.
35. Надёжность анализа горных пород / под ред. В.Г. Хитрова. М.: Наука, 1985. 302 с.
36. Нечёткие множества и теория возможностей / под ред. Р.Р. Ягера; пер. с англ. В.Б. Кузьмина, под ред. С.И. Травкина. М.: Радио и связь, 1986. 406 с.
37. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. Л.: Энергоатомиздат, 1985. 248 с.
38. Ногин В.Д., Протодяконов И.О., Евлампиев И.И. Основы теории оптимизации / под ред. И.О. Протодяконова. М.: Высшая Школа, 1986. 384 с.
39. Орлов А.Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. Л.: Недра, 1986. 223 с.
40. Орлов А.И. Прикладная статистика. М.: Экзамен, 2006. 671 с.
41. Орлов А.И. Теория принятия решений. М.: Экзамен, 2006. 573 с.
42. Отто М. Современные методы аналитической химии / 3-е издание. Москва: Техносфера, 2008. 544 с.
43. Пегат А. Нечёткое моделирование и управление / пер. с англ. А.Г. Подвесовского, Ю.В. Тюменцева, под ред. Ю.В. Тюменцева. М.: БИНОМ. Лаборатория Знаний, 2011. 798 с.
44. Петров Л.Л., Прокопчук С.И. Экспрессный спектральный анализ фтора с помощью ФЭС-1 и УСА-5 // Спектроскопия и её применение в геофизике и химии / под ред. Я.Д. Райхбаума, А.В. Сечкарева. Новосибирск: Наука, 1975. С. 125-128.
45. Подиновский В.В. Введение в теорию важности критериев в многокритериальных задачах принятия решений. М.: Физматлит, 2007. 64 с.;
46. Пономарёв А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород / отв. ред. Э.А. Остроумов. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1961. 415 с.

47. Популярная библиотека химических элементов / В 2 кн., 2-е изд. под ред. И. В. Петрянова-Соколова. М.: Наука, 1977. 480 с.; 520 с.
48. Прогнозно-поисковая геохимия – современное состояние и перспективы развития (к 100-летию со дня рождения профессора А.П. Соловова) / под ред. А.А. Кременецкого, А.А. Матвеева. М.: ИМГРЭ, 2008. 510 с.
49. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов: В 2 т. М.: Гостехиздат, 1951.
50. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М.: Наука, 1980. 158 с.
51. Рунион Р. Справочник по непараметрической статистике. М.: Финансы и статистика, 1982. 198 с.
52. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978. 400 с.
53. Ручкин В.Н., Фулин В.А. Универсальный искусственный интеллект и экспертные системы. СПб.: БХВ-Петербург, 2009. 240 с.
54. Смагунова А.Н., Козлов В.А. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгенофлуоресцентном анализе. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та. 1990. 232 с.
55. Тёрек Т., Мика Й., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ / В 2 т. пер. с англ. В.Н. Егорова М.: Мир, 1982. 286 с.; 464 с.
56. Терехов С.А. Нейросетевые информационные модели сложных инженерных систем // Нейроинформатика / под ред. Е.А.Новикова. Новосибирск: Сибирское предприятие РАН, 1998. С. 101-136.
57. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Регуляризирующие алгоритмы и априорная информация. М.: Наука, 1983. 200 с.
58. Туров Ю.П., Гузньева М.Ю. Многомерный анализ данных в нефтяной геохимии и химии окружающей среды. Сургут. гос. ун-т. ООО "Типография "Печатное дело", Ханты-Мансийск, 2010. 212 с.
59. Тьюки Дж. Анализ результатов наблюдений. Разведочный анализ / пер. с англ. А.Ф. Кушнера, А.Л. Петросяна, Е.Л. Резникова; под ред. В.Ф. Писаренко. М.: Мир, 1981. 693 с.
60. Форсайт Р. Экспертные системы. М.: Радио и связь, 1987. 224 с.
61. Хардле В. Прикладная непараметрическая регрессия. М.: Мир, 1993. 349 с.
62. Хохлов В.В. Многоэлементный спектральный анализ в геологии. Л.: Недра, 1986. 200 с.
63. Шараф М.А., Иллмен Д.Л., Ковальский Б.Р. Хемометрика / пер. с англ. А.Н. Мариничева, А.К. Чарыкова, под ред. И.А. Ибрагимова, А.К. Чарыкова. Л.: Химия, 1989. 272 с.
64. Шеннон К. Работы по теории информации и кибернетике. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 830 с.
65. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии / под ред. Я.Д. Райхбаума. Новосибирск: Наука, 1976. 280 с.
66. Эренберг А. Анализ и интерпретация статистических данных. М.: Финансы и статистика, 1981. 406 с.
67. Юфа Б.Я. Метрологическое обеспечение качества работ при региональных геохимических исследованиях. Л.: ВСЕГЕИ, 1979. 54 с.
68. Ahrens L.H. Spectrochemical Analysis. Cambridge: Addison-Wesley Press, 1950. 364 p.
69. Boumans P. W.J. M. Theory of spectrochemical excitation. London: Hilger & Wats, 1966. 383 p.
70. Broekaert J.A.C. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. 375 p.
71. Busch K.W., Busch M.A. Multielement detection systems for spectrochemical analysis. WILEY&SONS, 1989. 680 p.

72. Chau F.-T., Liang Y.-Z., Gao J., Shao X.-G. Chemometrics: from basics to wavelet transformation / ed. Winefordner J.D. Wiley-interscience, USA, 2004. 316 p.
73. Esbensen K.H. Multivariate data analysis in practice, Camo Inc., ASA, 2001. 598 p.
74. Gifi A. Nonlinear Multivariate Analysis. Wiley, New York, 1990. 579 p.
75. Gy P. Sampling for analytical Purposes / tr. A.G. Royle. Wiley, Chichester, U.K, 1989, 153 p.
76. Hotelling H. Multivariate Quality Control // Techniques of Statistical Analysis / ed. C. Eisenhart, M. Hastay and W. A. Wallis. McGraw-Hill, New York, 1947, p. 111-184.
77. Martens H. and Næs T. Multivariate calibration. Wiley, Chichester, U.K, 1989, 438 p.
78. Miller A.J. Subset selection in regression / 2-nd Edition, V. 95. London: Chapman and Hall, 2002. 256 p.
79. Shabanova E.V., Vasilyeva I.E. Modeling of data structure for multivariate calibration in atomic emission spectrometry // Progress in Chemometric research / ed. A. Pomerantsev. NY.: NOVA Science Publishers, 2005. P. 137-149.
80. Wold H. PLS Regression // Encyclopedia of Statistical Sciences / V. 6 eds. N.L. Johnson and S. Kotz. New York: Wiley, 1984. P. 581-591.

### **ГОСТы, ОСТы, ТУ, МЕТОДИКИ, ПАТЕНТЫ**

81. ГОСТ 2169-97. Кремний кристаллический. Технические условия. М.: 1997. 26 с.
82. ГОСТ 26239.0-84 – 2639.3-84 "Кремний полупроводниковый, исходные продукты для его получения и кварц". М.: 1984. 45 с.
83. ГОСТ Р 52361-2005. Контроль объекта аналитический. Термины и определения. М.: Стандартинформ, 2005. 34 с.
84. ГОСТ Р 5725-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений / В 6 ч. М.: Стандартинформ, 2006.
85. РМГ 61-2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2012. 58 с.
86. Теория передачи информации. Терминология. Вып. 94. М.: Наука, 1979. 24 с.
87. ОСТ МПР 41-08-212-04. Управление качеством аналитической работы. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М.: ВИМС, 2004. 24 с.
88. МИ СТП ИГХ-011-97. Методика выполнения измерений массовой доли фтора в почвах, донных отложениях, горных породах и минералах методом потенциометрии. Иркутск: ИГХ СО РАН, 1997. 10 с.
89. МИ СТП ИГХ-014-01. Мультикремний, диоксид кремния, кварц. Методика выполнения измерений массовой доли фосфора методом спектрофотометрии. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2001. 10 с.
90. МИ СТП ИГХ-015-01. Мультикремний, кремний кристаллический, диоксид кремния, кварц и трихлорсилан. Методика выполнения измерений массовых долей примесей / Васильева И.Е., Пройдакова О.А., Шабанова Е.В. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2001. 26 с.
91. МИ ФР.1.31.2008.05150. Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просыпки / Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Павлов С.М.Иркутск: ИГХ СО РАН, 2007. 26 с.
92. МИ ФР.1.31.2010.07881. Трихлорсилан и кремний четыреххлористый. Методика определения массовых долей примесей сорбционно-атомно-эмиссионным методом / Васильева И.Е., Пройдакова О.А., Шабанова Е.В. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2010. 24 с.
93. МИ ФР.1.34.2010.07097. Почвы, речные и донные осадки, илы, рыхлые отложения. МВИ массовой доли серы, бария, стронция, циркония и оксидов натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца, железа рентгено-флюоресцентным методом / Гуничева Т.Н., Айсуева Т.С., Чупарина Е.В. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2009. 15 с.

94. Интегрированный программный продукт «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров» (ИПП АРДЭС) / Реестр программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ (Свидетельство № 2006610490 от 1 февраля 2006 г.).
95. МУ НСАМ № 61-С. Определение лития, натрия, калия, рубидия, цезия в силикатных горных породах и минералах силикатах пламенным спектрофотометрическим методом. М.: ВИМС, 2011. 24 с.
96. МУ НСАМ № 180-С. Спектральное фотоэлектрическое определение фтора, стронция и бария в горных породах с применением квантометра. М.: ВИМС, 1981. 14 с.
97. МУ НСАМ № 155-ХС-1. Определение меди, цинка, кадмия, висмута, сурьмы, свинца, кобальта, никеля и марганца в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, продуктах его переработки, объектах окружающей среды атомно-абсорбционным методом. М.: ВИМС, КазИМС, 2010. 53 с.

#### **ДИССЕРТАЦИИ, АВТОРЕФЕРАТЫ ДИССЕРТАЦИЙ**

98. Васильева И.Е. Система компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров в анализе твердых природных и техногенных образцов / автореф. дис. на соиск. уч. ст. докт. техн. наук. М.: Гиредмет, 2006. 46 с.
99. Гаранин В.Г. Аналитические возможности многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) / дис. дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск, 2000. 120 с.
100. Емельянова И.В. Алгоритмическое и программное обеспечение задач приближенно-количественного атомно-эмиссионного анализа / дис. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Иркутск, 1990. 208 с.
101. Лабусов В.А. Многоканальные анализаторы оптические спектрометры для атомно-эмиссионного анализа / автореф. дис. на соиск. уч. ст. докт. техн. наук. Новосибирск.: НГТУ, 2009. 35 с.
102. Власова И.В. Спектрофотометрический анализ неразделённых смесей (лекарственных и витаминных препаратов) с применением хемометрических алгоритмов / автореф. дис. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. Томск.: НИТПУ, 2011. 51 с.
103. Шабанова Е.В. Моделирование процессов обработки аналитического сигнала в атомно-эмиссионном анализе твёрдых образцов / автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. М.: Гиредмет, 2002. 25 с.
104. Petersen L. Pierre Gy's theory of sampling (TOS) – in practice: laboratory and industrial didactics Ph.D. thesis Aalborg University Esbjerg, 2005. 115 p.

#### **ОТЧЕТЫ О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ**

105. Автоматизированный комплекс определения элементного состава природных и техногенных твёрдых образцов с помощью дугового атомно-эмиссионного анализа (государственный контракт №3372Р/5831 от 11.08.2005) / рук. темы Шабанова Е.В. Иркутск: Спектр-информ, 2006. 131 с.

#### **ТРУДЫ КОНФЕРЕНЦИЙ**

106. Прокопчук С.И. Применение сцинтилляционного способа анализа для определения серебра, мышьяка, платины, палладия в геологических пробах // Матер. III региональной конференции "Аналитика Сибири-90". Ч.1. Иркутск, 1990. С. 72-73.
107. Файнберг Л.М., Травина В.Г., Павлова А.Е. Учет межэлементных влияний и фона в программе автоматического анализа на квантометрах // Тез. докл. III Всесоюзная конференция по новым методам спектрального анализа. Запорожье, 1987. С. 138.
108. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Охонин В.А. Формирование обучающей выборки для нейросети при выполнении прямого атомно-эмиссионного анализа // Тез. докл. IX Всеросс. семинара "Нейроинформатика и ее приложения", Красноярск, 2001. С. 197-198.

109. Бехтерев А.В., Лабусов В.А., Попов В.И., Путьмаков А.Н., Селюнин Д.О. Современные тенденции развития оборудования для атомно-эмиссионного спектрального анализа // Материалы ВМК Новосибирск, 2003. С. 4-9.
110. Шабанова Е.В., Забанов Ю.А., Чернышова О.М. Определение фтора в твёрдых природных и техногенных образцах методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с фотоэлектрической регистрацией // Матер. IX науч. конф. "Аналитика Сибири и Дальнего Востока". Красноярск, 8-13 октября 2012 г. С. 79.
111. Brown M., Bossley K.M., mills D.J., Harris C.J. High dimensional neurofuzzy systems: overcoming the curse of dimensionality // Proceedings of the International Conference FUZZ-IEEE/IFES'95, 1995. Yokohama, Japan. P. 2139-2146.

#### ЭЛЕКТРОННЫЕ РЕСУРСЫ

112. Алгоритмы и методы [Электронный ресурс]: Сортировка Шелла. URL: [http://algolist.manual.ru/sort/shell\\_sort.php](http://algolist.manual.ru/sort/shell_sort.php) (дата обращения: 01.10.2013).
113. Большая советская энциклопедия [Электронный ресурс]: Кларки элементов. URL: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/95893> (дата обращения: 01.10.2013)
114. Википедия – свободная энциклопедия [Электронный ресурс]: LUP-разложение. URL: <http://ru.wikipedia.org/wiki/LUP-%F0%E0%E7%EB%EE%E6%E5%ED%E8%E5> (дата обращения: 01.10.2013).
115. НОУ "ИНТУИТ" [Электронный ресурс]: Алгоритмы сортировки массивов. Внутренняя сортировка. URL: <http://www.intuit.ru/department/algorithms/staldata/42/2.html> (дата обращения: 01.10.2013).
116. Техническая документация [Электронный ресурс]: Алгоритм Краута. URL: <http://www.tdoc.ru/c/cpp-sources/algorithms/algorithm-krauta-nizhne-verkhnyaya-lu-dekompozitsiya-matritsy.html> (дата обращения: 01.10.2013).
117. Department of Analytical Chemistry and Pharmaceutical Technology [Электронный ресурс]: Selection of a multivariate calibration method. URL: <http://www.vub.ac.be/fabi/multi/select.pdf> (дата обращения: 01.10.2013).
118. International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM) [Электронный ресурс]: Vocabulaire international de metrologie – Concepts fondamentaux et generaux et termes associes (VIM), 200, JCGM, 2008, URL: [www.bipm.org](http://www.bipm.org) (дата обращения: 01.10.2013).

#### СТАТЬИ

119. Алексеев Е.В., Грибов Л.А., Иванов С.Г. Оценка возможностей применения метода функционала плотности в задачах "безэталонового" количественного спектрального анализа // Журнал аналитической химии, 2004. Т. 59, № 5. С. 460-465.
120. Батурин Ю.М. Моделирование как вспомогательный инструмент истории науки и техники // Вестник Российской академии наук, 2013. Т. 83, № 1. С. 3-9.
121. Бойцов А.А., Горкушкин И.Б., Зильберштейн Х.И. Применение ЭВМ при количественных расчетах в атомном спектральном анализе // Журнал прикладной спектроскопии. 1986. Т. 44, № 3. С. 368-376.
122. Большаков А.А., Ганеев А.А., Немец В.М. Перспективы аналитической атомной спектрометрии // Успехи химии, 2006. Т. 75, № 4. С. 322-338
123. Большов М.А. Некоторые современные методы инструментального элементного анализа и тенденция их развития (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70, № 9. С. 3-18.
124. Боярко Г.Ю. Количественная оценка погрешности подсчета прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых // Разведка и охрана недр, 2010. № 11. С. 11-15
125. Васильева И.Е. О системе управления качеством полуколичественного спектрального анализа // Заводская лаборатория, 1987. Т. 53, № 11. С. 37-40.

126. Васильева И.Е. Дуговой АЭА твердых образцов как задача искусственного интеллекта // Аналитика и контроль. 2002. Т.6, № 5. 512-526
127. Васильева И.Е., Кузнецов А.М., Васильев И.Л., Шабанова Е.В. Градуировка методик атомно-эмиссионного анализа с компьютерной обработкой спектров // Журнал аналитической химии, 1997. Т. 52, № 12. С. 1238-1248.
128. Васильева И.Е., Кузнецов А.М., Смирнова Е.В. Алгоритмы поиска кантов молекулярных полос при автоматизированном способе атомно-эмиссионного определения фтора // Журнал аналитической химии, 1998. Т. 53, № 2. С. 144-151.
129. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Васильев И.Л. Оптимизационные задачи при выборе методических условий анализа вещества. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2001. Т. 67, № 5. С. 60-66.
130. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Прямое определение серебра и золота в геологических образцах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71, № 10. С. 10-16.
131. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Сокольникова Ю.В., Пройдакова О.А., Непомнящих А.И., Васильев И.Л., Финкельштейн А.Л. Комплекс методов определения примесей в мультикремнии и продуктах его производства // Аналитика и контроль, 2001. Т. 5, № 1. С. 24-34.
132. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Моделирование структуры данных при использовании многомерной градуировки в атомно-эмиссионной спектроскопии // Аналитика и контроль, 2009. Т. 13. № 1. С. 23-32.
133. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(II). С. 14-24.
134. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Анчутина Е.А., Сулопарова В.Е. Исследование стабильности материала стандартных образцов состава горных пород СГ-3, ССЛ-1, СИ-2 и СИ-3 // Стандартные образцы, 2012. № 2. С. 13-30.
135. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль, 2009. Т. 14, № 4. С. 201-213.
136. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Развозжаева Э.А. Благородные металлы в нерастворимом углеродистом веществе черносланцевых пород и руд по данным прямого атомно-эмиссионного анализа // Геохимия, 2012. № 9. С. 860-866.
137. Вершинин В.И. Хемометрика в работах российских аналитиков // Журнал аналитической химии, 2011. Т. 66, № 11. С. 1124-1134.
138. Влэдуч Г.Э., Налимов В.В., Стяжкин Н.И. Научная и техническая информация как одна из задач кибернетики / Успехи физических наук, 1959. Т. LXIX, вып. 1., № 9. С. 13-56.
139. Воробьев Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // Доклады Академии наук, 2003. Т. 390, №2. С. 219-223.
140. Горбач А.Н., Цейтлин Н.А. Кластеризация спонтанных последовательностей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2009. Т. 75, № 5. С. 64-69.
141. Гречушников Б.Н., Калинин И.Н., Старостина Л.С. Разложение перекрытых спектральных линий методом Фурье // Журнал прикладной спектроскопии, 1975. Т. 23, № 6. С. 1059-1066.
142. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Алгоритм определения концентрации веществ по спектральным данным без использования образцов стандартного состава // Журнал прикладной спектроскопии, 2012. Т. 79, № 2. С. 338-346.
143. Гусев Е.В., Туроверов К.К. О применимости метода Аленцева-Фока для разделения сложных спектральных полос на индивидуальные составляющие // Журнал прикладной спектроскопии, 1978. Т. 29, № 1. С. 118-126.

144. Дивари И.Н., Михайленко В.И., Михальчук В.В. Коррекция решения при анализе спектров многокомпонентных систем по методу Аленцева-Фока // Журнал прикладной спектроскопии, 1987. Т. 47, № 1. С. 938-943.
145. Дроков В.Г., Казмиров А.Д., Морозов В.Н. Градуирование спектрального спектрометра для анализа порошковых проб на примеси благородных металлов // Журнал аналитической химии, 1995. Т. 50, № 4. С. 415-419.
146. Дубов Р.И. Влияние дискретности записей при экспрессном спектральном анализе геохимических проб // Разведка и охрана недр, 1969. № 1. С. 17-20.
147. Ермаков С.М., Походзей Б.Б., Солнцев В.Н. Метод главных компонент в многомерном статистическом анализе // Заводская лаборатория, 1983. Т. 49, № 5. С. 46-52
148. Журкович И.К., Мильман Б.Л. Общая характеристика современных методик анализа. Пример масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии // Журнал аналитической химии, 2009. Т. 64, № 10. С. 1013-1021.
149. Заксас Н.П. Возможности двухструйного дугового плазмотрона для атомно-эмиссионного спектрального анализа высокочистых веществ и биологических проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(II). С. 34-38.
150. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Герасимов П.А., Смирнов А.В. Автоматизированная установка для атомно-эмиссионного определения золота, серебра и платиновых металлов // Журнал аналитической химии, 1999. Т. 54, № 8. С. 877-884.
151. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Лабусов В.А., Веряскин А.Ф. Исследование геохимических объектов на новой универсальной установке с двумя способами регистрации эмиссионного спектра: сцинтилляционным и интегральным // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2007. Т. 73, № 13 (Специальный выпуск). С. 100-106.
152. Золотов Ю.А. Разделение и концентрирование веществ: место в химическом анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012. Т. 78, № 1 (Ч. I). С. 5-6.
153. Золотов Ю.А. Аналитическая химия в начале XXI века // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2002. Т. 68, № 1. С. 14-21.
154. Зотьев Д.Б. К проблеме определения весовых коэффициентов на основании экспертных оценок // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2011. Т. 77, № 1. С. 75-78.
155. Карпов Ю.А. Проблемы аналитического контроля – унификация и диверсификация // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2010. Т. 76, № 1. С. 3.
156. Каменев А.И., Ляхов А.Б. Сравнительный анализ математических методов фильтрации шума в инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии, 2003. Т. 58, № 3. С. 291-296.
157. Коротков А.С. Автоматическое построение базовой линии при помощи вертикальных гистограмм // Журнал аналитической химии, 2005. Т. 60, № 7. С. 629-697.
158. Кучеренко Б.Н. О разложении сложного спектрального контура на индивидуальные полосы // Журнал прикладной спектроскопии, 1975. Т. 23, № 2. С. 352-353.
159. Липовецкий С.С. Канонические корреляции, анализ избыточности, множественная регрессия и главные компоненты интеркорреляции для двух групп признаков (обобщающая статья) // Заводская лаборатория, 1984. Т. 50, № 10. С. 50-56.
160. Малинецкий Г.Г., Маленков С.К., Митин Н.А., Шишов В.В. Когнитивный вызов и информационные технологии // Вестник РАН, 2011. Т. 81. № 8. С. 707-716.
161. Маркова Е.В., Новиков А.С. Анализ компонент дисперсии – специфика, модели, виды оценок (обзор) // Заводская лаборатория, 1984. Т. 50, № 7. С. 40-45.
162. Мацевич Д.А., Петрович М.Л., Федоров В.В. Сравнение точности оценивания параметров регрессионных моделей в случае ошибок в независимых переменных // Заводская лаборатория, 1984. Т. 50, № 7. С. 48-53.
163. Михайленко В.И. Итерационный метод разложения сложного контура на  $n$  симметричных полос // Журнал прикладной спектроскопии. 1976. Т. 24, № 1. С. 125-131.

164. Михайленко В.И., Кучеренко Б.И., Котов М.В. Новый метод разложения сложного спектрального контура на две симметричные полосы // Журнал прикладной спектроскопии. 1973. Т. 19, № 2. С. 200-203.
165. Михайленко В.И., Федькин Ю.Р. Разделение перекрытых асимметричных полос // Журнал прикладной спектроскопии. 1979. Т. 31, № 5. С. 800-805.
166. Непомнящих А.И., Красин Б.А., Васильева И.Е. и др. Кремний для солнечной энергетики // Известия Томского политехнического университета, 2000. Т. 303, вып. 2. С. 176-190.
167. Новиков А.С., Маркова Е.В. ANOVA-оценки компонент дисперсии и алгоритмы (обзор) // Заводская лаборатория, 1984. Т. 50, № 10. С. 40-44.
168. Орлов А.И. Новая парадигма прикладной статистики // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012. Т. 78, № 1 (Ч. I). С. 87-93.
169. Орлов А.И. О развитии математических методов классификации (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2009. Т. 75, № 7. С. 51-70.
170. Остроумов Г.В., Кашина Т.А., Белова Т.Я., Любимова Л.Н., Соколовский Ю.А., Судаков А.Р. Оценка экономической эффективности аналитических методов // Заводская лаборатория, 1988. Т. 54, № 4. С. 1-6.
171. Пахомова В.В., Швецов В.А., Белавина О.А., Шулькин Д.В., Адельшина Н.В. Об использовании метода варьирования массы навесок для контроля качества результатов пробирного анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012. Т. 78, № 6. С. 64-65.
172. Представление результатов химического анализа (Рекомендации IUPAC 1994 г.) // Журнал аналитической химии, 1998. Т. 53, № 9. С. 999-1008.
173. Пройдакова О.А., Васильева И.Е. Способ совершенствования схем пробоподготовки и атомно-абсорбционного анализа геохимических проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2009. Т. 75, № 4. С. 6-15.
174. Пупышев А.А., Музгин В.Н., Васильева Н.Л. Термодинамическое моделирование атомизации элементов в пламени ацетелен-воздух, ацетелен-оксид азота (I), пропан (бутан)-оксид азота (I) и метилацетелен-воздух // Журнал аналитической химии, 1992. Т. 47, № 8. С. 1378-1392.
175. Пупышев А.А., Васильева Н.Л., Музгин В.Н. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в дуговом разряде с испарением вещества пробы из канала электрода // Журнал аналитической химии, 1997. Т. 52. № 6. С. 615-628.
176. Путьмаков А.Н., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.Р. О некоторых возможностях повышения эффективности атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб // Аналитика и контроль, 2008. Т. 12, № 3-4. С. 120-129.
177. Развозжаева Э.А. Метод фракционирования нерастворимого органического вещества осадочно-метаморфических пород // Литология и полезные ископаемые, 1983. Т. 3, № 3. С. 133-135.
178. Романенко С.В., Стромберг А.Г. Классификация математических моделей аналитических сигналов в форме пиков // Журнал аналитической химии, 2000. Т. 55, № 11. С. 1144-1148.
179. Рябинин А.И. Логико-вероятностный анализ и его современные возможности // Биосфера, 2010. Т. 2, № 1. С. 23-28.
180. Рябов Г.Г., Суворов В.В. Комплексные фундаментальные исследования интеллекта: путь к созданию компьютерных технологии новых поколений // Вычислительные методы и программирование, 2004. Т. 5. С. 38-41.
181. Селюнин Д.О., Лабусов В.А., Гаранин Г.В., Неклюдов О.А., Бабин С.А. Анализаторы МАЭС для получения последовательности атомно-эмиссионных спектров с временем экспозиции 1 мс // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2011. Т. 77, № 6. С. 21-25.

182. Серегина И.Ф., Ланская С.Ю., Окина О.И., Большов М.А., Ляпунов С.М., Чугунова О.Л., Фоктова А.С. Определение химических элементов в биологических жидкостях и диагностируемых субстратах детей методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии, 2010. Т. 65, № 9. С. 986-994.
183. Смирнова Е.В., Васильева И.Е., Кузнецов А.М. Оценка спектральных помех при атомно-эмиссионном определении редкоземельных элементов цериевой группы в геологических объектах с использованием дугового двухструйного плазматрона // Журнал аналитической химии. 1997. Т. 52, № 8. С. 876-883.
184. Смирнова О.С. Программное обеспечение для статистического анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2008. Т. 74, № 5. С. 68-75.
185. Спрыгин Г.С., Григорович К.В., Мизотин М.М., Крылов А.С. Сглаживание данных атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2008. Т. 74, № 3. С. 3-7.
186. Стрижов В.В. Уточнение экспертных оценок, выставленных в ранговых шкалах, с помощью измеряемых данных // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2011. Т. 77, № 7. С. 72-78.
187. Стромберг А.Г., Романенко С.В., Романенко Э.С. Систематическое исследование элементарных моделей аналитических сигналов в форме пиков // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, № 7. С. 687-697.
188. Струневич С.К., Васильева И.Е., Пройдакова О.А., Шабанова Е.В., Джугашвили А.А. Некоторые особенности пробоподготовки трихлорсилана и четырёххлористого кремния к атомно-эмиссионному определению примесей // Аналитика и контроль, 2012. Т. 16, № 1. С. 4-13.
189. Томилов А.В., Калинин Б.А., Александров О.Е., Селезнёв В.Д. Математическая обработка масс-спектра с не полностью разрешенными пиками // Аналитика и контроль, 2008. Т. 12, № 3-4. С. 107-112.
190. Тюрин Ю.Н., Литвак Б.Г., Орлов А.И., Сатаров Г.А., Шмерлинг Д.С. Анализ нечисловой информации (обзор) // Заводская лаборатория. 1980. Т. 46. № 10. С. 931 – 935.
191. Усиков Ю.Т. Управление качеством геологоразведочной информации в процессе поисков и разведки месторождений // Разведка и охрана недр, 2010. № 1. С. 57-66.
192. Файн Б.В., Дель М.В. "Турнирный" метод ранжирования // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2005. Т. 71, № 7. С. 58-60.
193. Фок М.В. О разделении сложных спектров на индивидуальные составляющие // Журнал прикладной спектроскопии. 1969. Т. 11, № 5. С. 926-297.
194. Фок М.В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева // Тр. ФИАН. 1972. Т. 59. С. 3-24.
195. Фоменко Л.Н. Алгоритмы сжатия данных геологоразведочных работ на угольных месторождениях в целях их резервирования и хранения // Разведка и охрана недр, 2011. № 8. С. 25-27.
196. Черненко М.Ю. Методология итерационного многомерного моделирования геологических объектов и процессов // Руды и металлы, 2012. № 4. С. 41-47.
197. Шабанова Е. В., Васильева И. Е. Использование многомерных градуировок для атомно-эмиссионного определения бора и фосфора в продуктах производства кремния // Аналитика и контроль, 2011. Т. 15, № 3. С. 353-362.
198. Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(II). С. 24-33.

199. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль, 2009. Т. 14, № 4. С. 186-200.
200. Шабанова Е.В., Джугашвили А.А., Васильева И.Е., Струневич С.К., Пройдакова О.А. Атомно-эмиссионное определение примесей в трихлорсилане и четырёххлористом кремнии // Аналитика и контроль, 2012. Т. 16, № 1. С. 14-22.
201. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Непомнящих А.И. Модель аналитического параметра спектральной линии в атомно-эмиссионном анализе // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71, № 1. С. 11-18.
202. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Васильев И.Л., Непомнящих А.И. Модели градуировки и оценка их применимости в многоэлементном атомно-эмиссионном анализе твердых образцов // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71, № 2. С. 9-15.
203. Шаталов И.Г., Косых В.П., Лабусов В.А., Неклюдов О.А. Алгоритм обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени для снижения пределов обнаружения элементов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2011. Т. 77, № 7. С. 38-43.
204. Шейнина Г.А. Статистическое исследование пооперационных вкладов в случайную ошибку полуколичественного спектрального анализа // Заводская лаборатория, 1969. Т. 35, № 1. С. 74-80.
205. Шелпакова И.Р., Гаранин В.Г., Лабусов В.А. Многоэлементные твердотельные детекторы и их использование в атомно-эмиссионном анализе (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 1999. Т. 65, № 10. С. 3-16.
206. Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А. Еще раз о пределах обнаружения и определения // Журнал аналитической химии, 2010. Т. 65, № 3. С. 229-234.
207. Anderson R.B., Bell III J.F., Wiens R.C., Morris R.V., Clegg S.M. Clustering and training set selection methods for improving the accuracy of quantitative laser induced breakdown spectroscopy // Spectrochimica Acta (Part B), 2012. V. 70, № 4. P. 24-32.
208. Anderson R.B., Morris R.V., Clegg S.M., Bell III J.F., Wiens R.C., Humphries S.D. and et al. The influence of multivariate analysis methods and target size on at accuracy of remote quantitative chemical analysis of rocks using laser induced breakdown spectroscopy // Icarus215, 2011. P. 608-627.
209. Andersen C.M., Bro R. Variable selection in regression – a tutorial // Journal of Chemometrics, 2010. V. 24, № 11-12. P. 728-737.
210. Arakawa M., Yamashita Y., Funatsu K. Genetic algorithm-based wavelength selection method for spectral calibration // Journal of Chemometrics, 2011. V. 25, № 1. P. 10-19.
211. Arca G., Ciucci A., Palleschi V., Rastelli S., Tognoni E. Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy technique // Applied Spectroscopy, 1997. V. 51, № 8. P. 1102-1105.
212. Barrette L., Turmel S. On-line iron-ore slurry monitoring for real-time process control of pellet making processes using laser-induced breakdown spectroscopy: graphitic vs. total carbon detection // Spectrochimica Acta (Part B), 2001. V. 56, № 6. P. 715-723.
213. Boumans P.W.J.M. Detection limits and spectral interferences in atomic emission spectrometry // Analytical Chemistry, 1994. V. 66, № 8. P. 459A-467A.
214. Brown P., Vannucci M., Fearn T. Bayesian wavelength selection in multicomponent analysis // Journal of Chemometrics, 1998. V. 12, № 3. P. 173-182.
215. Brown P.J., Spiegelman C.H., Denham M.C. Chemometrics and Spectral Frequency Selection // Philosophical Transaction of the Royal Society A, 1991. V. 337. P. 311-322.
216. Brushwyler K.R., Furuta N., Hieftje G.M. Characterization of a spectrally segmented photodiode-array spectrometer for inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy // Spectrochimica Acta (Part B), 1991. V. 46, № 1. P. 85-98.

217. Brushwyler K.R., Furuta N., Hieftje G.M. Use of a spectrally segmented photodiode-array spectrometer for inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy. Examination of procedures for the evaluation of detector limits // *Talanta*, 1990. V. 37, № 1. P. 23-32.
218. Butler O.T., Cairns W.R.L., Cook J.M., Davidson C.M. Atomic spectrometry update. Environmental analysis // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013. V. 28, № 2. P. 177-216.
219. Carter S., Fisher A.S., Hinds M.W., Lancaster S. Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012. V. 27, № 12. P. 2003-2053.
220. Ciucci A., Palleschi V., Rastelli S., Barbini R., Colao F., Fantoni R., Palucci A., Ribezzo S., van der Steen H.J.L. Trace pollutants analysis in soil by a time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy technique // *Applied Physics (Part B)*, 1996. V. 63, № 2. P. 185-190.
221. Cooper J.M. Error in computer data handling // *Analytical Chemistry*, 1978. V. 50, № 8. P. A801-A812.
222. Corona F., Reinikainen S.-P., Aaljoki K., Perkiö A., Liitiäinen E., Baratti R., Simula O., Lendasse A. Wavelength selection using the measure of topological relevance on the self-organizing map // *Journal of Chemometrics*, 2008. V. 22, № 11-12. P. 610-620
223. Currie L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995) // *Analytica Chimica Acta*, 1999. V. 391, №2. P. 105-126.
224. Danzer K., Currie L.A. Guidelines for calibration in analytical chemistry. Part 1. Fundamentals and single component analysis (IUPAC Technical report) // *Pure and Applied Chemistry*, 1998. V. 70, № 4. P. 993-1014.
225. Danzer K., Otto M., Currie L.A. Guidelines for calibration in analytical chemistry. Part 2. Multispecies calibration (IUPAC technical report) // *Pure and Applied Chemistry*, 2004. V. 76. № 6. P. 1215-1225.
226. Danzer K., van Staden J. F., Burns D.T. Concepts and applications of the term "dimensionality" in analytical chemistry (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*, 2002. V. 74, № 8. P. 1479-1487.
227. David V., Michailcuic C. Characterization of multi-signals analytical outcome by means of the information entropy and energy // *Revue Roumaine de Chimie*, 2006. V. 51, № 4. P. 317-322.
228. de Galan L. The possibility of a truly absolute method of spectrographic analysis // *Analytica Chimica Acta*, 1966. V. 34, № 1. P. 2-8.
229. de Bièvre P. Validation, valid measurement and more about validity // *Accred Qual Assur*, 1997. V. 2, № 2. P. 55.
230. Death D.L., Cunningham A.P., Pollard L.J. Multi-element and mineralogical analysis of mineral ores using laser induced breakdown spectroscopy and chemometric analysis // *Spectrochimica Acta (Part B)*, 2009. V. 64, № 10. P. 1048-1058.
231. Denham M. Prediction intervals in partial least squares // *Journal of Chemometrics*, 1997. №. 11. P. 39-52.
232. Dyar M.D., Carmosino M.L., Brevers E.A., Ozanne M.V., Clegg S.M., Wiens R.C. Comparison of partial least squares and lasso regression techniques as applied to laser-induced break-down spectroscopy of geological samples // *Spectrochimica Acta (Part B)*, 2012. V. 70, № 4. P. 51-67.
233. Erickson B. ICP-AES remains competitive. Product review // *Analytical Chemistry*. 1998. V. 70, № 5. P. 211A-215A.
234. Evans E.H. Palmer C.D., Smith C.M.M. Atomic spectrometry update. Advances in atomic spectrometry and related techniques // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012. V. 27, № 6. P. 909-927.
235. Evans E.H. Horstwood M., Pisonero J., Smith C.M.M. Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and related techniques // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012. V. 27, № 6. P. 779-800.

236. Faber K., Kowalski B.R. Propagation of measurement errors for the validation of predictions obtained by principal component regression and partial list squares // *Journal of Chemometrics*, 1997. V. 11, № 3. P. 181-238.
237. Faber N.M., Rajkó R. How to avoid over-fitting in multivariate calibration – The conventional validation approach and an alternative // *Analytica Chimica Acta*, 2007. V. 595, № 1-2. P. 98-106.
238. Forina M., Casolino C., Pizarro Millan C. Iterative prediction weighting PLS: a technique for the elimination of useless predictors in regression problems // *Journal of Chemometrics*, 1999. V. 13, № 2. P. 111-132.
239. Garanin V.G., Shelpakova I.R. Spectrum shift fitting technique for atomic emission spectrometry // *Spectrochimica Acta (Part B)*, 2001. V. 56, № 4. P. 351-362.
240. Geladi P. Some recent trends in the calibration literature // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2002. V. 60, № 1-2. P. 211-224.
241. Gravel J.-F., Viger M.L., Nobert P., Boudreau D. Multielemental laser-enhanced ionization spectrometry for the determination of lead at the trace level in pelletized coal using laser ablation and internal standard signal normalization // *Applied Spectroscopy*, 2004. V. 58, № 6. P. 727-733.
242. Griffiths M.L., Svozil D., Worsfold P., Evans E.H. The application of piecewise direct standardisation with variable selection to the correction of drift in inductively coupled atomic emission spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006. V. 21, № 10. P. 1045-1052
243. Haaland D. Synthetic multivariate models to accommodate unmodeled interfering spectral components during quantitative spectral analyses // *Applied Spectroscopy*, 2000. V. 54, № 2. P. 246-254.
244. Haaland D., Han L., Niemczyk T. Use of CLS to understand PLS IR calibration for trace detection of organic molecules in water // *Applied Spectroscopy*, 1999. V. 53, № 4. P. 390-395.
245. Harmon R.S., De Lucia F.C., Miziolek A.W., McNesby K.L., Walters R.A., French P.D. Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS – an emerging field-portable sensor technology for real-time, in-situ geochemical and environmental analysis // *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*; 2005, № 10 P. 21-28.
246. Helz A.W., Walthall F.G., Berman S. Computer analysis of photographed optical emission spectra // *Applied Spectroscopy*, 1969. V. 23, № 5. P. 508-518.
247. Hoskuldsson A. Analysis of latent structures in linear models // *Journal of Chemometrics*, 2003. V. 17, № 12. P. 630-635.
248. Hoskuldsson A. PLS regression methods // *Journal of Chemometrics*, 1988. V. 2, № 3. P. 211-228.
249. Hoskuldsson A. Variable and subset selection in PLS regression // *Chemometrics and Intelligent laboratory systems*, 2001. V. 55, № 1-2. P. 23-38.
250. Hotelling H. Analysis of a complex of statistical variables into principal components // *Journal of Educational Psychology*, 1933. V. 24, № 6. P. 417-441
251. Howarth R.J., Coles B.J., Ramsey M.H. The potential of multivariate quality control as a diagnostic tool in geoanalysis // *Analyst*, 2000. V. 125, № 11. P. 2032-2037.
252. Jensen D. D., Cohen P. R. Multiple comparisons in induction algorithms // *Machine Learning*, 2000. V. 38, № 3. P. 309-338.
253. Kaiser H. Guiding concepts relating to trace analysis // *Pure and Applied Chemistry*, 1973. V. 34, № 1. P. 35-62.
254. Kaiser H. Quantitation in elemental analysis // *Analytical Chemistry*, 1970. V. 42, February and April. P. 24A-41A; 26A-59A.
255. Kalivas J.H. Interrelationships of multivariate regression methods using eigenvector basis sets // *Journal of Chemometrics*. 1999. V. 13, № 2. P. 111-132.

256. Khayatzaden Mahani M., Chaloosi M., Ghanadi Maragheh M., Khanchi A.R., Afzali D. Comparison of artificial neural networks with partial least squares regression for simultaneous determinations by ICP-AES // *Chinese Journal of Chemistry*, 2007. V. 25, № 11. P. 1658-1662.
257. Kucharkowski R., Jankova D., Herrmann E., John A., Contributions to accuracy improvement of simultaneous ICP atomic emission spectrometry using multi-line measurements of analyte and internal standard elements Applications for the analysis of permalloy // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1998. V. 361, № 6-7. P. 532-539.
258. Leung R.W.K., Lau H.C.W., Kwong C.K. An Intelligent System to Monitor the Chemical Concentration of Electroplating Process: An Integrated OLAP and Fuzzy Logic Approach // *Artificial Intelligence Review*, 2004. V 21, № 2. P. 139-159.
259. Liu L., Yu E. Designing information systems in social context: a goal and scenario modelling approach // *Information Systems*, 2004. V. 29, № 2. P. 187-203.
260. Margoshes M. Data acquisition and computation in spectrochemical analysis: forecast // *Spectrochimica Acta (Part B)*, 1970.V. 25, № 3. P. 113-122.
261. Martens H., Martens M. Modified Jack-knife estimation of parameter uncertainty in bilinear modelling by partial least squares regression (PLSR) // *Food Quality and Preference*, 2000. № 11. P. 5-16.
262. Mehmood T., Liland K.H., Spinen L., Sæbø S. A review of variable selection methods in Partial Least Squares Regression // *Chemometrics and intelligent laboratory systems*. 2012. V. 118. P. 62-69.
263. Mello K.L., Brown S.D. Novel 'hybrid' classification method employing Bayesian networks // *Journal of Chemometrics*, 1999. V. 13, № 6. P. 579-590.
264. Meloun M., Militký J., Hill M., Brereton R.G. Crucial problems in regression modelling and their solutions // *Analyst*, 2002. V. 127, № 4. P. 433-450.
265. Mermet J.M. Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures // *Spectrochimica Acta (Part B)*, 2010.V. 65, № 7. P. 509-523.
266. Mermet J.M., Granier G., Fichet P. A logical way through the limits of quantitation in inductively coupled plasma spectrochemistry // *Spectrochimica Acta (Part B)*, 2012.V. 76, № 10. P. 221-225.
267. Møller S.F., von Frese J., Bro R. Robust methods for multivariate data analysis // *Journal of Chemometrics*, 2005. V. 19, № 10. P. 549–563.
268. Morales J.A., van Veen E.H., de Loos-Vollebregt M.T.C. Practical implementation of survey analysis in inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *Spectrochimica Acta (Part B)*, 1998. V. 53, № 5. P. 683-697.
269. Olivieri A.C., Faber N.M., Ferre J., Boque R., Kalivas J.H., Mark H. Uncertainty estimation and figures of merit for multivariate calibration (IUPAC technical report) // *Pure and Applied Chemistry*, 2006. V. 78, № 3. P. 633-661.
270. Pakhomov A.V., William N., Jacek B., Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of lead in concrete // *Applied Spectroscopy*, 1996. V. 50, № 7. P. 880-884.
271. Parastar H., Jalali-Heravi M., Tauler R. Is independent component analysis appropriate for multivariate resolution in analytical chemistry? // *Trends in Analytical Chemistry*, 2012. V. 31. P. 134-143.
272. Park T., Casella G. The Bayesian Lasso // *Journal of the American Statistical Association: Theory and Methods*, 2008. V. 103, № 482. P. 681-686.
273. Preuss H.P. Fuzzy control-heuristische Regelung mittels unscharfer Logik // *Automatisierungstechnische Praxis*, 1992. V. 34, № 4. P. 176-184.
274. Proctor C.H. A simple definition of detection limit // *Journal of Agricultural, Biological and Environmental Statistics*, 2008. V. 13, № 1. P. 1-23.

275. Ramsey M.H., Thompson M. Correlated variance in simultaneous inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry: its causes and correction by a parameter-related internal standard method // *Analyst*, 1985. V. 110, № 5. P. 519-530.
276. Raushenbach I., Lazic V., Pavlov S.G., Hübers H.-W., Jessberger E.K. Laser induced breakdown spectroscopy on soils and rocks: influence of the sample temperature, moisture and roughness. // *Spectrochimica Acta (Part B)*, 2008.V. 63, № 10. P. 1205-1215.
277. Robert P., Fabre C., Debessy J., Flin M., Boiron M.-Ch. Optimization of micro-Laser Breakdown Spectroscopy analysis and signal processing // *Spectrochimica Acta (Part B)*, 2008.V. 63, № 10. P. 1109-1116.
278. Rosenwasser S., Asimellis G., Bromley B., Hazlett R., Martin J., Pearce T., Zigler A. Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS // *Spectrochimica Acta (Part B)*, 2001. V. 56, № 6. P. 707-714.
279. Salder D.A., Littlejohn D., Riley R., Perkins C.V. Improvements in spectral line shape reproduction from spectrographs with CCD detection // *Applied Spectroscopy*, 1996. V. 50, № 4. P. 504-510.
280. Salin E.D., Horlic G. Signal-to-noise ratio performance characteristics of an Inductively Coupled Plasma // *Analytical Chemistry*, 1980. V. 50, № 11. P. 1578-1582.
281. Sartoros Ch., Alary J.-F., Salin E.D., Mermet J.-M. An expert system program for ICP-AES system diagnosis // *Spectrochimica Acta (Part B)*, 1997.V. 52, № 13. P. 1923-1927.
282. Shamsipur M., Zare-Shahabadi V., Hemmateenejad B., Akhond M. Ant colony optimization: a powerful tool for wavelength selection // *Journal of Chemometrics*, 2006. V. 20, № 3-4. P. 146-157.
283. Simpson R.W. Noise in large-aperture self-scanned diode arrays // *Review of Scientific Instruments*, 1979. V. 50, № 6. P. 730-732.
284. Tendero C., Tixier C., Tristant P., Desmason J., Leprince P. Atmospheric pressure plasmas: A review // *Spectrochimica Acta (Part B)*, 2006. V. 61, № 1. P. 2-30.
285. Tibshirani, R. Regression Shrinkage and Selection via the Lasso // *Journal of the Royal Statistical Society (Series B)*, 1996. V. 58, № 1. P. 267-288.
286. van Veen E.H., Bosch S., de Loose-Vollebregt M.T.C. Quantitative survey analysis by using the full inductively coupled plasma emission spectra taken from a segment charge coupled device detector: feasibility study // *Spectrochimica Acta (Part B)*, 1997. V. 52, № 3. P. 321-327.
287. van Veen E.H., de Loose-Vollebregt M.T.C. Application of mathematical procedures to background correction and multivariate analysis in inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // *Spectrochimica Acta (Part B)*, 1998.V. 53, № 5. P. 639-669.
288. von Altrock C., Krause B. Zimmermann H.J. Advanced fuzzy logic control of a model car in extreme situations // *Fuzzy Sets and Systems*. Vol. 48, № 1. P. 41-45.
289. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V. Calibration model of simultaneous multielement atomic-emission analysis using analytical line groups of each determined element // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1998. V. 361, № 3. P. 280-282.
290. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., Sokolnikova Yu.V., Proydakova O.A., Lozhkin V.I. Selection of internal standard for determination B and P by ICP-MS in silicon photovoltaic materials // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999. V. 14, № 9. P. 1521-1523.
291. Wang H.O., Tanaka K., Griffin M. An approach to fuzzy control of nonlinear system: stability and design issues. // *IEEE Transaction on Fuzzy Systems*, 1996. V. 4, № 1. P. 71-75.
292. Webb D.P., Salin E.D. Line selection expert system for control of scanning inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1989. V. 4, № 8. P. 793-796.
293. Weiss Z. Emission yields and the standard model in glow discharge optical emission spectroscopy: Links to the underlying physics and analytical interpretation of the experimental data // *Spectrochimica Acta (Part B)*, 2006. V. 61, № 2. P. 121-133.

294. Wentzell P.D., Andrews D.T., Hamilton D.C., Faber K., Kowalski B.R. Maximum likelihood principal component analysis // *Journal of Chemometrics*, 1997. V. 11, № 4. P. 339-366.
295. Wise B.M., Gallaher N.B., Butler S.W., White JR D.D. A comparison of principal component analysis, multiway principal component analysis, trilinear decomposition and parallel factor analysis for fault detection in a semiconductor etch process // *Journal of Chemometrics*, 1999. V. 13, № 3-4. P. 379-396.
296. Witmer A.W., Jansen J.A.J., van Gool G.H., Brouwer G. A system for the automatic analysis of photographically recorded emission spectra // *Philips technical Review*, 1974. V 34, № 11-12. P. 322-329.
297. Wold S. Chemometrics: what do we mean with it, and what do we want from it? // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1995. V. 30, № 1. P. 109-115.
298. Wold S, Antti H, Lindgren F, Ohman J. Orthogonal signal correction of near-infrared spectra // *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 1998. V. 44, № 1-2. P. 175-185.
299. Yaroshchuk P., Death D.L., Spencer S.J. Comparison of principal components regression, partial least squares regression, multi-block partial least squares regression, and serial least squares regression algorithms for analysis of Fe in iron ore using LIBS // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012. № 27. P. 92-98.
300. Ying H., Chen G. Necessary conditions for some typical fuzzy systems as universal approximators // *Automatica*, 1997. V. 33, № 7. P. 1333-1338.
301. Zhang L., Wen L., Lu Y., Yang P. Quantitative fuzzy neural network for analytical determination // *Analytica Chimica Acta*, 2002. V. 468. P.105–117