

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт аналитического приборостроения РАН

**На правах рукописи**



**ПАНЧУК ВИТАЛИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ**

**РАЗВИТИЕ ЯДЕРНОЙ ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ  
НА ОСНОВЕ ХЕМОМЕТРИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ**

**Специальность 1.3.2 – Приборы и методы экспериментальной физики**

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
**на соискание ученой степени**  
**доктора физико-математических наук**

**Санкт-Петербург**

**2021**

## Оглавление

Введение .....	4
Список условных обозначений и сокращений .....	12
Глава 1. Перспективы развития рентгенофлуоресцентной и мессбауэровской спектроскопии.....	13
1.1. Применение хемометрических подходов в РФА.....	24
1.2. Особенность градуировочных образцов для анализа многокомпонентных смесей.....	48
1.3. Расширение возможностей РФА за счет применения хемометрических подходов.....	52
1.4. Универсальные градуировочные модели.....	54
1.5. Проблемы количественного анализа в мессбауэровской спектроскопии.....	56
1.6. Перспективы применения хемометрических подходов для обработки мессбауэровских спектров .....	58
Глава 2. Развитие количественного анализа в мессбауэровской спектроскопии. ....	64
2.1. Оптимизация условий проведения мессбауэровского эксперимента .....	64
2.2. Количественный вещественный анализа методом мессбауэровской спектроскопии с использованием стандартных образцов, отличающихся по составу от анализируемых .....	72
Глава 3. Применение метода MCR-ALS для обработки мессбауэровских спектров .....	83
3.1. Обработка модельных мессбауэровских данных. ....	86
3.2. Обработка мессбауэровских спектров $YFeO_3$ .....	90
3.3. Обработка мессбауэровских спектров продуктов коррозии испарителя парогенератора .....	94
Глава 4. Повышение чувствительности и селективности метода РФА при анализе многокомпонентных смесей за счет применения метода проекций на латентные структуры.....	112
4.1. Дизайн многокомпонентных смесей.....	114
4.2. Результаты определения содержания лантанидов с использованием ПЛС-моделирования .....	134
Глава 5. Конвертация экспериментальных данных между различными аналитическими инструментами.....	142
5.1. Математическое описание процедуры переноса данных между различными методами.....	144
5.2. Аппробация подхода переноса данных между методами на модельных данных.....	145
5.3. Перенос данных между РФА и молекулярной спектроскопией . ....	150
Глава 6. Применение хемометрических методов для обработки РФА данных с целью определения степени окисления аналита .....	157
Глава 7. Многомерная градуировка на основе метода MCR-ALS для анализа сложных смесей с малым числом градуировочных образцов.....	176
Глава 8. Метод сглаживания спектральных данных, основанный на ПЛС-регрессии.....	193

8.1. Математическое описание процедуры фильтрации, основанной на методе проекций на латентные структуры.....	195
8.2. Влияние параметров ПЛС-фильтра на результаты сглаживания мессбауэровских спектров.....	199
8.3. Применение ПЛС фильтра для повышения точности количественного анализа на примере рентгено-флуоресцентного анализа.....	208
Заключение.....	214
Список цитируемой литературы .....	218

## **Введение**

Необходимость создания новых материалов и технологий требует постоянного совершенствования методов химического анализа для осуществления аналитического контроля химического состава сырья, промежуточных и конечных продуктов. Среди методов элементного анализа особое место занимает рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Недеструктивность, многоэлементность, экспресность, большой динамический концентрационный диапазон и возможность прямого анализа проб, находящихся в любом агрегатном состоянии делают этот метод привлекательным для решения аналитических задач в различных областях: в промышленности, материаловедении, экологии, геологии, минералогии, археологии, искусстве и др.. Поэтому, несмотря на широкий спектр разработанных к настоящему времени методик в РФА, сохраняется необходимость поиска новых методических решений на принципах этого метода. Основные задачи при этом заключаются в повышении чувствительности; в адекватном учете влияния матричных элементов при анализе сложных образцов; в расширении аналитических возможностей метода. Можно выделить три основных подхода, используемых для улучшения аналитических и метрологических характеристик метода. Первый подход связан с усовершенствованием спектрометров или модификацией их отдельных узлов. Примерами такой модификации являются использование синхротронного излучения в качестве источника излучения для увеличения светосилы эксперимента; применение эффекта полного внешнего отражения (ПВО) для снижения пределов обнаружения анализируемых элементов. Последнее техническое усовершенствование привело к появлению нового метода – РФА-ПВО, который широко применяется для определения следовых количеств элементов. Второй подход связан с изменением методик проведения эксперимента в РФА. Для повышения чувствительности прибегают, например, к включению стадии пробоподготовки, обеспечивающей концентрирование аналитов. Несмотря на доказанную эффективность этих традиционных подходов, они обладают существенными недостатками - техническая модификация аналитических инструментов, как правило, приводит к росту стоимости

аналитического оборудования, а усложнение методики анализа к увеличению его трудоемкости и продолжительности. Наиболее перспективным представляется третий подход, основанный на развитии методологии обработки получаемых данных. Быстрый прогресс в области применения методов машинного обучения (методов хемометрики в контексте химических исследований) позволил существенно улучшить качество и количество аналитической информации, получаемых с помощью современных инструментальных методов за счет использования большого числа сигналов при обработке экспериментальных данных. В отличие от традиционной обработки данных, где, например, для количественного анализа используется только один параметр аналитического сигнала, многопараметрический подход позволяет наиболее полно учесть сложную связь между целым массивом аналитических сигналов и определяемыми параметрами образца. В области РФА применение методов машинного обучения ограничивается сравнительно небольшим числом работ. Систематических исследований в этой области до настоящего времени проведено не было. Актуальной и важной задачей является устранение этого пробела.

Область аналитического применения ядерной гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии (МС) существенно уже, она нашла применение для определения локально-неоднородных состояний резонансных атомов в анализируемых образцах. Это позволяет проводить вещественный и фазовый анализ образцов, находящихся в твердом состоянии. Применение МС вместе с РФА позволяет наиболее полно охарактеризовать анализируемый объект с точки зрения химического (элементного, фазового и вещественного) состава. Сочетание этих методов представляет большой интерес, например, для материаловедения или геологии. Но при этом результаты, полученные с помощью МС, носят, как правило, качественный и полуколичественный характер. Несмотря на то, что метод позволяет достаточно точно определять содержание резонансных атомов в том или ином окружении, вопрос о возможности выполнения количественного анализа на принципах МС практически остается открытым, поскольку простая и доступная методология его применения до сих пор не разработана. Существующие подходы

либо требуют определения большого числа параметров, либо получаемые результаты анализа имеют большую погрешность. Решение этой задачи позволит перевести МС из разряда исследовательских методов в область приемов выполнения рутинного лабораторного анализа.

### Цель работы

Настоящая работа посвящена разработке хемометрических подходов для расширения аналитических возможностей РФА и мессбауэровской спектроскопии с одновременным улучшением аналитических характеристик методик выполнения вещественного и фазового анализа.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- систематизировать подходы к обработке РФА данных с использованием хемометрических методов для решения задач количественного анализа;
- найти методические решения проблемы количественного анализа на принципах мессбауэровской спектроскопии;
- разработать методику серийной обработки мессбауэровских спектров на основе хемометрических подходов с целью извлечения качественной и количественной информации о локально-неоднородных окружениях резонансных атомов;
- разработать схемы выполнения количественного анализа в РФА, основанные на использовании методов обработки многомерных данных, позволяющие повысить чувствительность метода при определении следовых количеств аналитов. Разработанные схемы должны включать в себя дизайн многокомпонентных градуировочных смесей, позволяющий получать оптимальные регрессионные модели и реализовать способы построения моделей при минимальном числе градуировочных образцов;
- найти решение проблемы создания градуировок рентгено-флуоресцентных спектрометров, которые могли бы использовать данные, полученные на приборах с другими принципами регистрации аналитических сигналов;

- разработать новый метод фильтрации рентгенофлуоресцентных и мессбауэровских спектров, позволяющий эффективно уменьшать уровень шумов при минимальном искажении спектральных линий;
- разработать общую схему вещественного анализа методом рентгенофлуоресцентной спектromетрии с применением хемометрических подходов, иллюстрируемую методикой анализа конкретного объекта.

Научная новизна исследования заключается в:

- нахождении новых математических подходов к обработке данных, получаемых в РФА и МС;
- новом подходе к проведению количественного анализа методом мессбауэровской спектроскопии с использованием образцов сравнения, отличающихся по составу от анализируемых образцов;
- обосновании применимости метода многомерного разрешения кривых для серийной обработки мессбауэровских спектров реальных образцов с установлением основных преимуществ и ограничений метода;
- разработке общей схемы определения содержания следовых количеств металлов в водных растворах методом энерго-дисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа с применением хемометрических подходов;
- разработке нового дизайна градуировочных смесей для построения регрессионных моделей на основе методов равномерного заполнения n-мерного концентрационного пространства произвольным числом образцов;
- обосновании способа конвертации экспериментальных данных между методами, основанными на различных физических принципах для создания универсальных градуировочных моделей;
- разработке хемометрических подходов для определения степени окисления элементов методом рентгенофлуоресцентного анализа;
- использования метода проекций на латентные структуры для фильтрации спектральных данных.

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



погрешности количественного анализа с использованием градуировочных моделей. Разработанный метод может найти применение для фильтрации шумов в спектральных, хроматографических, электрохимических и других методах.

Положения выносимые на защиту.

1. Способ проведения количественного анализа в абсорбционной мессбауэровской спектроскопии, основанный на применении легкодоступных образцов сравнения, является менее трудоемким и позволяет определять содержание резонансного изотопа в различных формах с меньшей погрешностью по сравнению с предложенным ранее безэталонным способом.
2. Применение метода многомерного разрешения кривых к мессбауэровским спектрам позволяет автоматизировать процесс серийной обработки в мессбауэровской спектроскопии и уменьшить ее субъективность при извлечении качественной и количественной информации о локально-неоднородных состояниях резонансных атомов.
3. Использование регрессии с проецированием на латентные структуры (ПЛС-регрессии) позволяет существенно снизить погрешность при определении следовых количеств аналита методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии в случае существенного наложения спектральных линий.
4. Способ дизайна многокомпонентных смесей, основанный на равномерном распределении точек в концентрационном пространстве, позволяет создавать оптимальные многомерные градуировочные модели с любым заданным числом градуировочных образцов.
5. Разработанный подход преобразования аналитических сигналов одного инструмента в формат другого инструмента, позволяет применять одни и те же градуировочные модели для определения содержания аналитов различными методами, основанными на различных физических принципах. Это в перспективе позволит создавать универсальные градуировочные модели для широкого круга методов и существенно сократить трудоемкость анализов.

6. Использование хемометрических подходов для обработки рентгенофлуоресцентных спектров позволяет определять степень окисления элементов, входящих в состав пробы.

7. Использование метода многомерного разрешения кривых с корреляционными ограничениями позволяет строить многомерные регрессионные модели с использованием малого числа градуировочных образцов для определения содержания аналитов в сложных объектах, где присутствует сильная интерференция между линиями определяемого и мешающими компонентами.

8. Процедура сглаживания сигналов на основе ПЛС регрессии позволяет значительно улучшить отношение сигнал / шум спектральных линий без существенного искажения их параметров (ширины, положения, амплитуды). Применение этого подхода в мессбауэровской спектроскопии сокращает время проведения измерений, а в РФА уменьшает погрешности при количественном анализе следовых количеств.

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

Апробация работы. Материалы диссертации представлены на всероссийских и международных научных конференциях: The International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME) (г.Гамбург, 2015, Германия; г. Санкт-Петербург, 2017, Россия; г. Дальян, 2019, Китай), II и III Всероссийские конференции

по аналитической спектроскопии (Туапсе, Россия 2015, 2019г.), XIV Международная конференция “Мёссбауэровская спектроскопия и её применения”(ICMSA) (Казань, Россия, 2016), Winter Symposium on Chemometrics (WSC) (г. Саратов, 2020; г. Санкт-Петербург, 2018; г. Самара, 2016; г. Томск, 2014 все – в РФ), Третий съезд аналитиков России (Москва, 2017, Россия).

Публикации. По результатам работы опубликованы 20 статей (среди которых 13 статей в журналах, входящих в базы данных Web of Science или Scopus; и 7 других в журналах, рекомендованных ВАК для защиты диссертаций), 1 глава в коллективной монографии. Личный вклад автора в работы, опубликованные в соавторстве с другими исследователями, заключался в постановке задачи исследования, проведении экспериментальных измерений, построении математических моделей для обработки экспериментальных данных, обсуждении полученных результатов, формулировании выводов и подготовке материалов для опубликования.

## **Список условных обозначений и сокращений**

ЯГРС – ядерная гамма-резонансная спектроскопия

МС – мессбауэровская спектроскопия

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФА-ПВО - рентгенофлуоресцентный анализ в условиях полного внешнего отражения

РФА-ЭД - рентгенофлуоресцентный анализ с энергетической дисперсией

МГК – метод главных компонент

ГК – главная компонента

ПЛС – проецирование на латентные структуры

MCR - ALS - Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares (Многомерное разрешение кривых с чередующимися наименьшими квадратами)

SIMCA - Soft independent modelling of class analogies (формально независимое моделирование аналогии классов)

EFA - Evolving Factor Analysis (эволюционный факторный анализ)

SIMPLISMA - SIMPLe-to-use Interactive Self-modeling Mixture Analysis

## **Глава 1. Перспективы развития рентгенофлуоресцентной и мессбауэровской спектроскопии**

Рентгенофлуоресцентный анализ - один из наиболее распространенных методов элементного анализа, основанный на взаимодействии рентгеновского излучения с веществом и последующей регистрации образующегося рентгеновского флуоресцентного (характеристического) излучения. К основным преимуществам метода относятся: возможность прямого анализа проб, находящихся в различных агрегатных состояниях (твердом, жидком и даже газообразном), без их разрушения и сложной пробоподготовки; экспрессность и одновременное определение содержаний большого числа элементов в широком концентрационном диапазоне. По этим причинам метод нашел применение, например, в геологии, материаловедении, археологии, химии[1–7]

В настоящее время в РФА преимущественно используются два способа регистрации сигнала: энергодисперсионный (РФА-ЭД) и с волновой дисперсией (ВД-РФА). В случае РФА-ЭД спектр регистрируется полупроводниковым детектором высокого разрешения в рентгеновском диапазоне длин волн. В ВД-РФА для разделения квантов излучения по энергии используется дополнительное устройство – кристалл-анализатор, а детектором излучения может служить как полупроводниковый детектор, так и газовые пропорциональные счетчики или сцинтилляционные детекторы. В этом варианте регистрации значительно увеличивается спектральное разрешение и снижается предел определения элементов по сравнению с РФА-ЭД, однако время измерения спектров значительно увеличивается. Кроме того, в отличие от энергодисперсионного варианта, спектрометры с ВД-РФА более дорогостоящие и плохо поддаются миниатюризации. По этим причинам РФА-ЭД спектрометры нашли более широкое распространение, чем спектрометры на основе волновой дисперсии, однако последние позволяют получать наиболее правильные и воспроизводимые результаты элементного анализа.

Мессбауэровская спектроскопия является эффективным методом вещественного и фазового анализа объектов, находящихся в конденсированном

состоянии. Метод основан на резонансном поглощении гамма-излучения ядрами резонансных атомов, входящих в исследуемый образец. Аналитическая информативность мессбауэровской спектроскопии определяется тем, что ядро мессбауэровского атома является высокочувствительным зондом, энергия ядерных подуровней которого изменяется в зависимости от электронного окружения ядра, а также от внутренних и внешних электрических и магнитных полей. Мессбауэровские спектры несут информацию о большом числе взаимодействий, многие из которых связаны с химической природой мессбауэровского атома и его ближайшего окружения. В том случае, если в образце мессбауэровский атом присутствует в нескольких различных химических окружениях (химических соединениях, формах, фазах, кристаллитах и т.д.) спектр будет представлять собой суперпозицию подспектров (мультиплетов), каждый из которых будет отвечать отдельному химическому окружению резонансного атома. Площадь под мультиплетом связана с содержанием резонансного атома. В результате обработки таких мультиплетов извлекают параметры сверхтонких взаимодействий, по которым и судят об особенностях химического состояния резонансного атома в исследуемом образце. К наиболее важным параметрам, с точки зрения выявления химической природы резонансного атома, относятся: изомерный (химический) сдвиг, который зависит от величины электронной плотности на ядре и позволяет делать выводы о характере химической связи, её ковалентности, координационном числе, степени делокализации электронов и т.д.; квадрупольное расщепление, величина которого зависит от градиента электрического поля на ядре и содержит в себе информацию о структуре его окружения; сверхтонкое магнитное расщепление, возникающее за счет взаимодействия магнитного момента ядра с окружающим его магнитным полем и дающее информацию о магнитных свойствах исследуемого образца. Кроме того совокупность этих параметров позволяет проводить идентификацию химических соединений в которые входит резонансный атом[8]. Следует отметить, что мессбауэровская спектроскопия – абсолютно селективный к выбранному изотопу метод, т.е. аналитический сигнал не искажается вследствие присутствия других (не

резонансных) атомов, а зависит только от химического окружения анализируемого атома. К основному ограничению метода можно отнести относительно небольшое число мессбауэровских атомов, пригодных для практического применения (наиболее распространенные мессбауэровские изотопы –  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{151}\text{Eu}$ ) в лабораторных спектрометрах. Однако использование синхротронного излучения позволяет существенно расширить круг исследуемых изотопов [9].

Мессбауэровская спектроскопия нашла широкое применение в основном в материаловедении [10,11], геологии[12,13] и при изучении коррозии[14]. Однако в литературе встречаются работы посвященные использованию мессбауэровской спектроскопии и в других областях[15–17].

Сочетание мессбауэровской спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа позволяет получать взаимодополняющую информацию об анализируемом образце находящегося в конденсированном состоянии без его разрушения. Данный подход широко используется при анализе различных объектов. Так в работе[18] авторы с использованием РФА и Мессбауэровской спектроскопии показали возможность получения чугуна с высоким содержанием титана, фосфора и ванадия и низким содержанием серы. Кроме того были обнаружены температуры, при которых чугунная фаза отделяется от шлаковой фазы. В работе[19] с помощью этих методов проводился элементный и фазовый анализ горных пород. Другие примеры совместного применения РФА и мессбауэровской спектроскопии для элементного и фазового анализа можно найти в недавних исследованиях[20–24].

Одним из важнейших направлений развития любого метода анализа является улучшение его метрологических характеристик (чувствительности, воспроизводимости, повышение разрешающей способности и т.д.) и расширение его аналитических возможностей (применение для анализа новых объектов или получения новой аналитической информации). В РФА и Мессбауэровской спектроскопии такие улучшения достигаются, как правило, путем усовершенствования спектрометров или модификации их отдельных узлов. В РФА примером такой модификации является использование синхротронного излучения

в качестве источника излучения[25]. Это позволяет существенно увеличить светосилу эксперимента, и как следствие, снизить пределы обнаружения анализируемых элементов. Кроме того с помощью такой модификации появилась возможность проведения локального анализа поверхности объектов с латеральным разрешением до единиц микрометров за счет коллимации излучения. Другая важная модификация РФА заключается в применении эффекта полного внешнего отражения(ПВО), что привело к появлению новой разновидности метода – РФА ПВО. Эта разновидность является геометрической модификацией традиционного РФА, где излучение падает на поверхность твердого объекта (например, на поверхность стеклянной подложки или на поверхность пленки) под малым углом (доли градуса). Это приводит к тому, что падающее излучение не проникает в объем объекта, а полностью отражается от границы его раздела. Если на поверхность такого объекта поместить небольшое количество анализируемого образца, то падающее излучение будет эффективно возбуждать флуоресцентное излучение атомов, входящих в образец, но при этом практически не будет от них рассеиваться. Такая геометрия проведения эксперимента существенно улучшает соотношение сигнал/шум (основной источник шума в РФА дает именно рассеянное излучение, падающее на образец), а следовательно уменьшает нижнюю границу определяемых концентраций по сравнению с традиционными способами измерения РФА спектров. К настоящему времени РФА-ПВО успешно применяется для многоэлементного анализа различных объектов. Так в работах[26,27] демонстрируются возможности РФА-ПВО для определения элементного состава в геологических образцах с минимальной пробоподготовкой. В работе[28] авторы иллюстрируют возможность применения РФА ПВО для анализа подземных вод на следовые количества элементов, а в работе[29] отражена возможность анализа элементного состава в пищевых продуктах. В статье[30] данный метод анализа применяется для определения содержания элементов в таких экзотических объектах, как человеческие кости, а в работе[31] РФА ПВО применялся для мониторинга биоаккумуляции и биотрансформации меди и хрома в первичнополостных червях. Геометрия полного внешнего



отражения не только значительно увеличивает чувствительность метода РФА, но и позволяет решать актуальную задачу современного материаловедения - проводить селективный по глубине анализ тонких пленок[32] и многослойных синтетических структур[33] за счет изменения угла падения возбуждающего излучения.

В мессбауэровской спектроскопии, в качестве примеров модификации оборудования для улучшения аналитических характеристик метода, можно привести использование синхротронного излучения, что существенно расширяет круг анализируемых изотопов или применение резонансных детекторов[34,35], которые позволяют существенно увеличить чувствительность метода и повысить его разрешающую способность. В работах [36–38] показана возможность применения эффекта ПВО мессбауэровского излучения для селективного по глубине фазового анализа поверхности.

Близость условий полного внешнего отражения для резонансного гамма излучения наиболее распространенных в мессбауэровской спектроскопии изотопов ( $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ ) и рентгеновского излучения, которое используется для возбуждения флуоресценции в РФА, позволила разработать подход на принципах РФА и мессбауэровской спектроскопии в условиях ПВО, позволяющий проводить диагностику поверхности тонких пленок[39–43].

Этот подход заключается в измерении рентгенофлуоресцентных и мессбауэровских спектров при различных углах падения излучения на поверхность анализируемого образца с последующей их совместной обработкой с извлечением аналитической информации. Для проведения измерений была предложена рентгено- и гамма- оптическая схема, которая лежала в основе разработанного многофункционального спектрометра, позволяющего проводить РФА и мессбауэровские измерения в условиях ПВО на единой платформе (рис1.1).

Излучение, выходящее из рентгеновской трубки (1) или из радиоактивного источника, установленного на доплеровский модулятор (2,3) через щелевой коллиматор (4) попадает на графитовый монохроматор (5), установленный на двухкружный гониометр (6). Далее монохроматизированное рентгеновское или гамма излучение коллимируется и попадает на образец, установленный на

автоматический двухкругный гониометр (7). Рентгенофлуоресцентное излучение и электроны конверсии регистрируются детекторами вторичного излучения (10) - полупроводниковым и электронным соответственно, а зеркально-отраженное и рассеянное излучение детектором отражения (9), в качестве которого может быть использован сцинтилляционный или газовый пропорциональный счетчик.

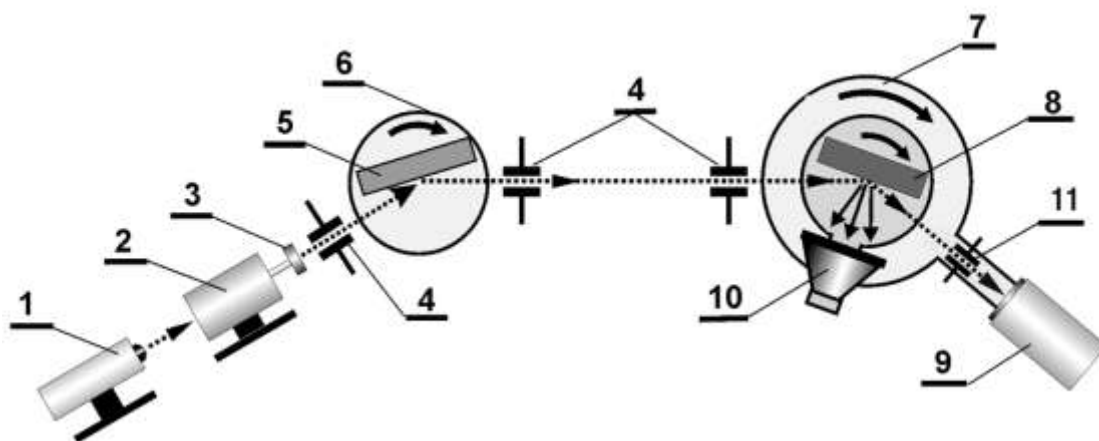


Рисунок 1.1. Оптическая схема многофункционального комплекса для измерения РФА и мессбауэровских спектров в условиях ПВО[39–43].

1 — рентгеновская трубка, 2 — доплеровский модулятор, 3 — мессбауэровский источник, 4 — щелевые коллимационные устройства, 5 — монохроматор, 6 — двухкругный гониометр, 7 — автоматизированный двухкругный гониометр, 8 — образец, 9 — детектор зеркально отраженного излучения, 10 — детектор вторичного излучения, 11 — щелевое коллимационное устройство

Достоинством предложенной установки является то, что получаемые с помощью каждого из методов данные дополняют друг друга, повышая, таким образом, достоверность информации о физико-химическом состоянии анализируемого поверхностного слоя.

Для обработки получаемых во время измерений рентгеновских и мессбауэровских спектров была разработана единая теоретическая модель взаимодействия электромагнитного излучения в рентгеновском и гамма-диапазонах со средой при различных углах падения излучения на поверхность образца. В основе модели лежит разбиение анализируемой поверхности на отдельные слои, причем в пределах каждого слоя показатель преломления

остаётся постоянным. Каждый слой описывается своим показателем преломления с использованием которого рассчитываются значения амплитуды поля на границах раздела этого слоя. На заключительном этапе с учетом сечений электронного и ядерного поглощений анализируемой поверхности рассчитываются интенсивности выходящего из образца вторичного излучения (рентгеновского, гамма и электронов), которое является аналитическим сигналом в рентгенфлуоресцентной и мессбауэровской спектроскопии. Данная модель лежит в основе пакета программного обеспечения совместной обработки РФА и мессбауэровских спектров, которое позволяет извлекать селективную по глубине информацию об элементном и фазовом составе анализируемых образцов. В предложенный пакет входят четыре программы. Первые две из них предназначены для разложения рентгенфлуоресцентных и мессбауэровских спектров на отдельные компоненты. Для рентгенфлуоресцентных спектров такими компонентами являются спектральные линии, которые несут информацию об элементном составе анализируемого образца. В мессбауэровских спектрах каждая компонента (гипотеза), соответствует резонансному ядру в том или ином окружении и может содержать несколько линий, связанных между собой набором параметров сверхтонких взаимодействий. Результирующие теоретические спектры содержат суперпозицию таких компонент, а их подгонка к экспериментальным спектрам осуществляется методом наименьших квадратов. Третья программа предназначена для восстановления функции распределения параметров сверхтонких взаимодействий мессбауэровских спектров. Такой подход позволяет проводить обработку мессбауэровских спектров в случае большого числа плохо разрешенных компонент (гипотез), что часто наблюдается в многослойных синтетических структурах (многослойных пленок), из-за большого набора неэквивалентных положений атомов в интерфейсных областях (областях, возникающих на границах раздела за счет перемешивания элементов из близлежащих слоев). Последняя программа предназначена для обработки кривых зеркального отражения и расчета зависимостей выхода вторичных излучений от угла падения возбуждающего излучения путем сопоставления экспериментально

определенных кривых с теоретическими, полученным для выбранной модели. Следует отметить, что все эти программы согласованы между собой, т.е. информация, получаемая в одной из них, используется в остальных. Таким образом реализуется совместная обработка экспериментальных данных. Возможности предложенного подхода были продемонстрированы на двух примерах – селективном по глубине элементном и фазовом анализе многослойной синтетической структуры, и при исследовании процесса коррозии в ультратонких слоях поверхности.

Исследуемая сверхрешетка представляла собой многослойную синтетическую структуру Cr/Fe (50 слоев), нанесенную на стеклянную подложку и закрытую слоем циркония:  $Zr_{9.5\text{нм}}/[Cr_{0,49\text{нм}}/Fe_{0,91\text{нм}}]_{x26}/Cr_{50\text{нм}}/\text{стекло}$ . На первом этапе анализа были измерены мессбауэровские спектры электронов конверсии и рентгенфлуоресцентные спектры в традиционной геометрии. В результате обработки этих спектров был определен интегральный по всей глубине элементный и фазовый состав анализируемой структуры. Кривая зеркального отражения, полученная на линии  $Cu-K_{\alpha}$  позволила восстановить распределение электронной плотности по глубине образца.

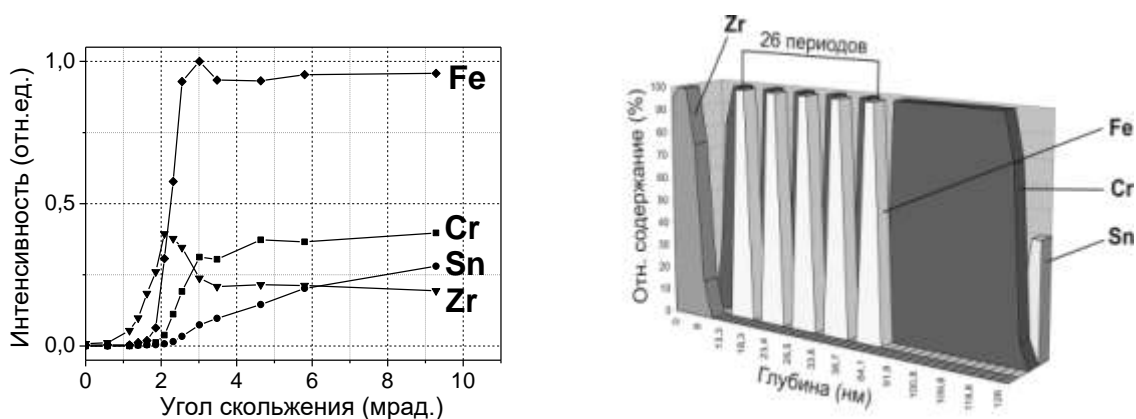


Рисунок 1.2. Зависимости интенсивностей характеристических линий от угла скольжения (слева) и профиль распределения элементов по глубине (справа) для элементов структуры  $Zr_{9.5\text{нм}}/[Cr_{0,49\text{нм}}/Fe_{0,91\text{нм}}]_{x26}/Cr_{50\text{нм}}/\text{стекло}$  [39–43]

На основе результатов математической обработки мессбауэровских спектров, измеренных при нормальном угле падения излучения на образец и при угле брэгговского максимума, была определена доля и состав интерфейсной области многослойной структуры. На заключительном этапе проводилась обработка РФА спектров, полученных при разных углах падения излучения на поверхность сверхрешетки, и был восстановлен профиль изменения элементов по глубине (рис 1.2.)

Другой пример возможностей предложенного подхода был продемонстрирован при исследовании процессов коррозии. Для этой цели были проанализированы ультратонкие пленки (~20 нм) металлического железа (обогащенного до 90% изотопом  $^{57}\text{Fe}$ ), нанесенные на стеклянную подложку методом лазерного испарения. В контрольном образце пленка железа была закрыта тонким слоем углерода (~1,5 нм). Остальные 4 образца подвергались температурной обработке ( $T_{\text{отж}} = 170, 250 \text{ и } 285 \text{ }^\circ\text{C}$ ) на воздухе в течение 4-х часов. Обработка мессбауэровских спектров, измеренных в традиционной геометрии падения излучения на образец, позволила определить параметры сверхтонких взаимодействий на ядрах железа в исследуемых образцах и провести предварительный анализ фазового состава железосодержащих соединений. На основе кривой зеркального отражения рентгеновского излучения  $\text{Cu-K}_\alpha$  была восстановлена функция распределения электронной плотности по глубине и определена общая толщина пленок. Далее были измерены мессбауэровские спектры образцов в окрестности углов ПВО, дальнейшая обработка которых позволила восстановить профиль изменения фазового состава продуктов коррозии по глубине пленок. Для примера на рис. 1.3. приведены такие профили для образцов после термообработки при температурах  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Помимо возможности проведения селективного по глубине элементного и фазового анализа предложенный многофункциональный комплекс позволяет эффективно исследовать магнитные свойства тонких пленок. Эта возможность продемонстрирована при анализе магнитной текстуры в сверхрешетках системы Fe/V.

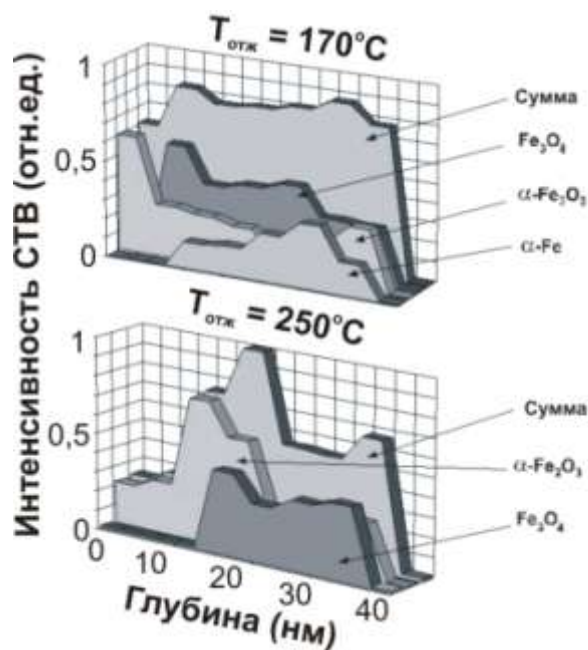


Рисунок 1.3. Профили изменения по глубине плотности СТВ для образцов подвергнутых отжигу при температурах 170 °С и 250 °С [39–43]

Текстурой принято называть предпочтительную ориентацию ансамбля атомов, доменов, кристаллитов и т.д. Мессбауэровская спектроскопия позволяет извлекать информацию о спиновой текстуре, которая, в свою очередь, позволяет судить, как о магнитной анизотропии, так и о текстуре главных осей градиента электрического поля, отражающих кристаллографические особенности строения твердого тела. В зависимости от взаимной ориентации падающего излучения с направлением анизотропии изменяются соотношения линий мессбауэровского мультиплета. Разработанный многофункциональный комплекс позволил провести измерения мессбауэровских спектров при различной ориентации падающего излучения на образец (под углом 90° к поверхности образца, и вдоль сторон образца в его плоскости). В результате обработки этих спектров было выявлено, что исследованные сверхрешетки обладают значительной магнитной анизотропией, что свидетельствует об их монокристаллической структуре в пределах каждого слоя.

Продемонстрированные возможности разработанного многофункционального комплекса, в котором реализованы различные мессбауэровские и рентгеновские методики в сочетании с эффектом ПВО наглядно

иллюстрирует эффективность приборной модернизации для расширения возможностей стандартных спектрометров. Однако следует отметить, что такой подход требует значительных финансовых затрат и часто ограничен определенной областью применения (например, рассмотренный комплекс эффективен только при анализе тонких пленок, а при исследованиях массивных образцов существенно не отличается по возможностям от традиционных спектрометров).

Другой способ улучшения аналитических характеристик метода заключается в изменении методики проведения эксперимента. Так в РФА для повышения чувствительности прибегают к концентрированию аналита. Например, в[44] продемонстрирована возможность применения жидкофазной микроэкстракции для определения Sb(III) и Sb(V) методом РФА ПВО на уровне концентраций мкг/л, а в[45] предложено концентрирование элементов в толще анионной мембраны с последующим анализом самой мембраны методом РФА ПВО. Для концентрирования аналитов применяют также классические твердые сорбенты[46], и суспензии на основе наноразмерных сорбентов[47].

В мессбауэровской спектроскопии используется аналогичный подход, однако вместо концентрирования проводят изотопное обогащение резонансного атома. В работе[48] методом мессбауэровской спектроскопии исследовалось распределение ферритина по органам лабораторных животных (мышей), а так же его фазовые превращения. Для получения надежного сигнала от этого вещества введенное в органы животных железо было обогащено изотопом  $^{57}\text{Fe}$ . К основному недостатку такого подхода можно отнести существенное увеличение трудоемкости и дополнительные расходные материалы для проведения анализа.

Наиболее перспективным подходом для расширения возможностей методов анализа представляется в использовании хемометрической обработки экспериментальных данных с целью извлечения аналитической информации. Такая обработка в настоящее время широко применяется в аналитической химии для качественного и количественного анализа с использованием сложных (многокомпонентных) аналитических сигналов в электрохимии, молекулярной спектроскопии в различных спектральных областях, хроматографии и т.д.

Основным преимуществом применения методов обработки многомерных данных (хеометрики) является возможность получения достоверных результатов анализа от инструментальных сигналов низкого качества (низкая селективность или спектральное разрешение сигналов, высокий шум, слабые аналитические сигналы и т.д.)[49]. Кроме того, в ряде случаев применение хеометрических алгоритмов позволяет увеличивать чувствительность и селективность метода анализа. Разнообразные математические алгоритмы, разработанные в хеометрике, обеспечивают визуализацию данных; выявляют скрытые отношения между аналитическими сигналами и характеристиками образцов (содержаниями отдельных компонентов пробы, например элементов или молекул; физическими и физико-химическими свойствами и т.д.); позволяют разделять между собой образцы в соответствии с различными сложными интегральными характеристиками, такими как, например, подлинность образца или его происхождение[50].

### **1.1. Применение хеометрических подходов в РФА**

В РФА качественный анализ как правило, не вызывает сложностей благодаря высокому спектральному разрешению флуоресцентных характеристических линий. При количественном анализе сложных по составу объектов часто возникают трудности - из-за влияния на аналитический сигнал матричных эффектов, связанных с рассеянием и поглощением, как возбуждающего излучения, так и характеристического рентгеновского излучения от анализируемых атомов, существенно возрастают погрешности анализа. Предложено несколько подходов для учета этих эффектов при количественном анализе[51], к одному из таких подходов относится метод фундаментальных параметров (МФП). Метод основан на теоретической модели взаимодействия рентгеновского излучения с веществом и позволяет определять содержание анализируемых атомов без использования образцов сравнения, что существенно сокращает время и трудоемкость анализа. Ограничение метода заключается в неопределенном влиянии на модель элементов, сигнал от которых невозможно напрямую получить из эксперимента,



что приводит к увеличению погрешности, которая не может быть выявлена в ходе анализа. В первую очередь это касается легких элементов, число которых зависит от конкретной инструментальной реализации. По этой причине МФП зачастую относят к полуколичественным методам анализа. Более высокая точность может быть достигнута в группе методов, основанных на использовании стандартных образцов. В этом случае аналитические сигналы связаны с концентрациями определяемых элементов с помощью регрессионных уравнений, в которых используются эмпирические и/или теоретические коэффициенты для коррекции матричных эффектов[52]. На первый взгляд для обработки данных РФА используется большое число хорошо зарекомендовавших себя методов и применение хемометрических подходов не вполне обосновано. Однако как будет далее показано в этой работе существует множество аналитических задач, в которых хемометрика может превзойти традиционные подходы к обработке данных РФА и открыть новые возможности рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Первые систематические работы по применению хемометрической обработки данных в РФА появились в литературе в начале 80-х годов прошлого века[53,54]. В этих работах использовался факторный и кластерный анализ для связи внешних факторов (места происхождения) с элементным составом геологических образцов. В два последующих десятилетия число работ с хемометрической обработкой РФА данных увеличилось незначительно. Так в 1990 году было опубликовано исследование[55] о применении метода дробных наименьших квадратов (в настоящее время этот метод также носит название проецирования на латентные структуры) к данным РФА с целью учета матричных эффектов при количественном определении элементного состава никелевых сплавов. С середины 2000-х годов число работ, посвященных применению хемометрики в РФА, начало увеличиваться. По данным реферативной базы "Scopus" в 1999 было всего пять статей, в которых упоминалась хемометрика совместно с РФА, тогда как в 2010 их стало уже 46, а в 2019 году 204. Конечно, это далеко не все опубликованные работы, которые посвящены применению хемометрических подходов для анализа

РФА данных, однако эти числа показывают общую тенденцию роста интереса к этой теме.

Большая часть работ в которых используется хемометрическая обработка РФА данных посвящена решению аналитических задач в геохимии (~ 26%), экологии (~ 16%), археологии (~ 15%) и при исследованиях объектов искусства (14%). Остальные статьи посвящены сельскому хозяйству, материаловедению, криминалистике и медицине. В подавляющем большинстве работ используются хемометрические методы для разведочного анализа, и в этом контексте наиболее популярным методом является метод главных компонент (МГК).

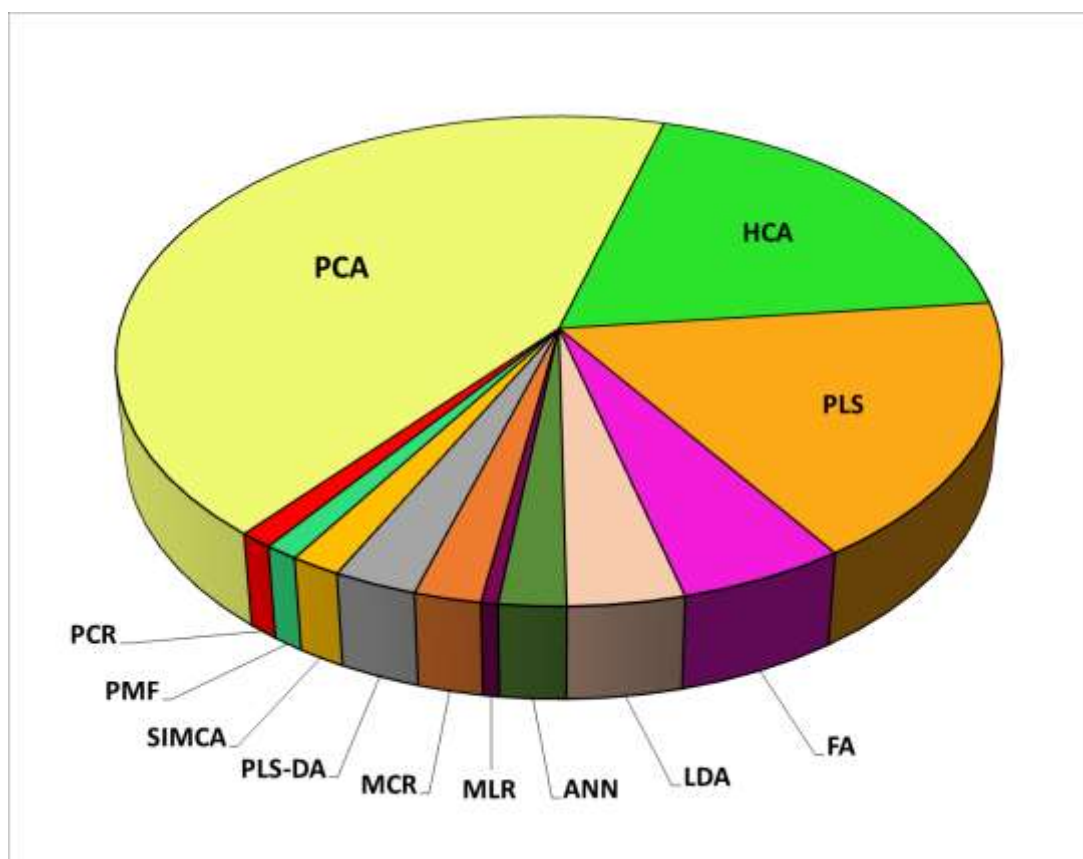


Рисунок 1.4. Наиболее распространенные хемометрические методы, используемые для обработки РФА данных, полученные по базе данных Scopus®[56]

Реже для решения этих задач используются факторный анализ и неотрицательное матричное разложение. Для решения задач классификации в

основном используются такие методы как иерархический кластерный анализ, формальное независимое моделирование аналогии классов (soft independent modeling of class analogy - SIMCA) и линейный дискриминантный анализ, а для количественного анализа – метод регрессии с проекциями на латентные структуры (ПЛС). Наиболее распространенные методы, применяющиеся в РФА, приведены на рис.1.4.

Метод главных компонент (МГК)[57] один из наиболее распространенных хемометрических методов. Метод используется для выявления скрытой структуры данных (взаимосвязи переменных между собой), поиска наиболее значимых аналитических сигналов и понижения размерности данных без существенной потери полезной информации. Кроме того, на МГК основан ряд других хемометрических подходов.

МГК основан на разложении матрицы исходных данных  $X$  на произведение матрицы счетов  $T$  и матрицы нагрузок  $P$ :

$$X=TP^T+E,$$

где  $E$  – матрица остатков.

В матрице  $X$  (рис 1.5) каждая строка содержит переменные (аналитические сигналы или признаки) описывающие отдельный образец  $i$ . В зависимости от решаемой задачи такими переменными могут служить интенсивности или площади флуоресцентных линий, отдельные спектральные области, содержащие сигналы от одного или нескольких элементов, весь спектр целиком или концентрации определенных с помощью РФА элементов. В геометрическом смысле матрицу  $X$  можно представить как координаты всех  $I$  анализируемых образцов в  $J$ - мерном пространстве, где  $J$  это число переменных, описывающих каждый образец.

Матрица счетов, имеет размерность  $I \times K$ , а матрица нагрузок  $J \times K$ , где  $K$  – число главных компонент (ГК), используемых при МГК разложении. Следует отметить, что термин “компонента” имеет чисто математический смысл, но не химический или физический. Главные компоненты (также называемые скрытыми

переменными) представляют собой новые геометрические координаты (оси), проведенные в направлении максимального изменения (наибольшей дисперсии) в исходных данных. Каждая новая ГК ортогональна ко всем предыдущим. Как правило, полезная информация об образцах содержится в небольшом числе начальных ГК, а старшие в основном содержат нерелевантный шум.

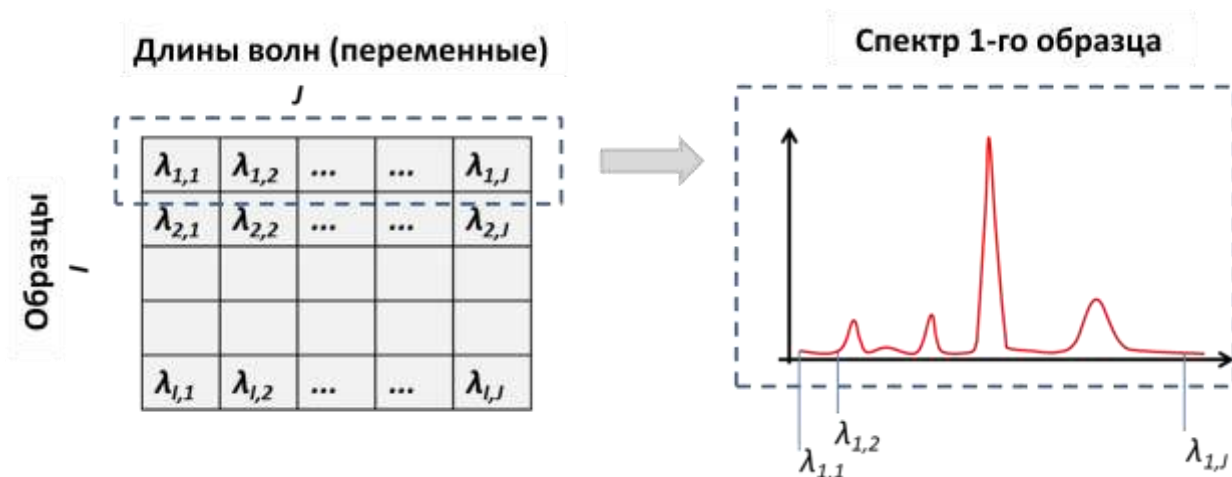


Рисунок 1.5. Представление исходных данных в МГК[56]

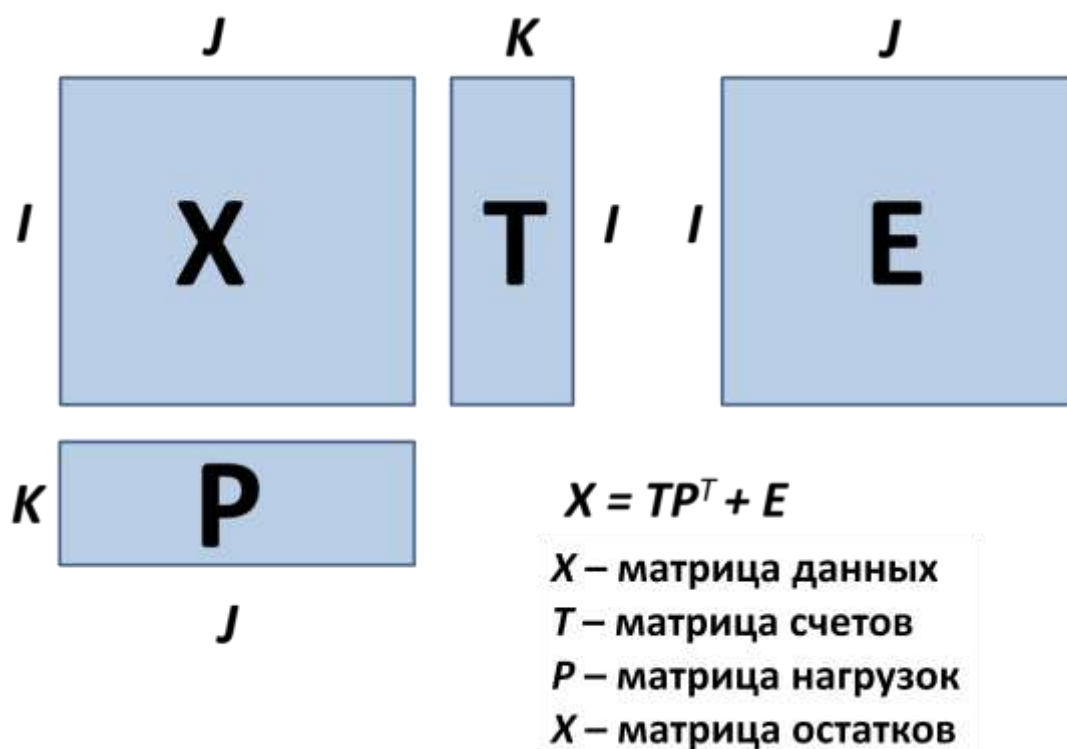


Рисунок 1.6. Схематичное изображение метода главных компонент[56]

Счета и нагрузки обычно представляются в виде соответствующих графиков. На графике счетов, называемым также картой образцов, каждая точка представляет один образец в новой ГК-координатной системе. С помощью набора таких графиков, построенных для различных ГК (например ГК1 от ГК2, ГК3 от ГК4 и т.д.) можно достаточно просто оценить схожесть и различие образцов между собой. Таким образом, МГК позволяет существенно понизить размерность пространства переменных для удобной визуализации всех образцов в новых координатах.

График нагрузок показывает вклад (важность) отдельных исходных переменных в различие между образцами на графике счетов. Чем больше величина нагрузки, отвечающая конкретной переменной по определенной ГК, тем больший вклад эта переменная вносит в различие между счетами вдоль этой ГК. На основании графиков нагрузок проводят выбор наиболее важных для решения задачи переменных. В некоторых случаях удобно представлять графики счетов и нагрузок совместно на одном графике в координатах двух ГК (Biplot). Такой способ отображения счетов и нагрузок позволяет хорошо визуализировать вклад отдельных переменных в различные группы образцов, однако его используют, как правило, только при небольшом числе переменных (например, если переменные представляют собой набор концентраций отдельных элементов или оксидов). Если в качестве переменных используется весь спектр или отдельные спектральные области, то Biplot становится сильно перегруженным и плохо читаемым.

На основе матрицы остатков  $E$  вычисляют остаточную дисперсию, которая может рассматриваться как доля неучтенной при моделировании информации о различии между образцами.

К основным преимуществам МГК относят эффективное сжатие и визуализацию данных; определение взаимосвязи между образцами и переменными. Далее будут приведены несколько типичных примеров применения МГК в рентгенофлуоресцентном анализе.

В исследовании [58] МГК использовался для получения информации о происхождении и процессе производства древних керамических изделий из северо-западной Греции (4 в. До н. Э.). Методом РФА для 64 образцов было определено содержание 13 химических элементов. Эти содержания использовались в качестве данных для МГК. С помощью графика счетов ГК1-ГК2 была обнаружена группировка образцов в соответствии с археологической классификацией. График нагрузок позволил интерпретировать наблюдаемую группировку с точки зрения элементного состава. На основании результатов обработки МГК авторы установили, что предположительное использование древних керамик, их происхождение и особенности производственного процесса связаны с химическим составом. Подобные исследования древних керамических предметов быта были выполнены в работах[59–63]. Помимо анализа керамик метод главных компонент в сочетании с данными РФА успешно применялся для анализа других археологических объектов: древних амфор, саркофагов, керамических изделий и т. д.[64–71].

В работе[72] МГК был использован для разделения образцов различных видов сырья биомассы на биоперерабатывающем заводе. В отличие от вышеприведенных примеров анализа древних керамических изделий[58], где в качестве переменных использовались концентрации отдельных химических элементов, в данной работе для моделирования МГК служили необработанные (исходные) рентгеновские спектры образцов. График счетов МГК показал хорошее разделение между разными видами сырья: древесиной, коноплей, собранной весной и осенью, жмыхом винограда и оливок; а особенности химического состава, влияющие на разделение различных видов сырья между собой, были выявлены из графика нагрузок (рис.1.7).

Первая ГК, с объясненной дисперсией около 80 % позволила отделить древесину от других материалов (жмыха винограда и оливок). Спектры древесины различных образцов показали значительно меньшую вариацию, по сравнению с другими типами биомассы, использованных в исследовании, что привело к локализации точек, соответствующих образцам древесины в нижнем левом углу

рис. 1.7а. В отличие от древесины, конопля осеннего сбора показала наибольшую вариативность, по обоим главным компонентам (ГК1 и ГК2).

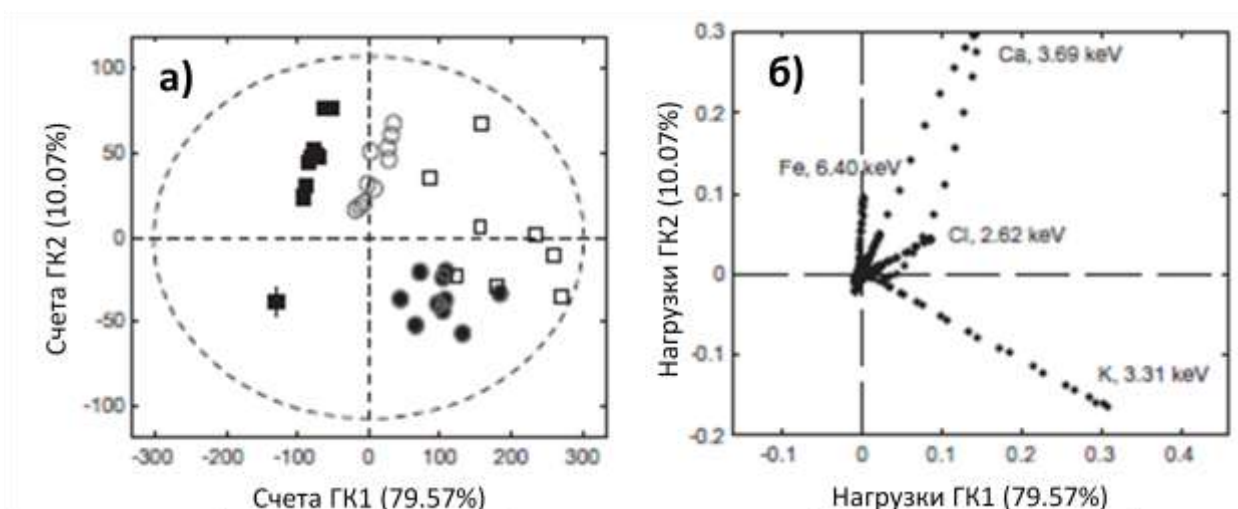


Рисунок 1.7. График МГК счетов (а) и нагрузок (б) первых двух ГК, полученных из спектров рентгеновского излучения образцов стеблевой древесины (+); конопли, заготовленной весной (закрытый квадрат); конопли, заготовленной осенью (открытый квадрат); жмыха винограда (закрытые круги) и оливок (открытые круги) [72]

Интерпретация соответствующего графика нагрузок (рис. 1.7.б) показывает, что такой разброс точек обусловлен содержанием К, Са, Сl (большие величины нагрузок, соответствующих спектральным линиям этих элементов). Из рис. 1.7а наблюдается также четкое разделение между коноплей, собранной весной и осенью по ГК1. По графику нагрузок (рис.1.7б) можно сделать вывод, что основной вклад в это различие вносит содержание калия, при этом конопля, собранная весной, содержала значительно меньше К. Вторая ГК объясняла 10% дисперсии спектральных данных и отделяла жмых винограда и оливок. Это разделение связано, прежде всего, с более высоким содержанием кальция и железа в остатках конопли и винограда (большие значения нагрузок по ГК2 переменных, отвечающим этим элементам на рис.1.7б). Результаты этих исследований показывают, что РФА в сочетании с многомерной обработкой данных является

мощным инструментом для выявления и разделения различных видов сырья биомассы по содержанию в них неорганических элементов.

Другой пример анализа необработанных рентгенофлуоресцентных спектров методом главных компонент был опубликован в статье [73]. Традиционно РФА с энергетической дисперсией не применяют для анализа лекарственных образцов из-за присутствия в них большого числа органических соединений, сигналы которых не регистрируются в РФА спектрах. Однако в данной статье предлагается подход для разделения оригинальных и поддельных препаратов, предназначенных для лечения эректильной дисфункции. Разделение препаратов оказалось возможным из-за различий в элементном составе используемых наполнителей и активных соединений в оригинальных и поддельных составах. Рассеянное возбуждающее рентгеновское излучение использовалось в качестве дополнительного источника информации. МГК модель была построена с использованием исходных энерго-дисперсионных РФА спектров, что позволило четко сгруппировать образцы в соответствии с их происхождением (оригинальное производство или контрафактная продукция). С помощью графика нагрузок было обнаружено, что сигнал от Са наиболее значим для такого разделения.

В литературе описаны примеры обработки РФА данных методом главных компонент для решения задач криминалистики [74–79]. Так в работе [80] авторы предложили использовать информацию о содержании Pb, Sr, Zn, Fe, Ca и K (элементов, имеющих биологическое, диетическое или физиологическое значение) для отнесения различных костей конкретному человеку, когда останки нескольких тел смешаны. Графики счетов МГК выявили группирование различных костей, принадлежащих одному конкретному скелету. Кроме того, были определены два новых соотношения элементов (Zn / Fe и K / Fe), которые позволяют идентифицировать скелет.

Несколько интересных примеров МГК обработки РФА данных для решения биомедицинских задач описаны в [81–85]. Таким образом, МГК является одним из наиболее важных методов для визуализации многомерных данных и выявления в них скрытой структуры. Следует отметить, что для получения достоверных



результатов МГК требуется достаточно большое число образцов для надежного моделирования, и нет смысла использовать МГК моделирование для небольшого числа образцов. Другая особенность метода, которую необходимо учитывать при интерпретации результатов заключается в том, что ГК ориентированы в направлении максимальной дисперсии, и эта дисперсия (различие в данных) может быть не связана с решаемой аналитической задачей. В этом случае графики счетов в координатах нескольких первых ГК могут не показывать желаемого разделения выборок на значимые группы. Для решения этой проблемы из набора данных исключают переменные, содержащие дисперсию не связанную с задачей.

Важно отметить, что сам по себе МГК не является методом классификации, позволяющим определять принадлежность образцов к различным классам, однако на его основе предложено несколько классификационных методов. Наиболее известным среди которых является метод под названием “Формально-независимое моделирование аналогии классов”[86] (Soft independent modelling of class analogies, SIMCA). Алгоритм SIMCA основан на проецировании неизвестных образцов на модели МГК известных классов. Решение о принадлежности образца к тому или иному классу принимается с помощью двух величин. Первая величина - это расстояние от проецируемого образца до границы известного класса в пространстве ГК, а вторая до его центра. Эти две величины для каждого неизвестного образца сравниваются с критическими значениями, рассчитанными для образцов каждого отдельного класса. Если оба значения для неизвестного образца меньше критических, то считается, что этот образец принадлежит к соответствующему классу.

Один из примеров применения SIMCA к данным РФА приведен в работе[83]. Авторы изучили 77 образцов здоровой ткани молочной железы и опухолевой ткани, используя РФА и энергетическую рентгеновскую дифракцию. Модели МГК были построены как для нормальных образцов, так и для образцов с патологией. В дальнейшем эти модели использовались для классификации SIMCA. Проверка модели осуществлялась независимым тестовым набором. Авторы установили, что ни РФА, ни рентгеновская дифракция в отдельности не позволили надежно

классифицировать нормальные и раковые ткани, в то время как объединение данных двух методов позволило значительно улучшить результаты классификации. Другие работы, в которых применялся метод SIMCA[70,84,87] посвящены классификации строительных материалов и растений.

Важное преимущество SIMCA по сравнению со многими другими методами классификации связано с тем, что метод позволяет осуществлять многоклассовую классификацию простым способом путем проецирования неизвестных образцов на различные модели МГК, построенные для известных классов. SIMCA может также использоваться в качестве одноклассового классификатора, отделяющего выборки с определенными признаками от выборок, с другими признаками. Это свойство важно, например, при решении задач аутентификации, когда целевые «подлинные» образцы имеют определенные свойства, отличные от свойств других образцов. Следует отметить, что, так как SIMCA основан на МГК, то число ГК соответствующих моделей является одним из важнейших параметров и результаты классификации во многом зависят от его правильного выбора. Очевидно, что когда различные классы существенно перекрываются в модели МГК, SIMCA не сможет корректно решить задачу классификации.

Другим методом классификации, широко применяющимся в рентгенофлуоресцентной спектроскопии, является иерархический кластерный анализ (или просто кластерный анализ, КА). Целью кластерного анализа является разделение анализируемых образцов на отдельные группы (кластеры) в соответствии со сходством или различием их свойств, описываемых некоторыми переменными (содержанием определенных элементов, РФА спектров и т. д.). Процедура группировки основана на расчете расстояний (или других мерах подобия) между выборками в пространстве переменных, характеризующих образцы (Эвклидово расстояние, расстояние Манхэттена или Махаланобиса и т.д.). Кластеризация выполняется иерархически, то есть каждый новый кластер является составляющей кластера более высокого порядка[88]. Объединение кластеров между собой может осуществляться различными способами, например при кластеризации с одной связью объединение происходит на основании расстояния

двух ближайших элементов в соседних кластерах; при кластеризации Уорда объединение происходит таким образом, что бы рост дисперсии при таком объединении был минимальным; в центроидной кластеризации слияние происходит на основе расстояния между двумя центроидами соседних кластеров. В результате иерархического кластерного анализа образуется так называемая дендограмма, которая отображает последовательность объединения множества малых кластеров в один большой. Выбор конкретного расстояния, при котором происходит объединение различных групп образцов, позволяет выделить отдельные классы или разделить эти классы на подклассы для более детального изучения структуры данных.

Иерархический кластерный анализ обеспечивает простую и удобную визуализацию группировки образцов в многомерном пространстве, образованным из исходных переменных, характеризующих эти образцы. Кроме того, при наличии образцов сравнения (градуировочных образцов) КА позволяет проводить классификацию неизвестных образцов. Однако при значительном числе образцов визуальное представление дендограммы становится громоздким и приводит к сложностям при интерпретации результатов.

Наглядный пример применения КА для обработки данных РФА описан в[89]. В этой работе РФА использовался для подтверждения происхождения древних осколков амфор. С помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра определяли содержание шести элементов (Ti, Mn, Fe, Cr, Rb, Zr) в исследуемых образцах и образцах сравнения, взятых из различных регионов Греции (Коринфа, Корфу и Сибариса). Содержание этих элементов были использованы для КА. С помощью полученной дендограммы (рис. 1.8.) авторы смогли разделить группы образцов, происходящих из различных регионов и классифицировать (установить принадлежность к определенному классу) исследуемые образцы.

Из полученной дендограммы видно, что образцы керамик Коринфа и Сибариса образуют хорошо разделенные кластеры, за исключением образца CORINTO2. При дальнейшем увеличении расстояния связывания (Linkage Distance –

основного критерия отнесения образца к тому или ионному кластеру) этот образец связывается с сибарийским кластером, однако химический анализ этой пробы указывает на явное коринфское происхождение образца, что свидетельствует о возможных ошибках модели. Эталонные образцы Корфу разделяются на два кластера (Corfu I и Corfu II), за исключением образца CORFU9, который попадает в кластер коринфийских образцов. Авторы отмечают, что этот образец существенно отличался по химическому составу от остальных образцов региона Корфу.

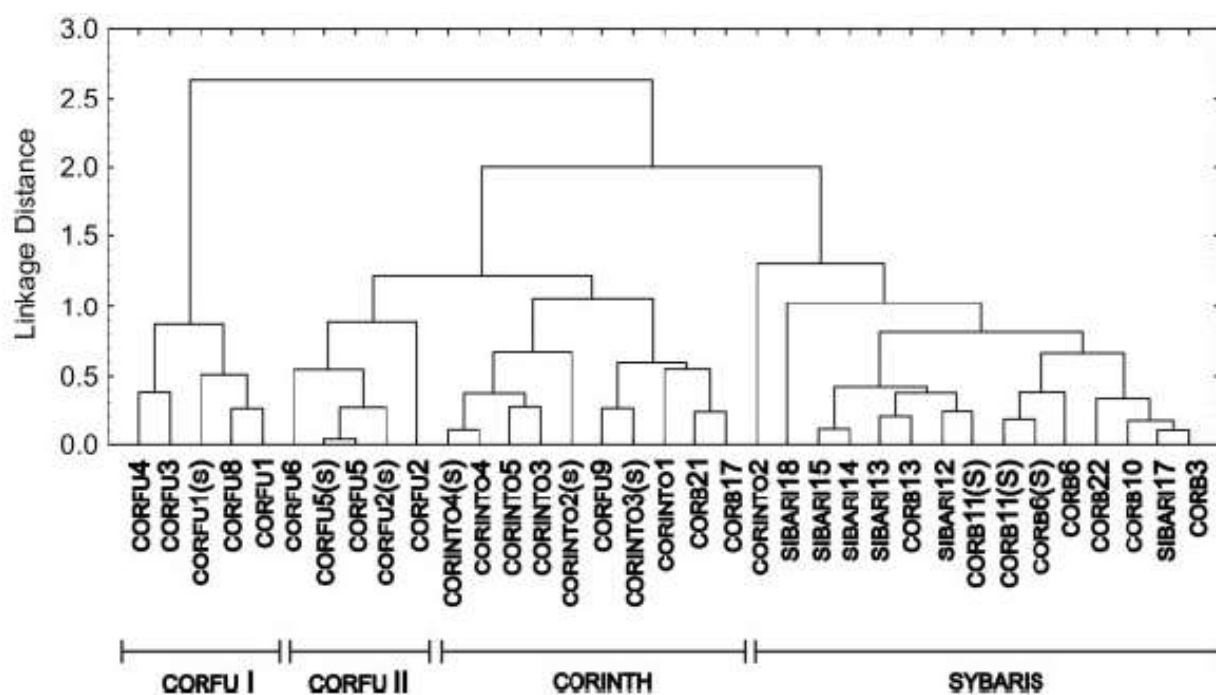


Рисунок 1.8. Дендограмма для 35 образцов из 4 регионов, построенная по результатам рентгенофлуоресцентного анализа[89]

В исследовании[90] кластерный анализ использовался для выявления основных источников загрязнения в атмосферных аэрозолях двух фракций различного размера на основе РФА и PIXE (протон-индуцированного рентгеновского излучения). PIXE использовался для определения содержания легких элементов (от Al до Fe), а содержание тяжелых элементов определяли РФА. Было обнаружено, что K, Ti, Fe, Ca и Si образуют отдельный кластер в мелкой фракции, и этот кластер был отнесен к почве. Аналогичным образом Cr, Ni, V и S образуют другой кластер, который авторы связали с мазутом. Из наблюдаемой

связи элементов в аэрозольных частицах были выявлены три основных источника загрязнения для двух исследуемых фракций: почва, топливо и транспорт

В работе[91] методом РФА были проанализированы образцы керамики из Восточной Европы (7–6 тысячелетие до н.э.). На основании результатов РФА кластерный анализ позволил четко сгруппировать образцы в соответствии с источниками глины из которых была изготовлена керамика и методами ее изготовления. В Таблице 1.1. приведены аналогичные примеры применения кластерного анализа к данным РФА. КА часто используется совместно с МГК в качестве дополнительного метода.

В отличие от МГК и КА, предназначенных для визуализации и кластеризации данных, основной целью метода ПЛС (проецирование на латентные структуры)-регрессии в РФА является количественный элементный анализ. В этом виде анализа находится связь между аналитическим сигналом (интенсивность или площадь спектральной линии) и концентрацией определяемого элемента. В самом простом случае такая связь определяется линейным уравнением  $y = bx + a$ , где  $y$  - концентрация,  $x$  - аналитический сигнал,  $b$  и  $a$  – регрессионные коэффициенты, рассчитываемые, как правило, методом наименьших квадратов на основе градуировочных образцов. При анализе сложных объектов, состоящих из большого числа элементов, это уравнение расширяют введением дополнительных членов для учета сложных матричных эффектов.

В ПЛС для определения концентрации целевого элемента используется несколько аналитических сигналов РФА: весь спектр, отдельные спектральные области; набор интенсивностей или площадей под спектральными линиями. Для этого РФА данные представляют в матричной форме (рис.1.5.). Концентрации определяемых элементов в градуировочных образцах содержатся в отдельной матрице  $Y$  (векторе  $Y$  при определении содержания одного целевого элемента) размером  $I \times M$ , где  $I$  – число градуировочных образцов,  $M$  – количество определяемых элементов. Связь между концентрациями  $Y$  и набором аналитических сигналов  $X$  записывается в матричной форме:  $Y = BX$ . Основная задача ПЛС заключается в нахождении регрессионных коэффициентов  $B$ ,

связывающих аналитические сигналы (переменные) с концентрациями. Процедура расчета В основана на одновременном разложении **X** и **Y** в пространство скрытых переменных (latent variable, LV), которое аналогично разложению данных в МГК моделировании[92]. Регрессионные коэффициенты В используются в дальнейшем для определения концентраций в неизвестных образцах. В зависит от количества скрытых переменных, используемых при разложении матриц. Оптимальное количество LV обычно выбирается во время процедуры проверки (валидации) ПЛС-модели. Во время такой проверки рассчитывается основной критерий качества модели – среднеквадратичная ошибка прогнозирования (СКОП, root mean square error prediction, СКОП). Для расчета этой величины требуется отдельный набор проверочных образцов с известными концентрациями. Эти образцы не участвуют в расчете В, и используются для определения числа LV и оценки точности модели (погрешности в определении концентраций аналитов). RMSEP (СКОП) рассчитывается в соответствии со следующим выражением:

$$\text{RMSEP (СКОП)} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_{\text{real}}^i - y_{\text{pred}}^i)^2 / n},$$

где  $y_{\text{real}}^i$  – известная концентрация определяемого элемента в проверочном образце  $i$ ,  $y_{\text{pred}}^i$  – концентрация в этом же образце, рассчитанная с помощью ПЛС модели (с использованием конкретных значений регрессионных коэффициентов В),  $n$  – число проверочных образцов.

Одна из первых работ по применению хемометрических подходов для обработки РФА данных была посвящена количественному определению Cr, Ni, Mn, Mo, Ti и Si в никелевых сплавах[55]. В этой работе метод ПЛС использовался для построения градуировочной модели для определения концентраций этих элементов, учитывающей матричные эффекты. Авторы показали, что для всех анализируемых элементов относительная погрешность определения их концентраций с помощью ПЛС модели существенно меньше, чем погрешности полученные с помощью традиционной модели, основанной на применении эмпирических коэффициентов для учета матричных эффектов.

Важным преимуществом ПЛС является возможность построения градуировочных моделей для определения нетрадиционных для РФА параметров образцов. Наглядный пример определения таких параметров приведен в работе [93], где с помощью РФА определялись качественные параметры сахарного тростника, такие как процентное содержание сахарозы и клетчатки. Определение этих параметров было достигнуто благодаря использованию в ПЛС модели спектральной области рассеянного излучения, содержащую информацию о легких элементах в образцах. Другим примером является определение степени окисления хрома, важной задачи экологической химии, так как различные формы хрома обладают различной токсичностью. Оригинальная процедура количественного определения наиболее токсичной формы Cr (VI) в твердых образцах с использованием ПЛС и РФА с волновой дисперсией была предложена в [94]. Несмотря на то, что точность ПЛС модели была сопоставима с точностью предложенной ранее процедурой, основанной на традиционном методе наименьших квадратов, авторы считают, что в отличие от традиционного подхода ПЛС позволяет легко автоматизировать анализ.

Помимо решения задач количественного анализа ПЛС применяют для построения классификационных моделей. Такой метод классификации принято называть ПЛС-ДА (дискриминантный анализ на основе проецирования на латентные структуры). В этом методе вектор  $Y$  содержит закодированную информацию о принадлежности образцов к определенному классу (например, «0» если образец принадлежит первому классу и «1» если ко второму). Решение о принадлежности неизвестного образца тому или иному классу принимается на основании предсказанного значения  $Y$  для этого образца (если это значение близко к нулю, то образец принадлежит первому классу, в противном случае ко второму).

В работе [95] ПЛС-ДА был применен для различения с помощью РФА образцов лаков для ногтей, содержащих толуолсульфонамидформальдегид – токсичное для организма вещество. Классификация была основана на сигнале от серы. Другие примеры применения ПЛС-ДА для обработки РФА данных приведены

в таблице 1.1 Важно помнить, что ПЛС-ДА не является одноклассовым классификатором (в отличие, например, от SIMCA) и для его корректного использования требуется репрезентативная выборка из всех моделируемых классов.

ПЛС моделирование обладает преимуществом перед другими методами многомерной регрессии (например, множественной линейной регрессии) в случае существенного перекрытия спектральных линий. Если пики хорошо разрешены ПЛС, как правило, существенно не улучшает качество градуировочной модели по сравнению с традиционными методами обработки РФА данной (полиномиальная или множественная регрессия). Матричные эффекты, связанные с поглощением или рассеянием излучения в образце, методом ПЛС могут быть компенсированы только частично, так эти эффекты, как правило, носят нелинейный характер, в то время как для успешного применения ПЛС требуется линейная зависимость между содержанием аналита и аналитическими сигналами.

Построение надежной ПЛС модели требует значительного количества градуировочных и проверочных образцов с известными определяемыми параметрами. При анализе сложных объектов это может представлять определенную проблему, так как стандартные образцы могут быть дорогостоящими и труднодоступными. Следует отметить, что ПЛС - это параметрический метод, и хотя он имеет только один оптимизируемый параметр (число LV), его неправильный выбор может привести к недоопределению (не вся дисперсия данных, связанная с аналитической задачей учитывается в модели) или переопределению (в модели учитывается дисперсия данных, не связанная с аналитической задачей) модели. Так же как и в МГК, в некоторых случаях следует проводить тщательный выбор переменных для минимизации дисперсии данных, не связанной с аналитической задачей.

Другие хемометрические методы, используемые в РФА для количественного анализа это: множественная линейная регрессия (МЛР) и регрессия на главных компонентах (РГК). В этих методах концентрация определяемого элемента связана с аналитическими сигналами с помощью линейного уравнения. Членами этого



уравнения в случае МЛР являются интенсивности или площади рентгеноспектральных линий или, в случае РГК, счета главных компонент. Эти методы не нашли широкого применения в РФА вследствие их худшей, по сравнению с ПЛС, прогнозируемой эффективности[94]. Тем не менее, в работе[96] теоретически показано, что ПЛС и РГК в анализе сложных смесей обладают близкой прогнозирующей эффективностью.

*Таблица 1.1. Хемометрические методы применяемые в РФА анализе.*

Область	Хемометрический метод	Ссылка на работу
Сельское хозяйство	МГК	[72,87,97]
	ПЛС	[72,93,98,99]
	ЛДА	[100]
	ПЛС-ДА	[87]
	SIMSA	[87]
Археология	МГК	[58,59,68–71,91,101–105,60,106,61–67]
	НСА	[58,61,105–108,62,63,65,66,68,89,91,102]
	ПЛС	[109]
	ФА	[107,108]
	ЛДА	[70]
	SIMSA	[70]
Искусство	МГК	[110,111,120,112–119]
	НСА	[113,115,120]
	ПЛС-ДА	[114,121]
	MCR-ALS	[122,123]
Косметическая промышленность	МГК	[95,124]
	НСА	[124]
	ПЛС-ДА	[95]
Экология	МГК	[90,125–129]
	НСА	[90,126,127]
	ПЛС	[130]
	ФА	[131]
	PMF	[132]
Криминалистика	МГК	[74–80,133,134]

	НСА	[75–77,79]
	ЛДА	[75,133]
Геохимия	МГК	[93,135,144–149,136–143]
	НСА	[53,140,141,146–148,150]
	ПЛС	[94,135,154–156,136–138,149–153]
	ФА	[53,54,140,157–159]
	РМФ	[141,159]
	ЛДА	[54,140,157]
	ANN	[135,136,151]
	РСР	[94,155]
	МСР	[160]
Материаловедени е	МГК	[161–167]
	НСА	[168–170]
	ПЛС	[55,135,164,171–177]
	РСР	[175]
	MLR	[171]
	ANN	[178]
Медицина	МГК	[81–85]
	НСА	[82]
	ПЛС	[83]
	ФА	[179]
	ПЛС-ДА	[85]
	SIMSA	[83,84]
Фармацевтика	МГК	[73]
	НСА	[73]

Группа методов, объединенных общим названием - факторный анализ (ФА), применяется для описания переменных в данных РФА путем выделения определенных факторов [180]. Эти факторы, также как и главные компоненты в МГК, комбинируют исходные переменные, но в отличие от ГК не связаны с максимальной дисперсией в данных, а представляют собой общую дисперсию, разделенную переменными. Эта особенность ФА позволяют интерпретировать факторы не только с математической (как, например ГК), но и также с физико-химической точки зрения. Как правило, ФА применяется в том случае, когда факторы могут быть описаны какой-либо физической или физико-химической моделью. Типичный пример применения ФА для анализа РФА данных описан в

[158]. В этом исследовании авторы анализировали отложения реки Гедиз (Турция) в которых определяли с помощью энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии содержание 15 элементов. ФА позволил выделить основные факторы, влияющие на химический состав отложений. Эти факторы были связаны с сельскохозяйственными, промышленными и геологическими причинами путем изучения влияния отдельных химических элементов на каждый фактор.

Среди методов ФА, применяющихся для обработки РФА данных, по числу представленных в литературе работ, особое место занимает неотрицательная матричная факторизация (НМФ)[181]. Главная особенность НМФ заключается в том, что разложение матрицы исходных данных  $X$  на произведение матриц  $W$  (факторов) и  $H$  (нагрузок) осуществляется таким образом, чтобы в этих матрицах присутствовали только неотрицательные элементы. Такое ограничение справедливо для решения большинства реальных задач, в которых используются неотрицательные по своей природе значения (концентрации, интенсивности и т. д.). В литературе описано множество примеров применения НМФ для решения задач экологической химии с использованием РФА. Например, НМФ применялся в работе[132] для выявления возможных источников загрязнения воздуха в Кордове (Аргентина). Для этой цели авторы анализировали аэрозольные частицы двух различных фракций методом РФА с использованием синхротронного излучения. Авторы установили, что основные факторы для мелкой фракции связаны с дорожной и строительной пылью. Для более крупных частиц наиболее вероятные источники загрязнения выявлены не были. Другие примеры применения факторного анализа приведены в таблице 1.1.

Линейный дискриминантный анализ (ЛДА) - это метод классификации, основанный на вычислении линейного уравнения или плоскости (в общем случае гиперплоскости) разделяющей отдельные классы в пространстве исходных данных [182]. Основное ограничение ЛДА заключается в том, что при нелинейных границах между классами их разделение становится неэффективным (появляется большое число неверно классифицированных образцов). В таких случаях вместо ЛДА может быть применен квадратичный дискриминантный анализ (КДА) в котором для

разделения между классами используются нелинейные функции. ЛДА является удобным инструментом для классификации образцов и использовался в некоторых исследованиях с РФА (Таблица 1.1.). В качестве примера можно рассмотреть работу[100], в которой части (листья, цветы, плоды) 19-и различных растений были отделены друг от друга на основе элементного содержания определенного с помощью РФА. Следует отметить, что для успешного применения ЛДА количество переменных (аналитических сигналов) в данных должно быть меньше, числа образцов. Это накладывает определенные ограничения при решении задач, в которых используется большое число переменных - например, в случаях, когда для решения задачи требуется большое число элементов, или когда в качестве переменных используются не определенные из спектров содержания элементов, а целые спектры или отдельные спектральные области. Одним из способов снятия такого ограничения является применения МГК для исходных данных с последующим построением ЛДА модели с использованием полученных счетов. Этот подход был применен в работе[133] для идентификации поддельного виски методом РФА. Для решения задачи авторы с помощью РФА определили содержание основных элементов в различных образцах спиртного напитка (поддельного и неподдельного), разложили полученную из этих концентраций матрицу данных методом МГК и построили классификационную модель ЛДА с использованием полученных в ходе МГК разложения матрицы счетов. Такой подход позволил авторам надежно подтвердить подлинность напитка.

Одним из современных хемометрических методов является “Искусственная нейронная сеть” (ИНС) – метод, представляющий собой упрощенную математическую модель процессов обучения, запоминания и распознавания, происходящих в нервной системе млекопитающих [183]. ИНС обычно состоит из входных, скрытых и выходных слоев нейронов. Нейрон - это структурный элемент сети, в котором содержится определенный числовой параметр, связанный с функционированием сети. Нейроны в каждом слое связаны со всеми нейронами предыдущего (кроме входного) и следующего (кроме выходного) слоя. Это позволяет (в отличие, например, от ПЛС или МЛР) эффективно моделировать

сложные нелинейные зависимости между набором переменных и определяемой величиной. ИНС в РФА нашли применение для построения регрессионных моделей. Так в работе [151] авторы предложили подход для экспрессного определения показателей качества почвы на основе флуоресцентного и рассеянного излучения, зарегистрированного на энергодисперсионном РФА спектрометре. Полученные РФА данные были обработаны методами ПЛС и ИНС. С помощью последнего метода авторы получили более точные результаты количественного определения Mg, Cu и Fe. Другие примеры применения ИНС в обработке РФА данных можно найти в [135,136,178].

Несмотря на существенные преимущества ИНС для работы с нелинейными данными, этот метод нашел значительно меньшее распространение в РФА чем ПЛС. Это связано со сложным процессом обучения сети и значительным количеством образцов, необходимых для построения корректной модели. Из-за большого числа настраиваемых параметров правильная реализация ИНС требует определенных априорных знаний об объекте исследования и связи искомых параметров с данными, получаемыми в ходе измерений. Кроме того, модели ИНС трудно интерпретируемы (в отличие от, например, моделей ПЛС, где нагрузки и регрессионные коэффициенты дают информацию о значимости различных переменных).

Многомерное разрешение кривых (Multivariate Curve Resolution, MCR) – группа хемометрических методов, предназначенных для разделения сложных спектральных данных, содержащих информацию от нескольких компонент. Эти методы позволяют визуализировать спектры “чистых” (отдельных) компонент и их весовые (концентрационные) профили. В спектроскопии реализация MCR, как правило, основана на методе главных компонент с использованием алгоритма MCR-ALS (многомерное разрешение кривых с чередующимися наименьшими квадратами)[160]. Интересное применение этого подхода для обработки данных РФА приведено в работе[184]. Авторы решали задачу элементного картирования (распределения элементов в образце) гранитного образца с использованием энергодисперсионного РФА. Относительно небольшая площадь сканирования

приводила к ухудшению качества спектров (уменьшению соотношения сигнал/шум), что препятствовало прямому картированию. С помощью MCR-ALS со специальными ограничениями, основанными на математически корректных решениях, авторам удалось получить распределение, как элементов, так и отдельных минералов в граните. Два других примера применения MCR-ALS для элементного картирования с использованием рентгенофлуоресцентной спектроскопии описаны в [122,123]. В этих работах на основе элементного состава изучались виды красок и их распределение в картинах Джексона Поллока и Пита Мондриана.

Довольно часто информации от одного аналитического метода недостаточно для надежной обработки данных в рамках исследуемой задачи. В этом случае может быть оправдано использование дополнительных методов. Данные, полученные из всех используемых методов, могут быть обработаны в рамках одной математической модели. Такой подход известен под термином "Data fusion" или сочетание данных. Есть несколько примеров сочетания данных в контексте РФА исследований. Так, например, спектры, полученные с помощью Рамановской спектроскопии и РФА совместно использовались для ПЛС-ДА моделирования с целью классификации охристых красителей [121]. Показано, что сочетание этих двух методов позволило повысить надежность классификации по сравнению с моделями, построенными на основе отдельных спектров, полученных этими методами.

В работе [98] применяли четыре спектральных метода (Инфракрасная спектроскопия в ближней области - БИК, Рамановская спектроскопия, 2D-флуоресценция и РФА) для анализа 15 образцов соевого гидролизата. Цель работы заключалась в определении параметров качества сырья. Хотя БИК и Рамановская спектроскопия обеспечивали приемлемую точность прогнозирования параметров качества, дополнительное использование данных РФА и флуоресценции позволило улучшить ПЛС модели.

Традиционно развитие хемометрики связано с ее применением к аналитическим сигналам плохого качества (низкое отношение сигнал / шум,

низкое разрешение и т.д.), полученных при анализе на недорогих приборах (например, в оптической спектроскопии при использовании мобильных устройств вместо дорогих лабораторных спектрометров[185]). В случае РФА к таким простым приборам условно можно отнести спектрометры с энергетической дисперсией. Действительно, с одной стороны они имеют гораздо более низкое разрешение по сравнению с приборами в которых используется волновая дисперсия; а с другой стороны более низкую точность анализа за счет регистрации всего спектра целиком, включая высокоинтенсивные линии макрокомпонентов, низкоинтенсивные линии примесных элементов, а также рассеянное излучение рентгеновской трубки (или другого источника излучения). Это приводит к снижению аналитической точности энергетической дисперсии по сравнению с волновой, где интенсивность для каждой конкретной энергии регистрируется отдельно. Для портативных РФА спектрометров хемометрическая обработка скорее всего не позволит приблизиться к возможностям лабораторных энергодисперсионных спектрометров (в отличие от оптической спектроскопии, где хемометрика компенсирует более низкое качество сигналов во внелабораторных спектрометрах). Это обусловлено тем, что основные различия между портативными и лабораторными спектрометрами в первую очередь связаны с источником излучения, а не с детектирующими системами, которые дают близкое спектральное разрешение и чувствительность. Таким образом нет существенных различий в обработке данных полученных на портативных и лабораторных РФА спектрометрах. Таким образом следует ожидать, что применение хемометрических методов для обработки РФА данных полученных с помощью энергодисперсионных спектрометров, как лабораторных, так и портативных, позволит улучшить их аналитические характеристики - уменьшить погрешность анализа и снизить нижнюю границу определяемых концентраций аналитов в сложных многокомпонентных образцах, где присутствует сильная интерференция аналитических линий. Исследование возможностей применения методов обработки многомерных данных при определении следовых количеств

многокомпонентных смесей с помощью РФА является одной из задач данной работы.

## **1.2. Особенность градуировочных образцов для анализа многокомпонентных смесей**

При построении регрессионных моделей для определения содержания аналитов в многокомпонентных смесях с использованием спектральных данных, в которых присутствует значительное влияние друг на друга сигналов от различных компонентов, важной задачей является выбор концентраций градуировочных и проверочных образцов (дизайн многокомпонентных смесей). Дизайн должен удовлетворять следующим требованиям. Во-первых, концентрации аналита в градуировочных и проверочных смесях должны равномерно покрывать весь концентрационный диапазон, в пределах которого будут определяться содержания аналита. Во-вторых, градуировочные и проверочные образцы, помимо аналита, должны содержать присутствующие в анализируемых образцах компоненты, сигналы которых влияют на сигналы аналита (мешающие компоненты). Это условие необходимо для учета взаимного влияния различных компонентов пробы. При этом концентрации мешающих компонентов в градуировочных и анализируемых образцах должны быть близки. С учетом этих требований наилучшим является полнофакторный дизайн - набор градуировочных и проверочных образцов, в которых аналиты и мешающие компоненты содержатся во всех, возможных для анализируемых образцов, соотношениях, а шаг по концентрациям у соседних образцов относительно невелик. Существенным ограничением такого дизайна является необходимость использования большого числа градуировочных и проверочных смесей. Причем с ростом числа компонентов количество требуемых смесей растет по степенной зависимости. Например, дизайн градуировочных смесей для двух компонент по пяти уровням концентраций (концентрационные диапазоны компонент разбиты на пять частей) будет включать  $5^2 = 25$ , для трех компонент  $5^3 = 125$ , а для 7-и компонент уже  $5^7 = 78125$  различных градуировочных смесей. При анализе реальных объектов приготовление такого большого количества образцов



затруднено, и предпочтение отдается дизайнам, требующим существенно меньшее число градуировочных и проверочных смесей, но, тем не менее, обеспечивающим заданную точность анализа.

Пример градуировочного дизайна для двух компонент приведены в [186], схожий дизайн был использован в работе [187]. Виды дизайнов для большего числа компонент приведены в [188]. Например центральный композиционный план [189] позволяет построить градуировочный набор для трех-четырех компонент, однако этот дизайн предназначен скорее для оптимизации эксперимента, чем для построения градуировочных смесей. Во всех вышеперечисленных дизайнах используются фиксированные уровни концентраций, которые могут принимать только определенные значения, что не позволяет в полной мере учесть влияние различных факторов друг на друга при малом числе уровней (незначительном числе образцов). Единственной возможностью улучшения дизайна в этом случае является увеличение числа уровней, что увеличивает число образцов также как и в полнофакторном дизайне. Это ограничение было успешно обойдено в исследовании [190], где была использована концепция циклического генератора, которая позволила заменить изучение всех возможных комбинаций факторов на их ортогональное представление. Подход циклического генератора позволяет успешно создавать градуировочные дизайны с числом образцов равным квадрату уровней. Максимальное число факторов (компонентов) определяется как  $N-1$ , где  $N$  – число образцов, используемых в дизайне (например, для 5-уровневого дизайна требуется 25 образцов и максимально возможное число учитываемых факторов равно 24). Таким образом, предложенный автором подход позволяет вместо использования огромного количества смесей создавать очень компактные дизайны, требующие малого числа измерений. Однако в этом дизайне количество градуировочных образцов строго фиксировано - это обеспечивает ортогональность компонентов. В том случае, если число образцов ограничено из-за их высокой стоимости, сложностей в приготовлении смесей или высоких трудозатрат более удобными для практического применения являются дизайны с произвольно регулируемым количеством смесей. В настоящей работе предлагается решение

этой проблемы - подход для проектирования оптимального дизайна многокомпонентных градуировочных смесей, в котором не используются фиксированные «уровни» концентрации компонентов.

Другой проблемой градуировочных образцов, используемых для построения регрессионных моделей, предназначенных для определения аналитов в сложных многокомпонентных образцах, является то, что число таких градуировочных образцов должно быть достаточно велико. Уменьшение числа градуировочных образцов приводит к снижению точности моделей и их эффективности при определении величины искомого параметра в анализируемых образцах. Кроме того, построение моделей с малым числом образцов может приводить к смещению оценки ее прогностической ошибки [191].

При анализе реальных объектов не всегда существует возможность получения большого числа градуировочных образцов для надежного построения ПЛС или МЛР моделей. В зависимости от аналитической задачи такое ограничение может быть связано с дороговизной образцов и реактивов для их приготовления, сложной и долгой пробоподготовкой или уникальностью образцов. Таким образом разработка новых способов построения многомерных моделей для определения искомых параметров при существенном ограниченном числе градуировочных образцов представляется актуальной задачей.

Несмотря на то, что традиционно MCR-ALS, упомянутый выше, используется для разделения сложных спектральных профилей на отдельные компоненты, в работах [192,193] проиллюстрированы его возможности для построения многомерных градуировочных моделей. Для этой цели было использовано так называемое ограничение корреляции (CC-MCR), основная идея которого состоит в том, что MCR модель оптимизируется с учетом концентрационного профиля определяемого компонента в градуировочном наборе. Данный подход позволяет получать количественную и качественную информацию об определяемом компоненте (его концентрацию и чистый спектр), а также оценить наличие спектральных помех. Строго говоря, MCR не является множественной регрессионной моделью, предназначенной для связи величины определяемого

параметра с исходными данными, однако применение корреляционных ограничений в MCR позволяют использовать этот метод для количественного анализа многокомпонентных смесей[192]. В СС-MCR расчет неизвестных содержаний в неизвестных образцах осуществляется путем MCR разложения, при котором в процессе оптимизации фиксируются значения содержаний в градуировочных образцах. Локальная градуировочная модель строится между концентрацией, рассчитанной методом чередующихся наименьших квадратов (Alternating Least Squares, ALS), известными значениями определяемого параметра (концентрации аналита) в градуировочных образцах. Определенная таким образом модель впоследствии используется для расчета концентрации определяемого компонента смеси в неизвестных образцах путем повторения алгоритма ALS до тех пор, пока разложение не будет соответствовать заданному критерию сходимости. Таким образом, преодолевается проблема неоднозначности решений в MCR, и такая процедура приводит к уникальным значениям концентрации для определяемого компонента[193], что используется для количественного анализа многокомпонентных смесей.

Несмотря на то, что точность ПЛС и MCR с ограниченной корреляцией с точки зрения прогнозирования концентраций определяемых компонентов[194] как правило близка, последний метод обеспечивает лучшее описание целевого аналита при наличии спектральных помех [195,196], так как используемые в СС-MCR разрешенные спектральные профили обеспечивают более надежную оценку содержания отдельного компонента в смеси по сравнению с абстрактными регрессионными коэффициентами, получаемыми в ПЛС-регрессии. Эта же особенность СС-MCR (использование спектральных профилей отдельного компонента вместо регрессионных коэффициентов) позволит существенно повысить точность прогнозирования содержания определяемого компонента по сравнению с ПЛС-регрессией в условиях малого количества градуировочных образцов. Одна из задач работы заключается в исследовании возможности использования СС-MCR для определения содержания аналита в сложных многокомпонентных смесях при малом (от трех) числе градуировочных образцов.

### **1.3. Расширение возможностей РФА за счет применения хемометрических подходов**

Приведенный в разделе 1.2. обзор демонстрирует, что хемометрическая обработка рентгенофлуоресцентных данных позволяет не только решать проблемы, связанные с анализом спектров с перекрывающимися или зашумленными линиями, но также перспективна для расширения области применения рентгеноспектрального анализа. Основное преимущество такой обработки данных заключается в возможности определения сложных интегральных характеристик образцов, таких как их происхождение или подлинность. Важным достоинством хемометрической обработки данных является то, что в качестве исходных данных могут выступать как необработанные (сырые) спектры, так и полученная из этих спектров информация об элементном составе. Другим важным преимуществом хемометрического моделирования является возможность количественного определения параметров, определение которых с помощью традиционной обработки затруднено или невозможно (например, содержание сахара и клетчатки в сахарном тростнике, степень окисления отдельных элементов и т. д.). Благодаря этим преимуществам число исследований, использующих хемометрические подходы для обработки РФА данных, постоянно растет, и развитие этого подхода представляется актуальной задачей.

Концепция многомерной обработки данных также дает интересную возможность использования спектральных сигналов нефлуоресцентной природы (например, рассеяние рентгеновской трубки) для оценки характеристик образца. Это позволяет расширять возможности рентгенофлуоресцентного анализа для оценки интегральных параметров качества, что не является типичной задачей рентгеновской флуоресценции (например в работе [93] с помощью РФА были определены сахароза и клетчатка в сахарном тростнике).

Рентгенофлуоресцентный анализ традиционно используется для проведения элементного анализа, однако при решении многих задач материаловедения, геологии, аналитической химии и т.д., помимо знания элементного состава вещества необходимо иметь информацию о степени окисления элементов

входящих в состав объекта исследования. Эта информация важна, например, при создании новых катализаторов [197,198], элементов питания [199], ионных жидкостей [200], композитных материалов [201] и т.д.

Несмотря на то, что РФА не позволяет получать селективные аналитические сигналы от различных степеней окисления одного и того же элемента, этот метод может быть использован для решения этой задачи, так как изменение химического окружения или степени окисления приводит к энергетическому сдвигу флуоресцентных линий. Теоретическая и экспериментальная возможность применения сдвигов рентгенофлуоресцентных линий для определения степени окисления была продемонстрирована многими исследователями [202,203]. Однако широкое распространение в аналитической химии данный подход не нашел. Развитие метода сдерживалось неоднозначностью получаемых результатов и низким энергетическим разрешением рентгенофлуоресцентных спектрометров. Например, в работе [204] для определения степени окисления U по сдвигам рентгено-флуоресцентных линий использовался уникальный спектрометр, позволяющий проводить измерения энергий спектральных линий U с точностью до единиц мэВ. Благодаря такому разрешению авторам удалось разделить между собой различные химические формы урана. Другой пример использования РФА для определения степени окисления описан в работе [205]. Авторы определяли отношение  $FeO/Fe_2O_3$  в горных породах с использованием интенсивностей флуоресцентных линий  $K_{\beta 2,5}$  и  $K_{\beta 1,3}$ . Для решения этой задачи была построена линейная регрессионная модель, связывающая содержание формы FeO и отношение линий  $K_{\beta 2,5}$  и  $K_{\beta 1,3}$ . Относительное стандартное отклонение определения доли FeO варьировалось в диапазоне 0.05 – 0.16.

Современные серийные рентгенофлуоресцентные спектрометры с волновой дисперсией позволяют получать достаточное разрешение для наблюдения сдвигов рентгенофлуоресцентных линий в зависимости от степени окисления аналитов. В связи с этим поиск новых методов математической обработки экспериментальных рентгеноспектральных данных для получения надежных результатов о содержании различных форм определяемых элементов методом РФА является

актуальной задачей. Применение хемометрических подходов является одним из возможных путей решения этой задачи. Так в работе [206] продемонстрирована возможность прямого определения содержания Cr(VI) в почвах с применением ПЛС регрессии, где в качестве данных использовалась спектральная область, содержащая  $K_{\beta_{2,5}}$  линии. Использование флуоресцентных линий, возникающих при переходе электронов на энергетические уровни более близких к валентным уровням (например, линии  $L$  серии для переходных элементов четвертого периода) в сочетании с методами обработки многомерных данных позволит надежно определять химические формы анализируемых элементов и долю этих элементов, находящихся в различной степени окисления методом РФА. Задачей настоящего исследования является развитие методологии определения степени окисления методом РФА на принципах хемометрических подходов и демонстрация ее возможностей на примере анализа железосодержащих объектов.

#### **1.4. Универсальные градуировочные модели**

Проблема переноса данных между различными приборами хорошо известна в аналитическом приборостроении, особенно в спектральных методах анализа. Это проблема возникает каждый раз, когда появляется необходимость использовать градуировочную модель, построенную для одного аналитического инструмента со спектральными данными, полученными с помощью другого инструмента одного и того же типа. Такая процедура особенно актуальна при использовании многомерных градуировочных моделей, для построения которых обычно используется большое число градуировочных образцов, и при переходе на другой спектрометр градуировочные образцы необходимо измерять заново. Это связано с тем, что различные спектрометры, даже одной модели и одного производителя, не идентичны друг другу - они могут отличаться формой спектра, чувствительностью, условиями эксплуатации и т.д. По этой причине непосредственное применение градуировочной зависимости, полученной с использованием данных одного прибора, к данным другого прибора, приводит к

росту погрешностей в количественной оценке определяемых параметров (например, содержаний). К настоящему времени предложен ряд методов переноса градуировки с одного прибора на другой[207,208]. Процедура переноса градуировки может быть основана на коррекции параметров регрессионной модели (наклон и смещение), построенной для первого прибора или на преобразовании отклика второго прибора. Одним из методов преобразования откликов является одноволновая стандартизация[209,210]. В этом методе отклик второго прибора на каждой отдельной длине волны преобразуется в соответствующий отклик первого прибора. В результате этой операции спектральные данные второго прибора могут использоваться совместно с регрессионной моделью первого прибора. Этот подход позволяет корректировать линейные сдвиги и различия в чувствительности между инструментами одного типа, однако он не позволяет скомпенсировать различия в ширине пиков. Для устранения этой проблемы были разработаны так методы прямой стандартизации (direct standardization, DS) [211] и кусочной прямой стандартизации (piecewise direct standardization, PDS)[212]. В первом методе преобразование инструментального сигнала между двумя приборами осуществляется одновременно для всего диапазона длин волн с помощью матрицы преобразования. Эта матрица рассчитывается на основании измерений на обоих приборах небольшого числа образцов - переносного набора. В PDS отклик на определенной длине волны первого прибора связывается с откликами, попадающими в соответствующее окно длин волн на втором приборе. Кусочная прямая стандартизация в настоящее время является наиболее популярным и широко применяемым методом преобразования данных между различными приборами. В то же время проблему переноса градуировки можно рассматривать в более широком контексте - как перенос градуировки между двумя приборами, работающими на разных принципах. Эти аналитические инструменты могут иметь различную форму отклика и различное число переменных с различной чувствительностью и т.д. Несмотря на то, что кусочная прямая стандартизация превосходит прямую стандартизацию по точности переноса, последняя имеет

преимущество в возможности переноса данных между приборами, имеющими отклики, различающиеся длиной, формой пиков и расположением аналитических сигналов в спектрах. Таким образом, прямая стандартизация может быть использована для переноса данных между аналитическими инструментами, работа которых основана на различных физических принципах в рамках решаемой аналитической задачи. Основным условием для подобной конвертации данных является возможность определения аналита обоими инструментами, т.е. в откликах (спектрах) обоих приборов должны присутствовать надежные аналитические сигналы от целевого аналита. Одной из задач работы является исследование возможности переноса данных между инструментами, работа которых основана на различных физических принципах. Такой подход в перспективе позволит создавать универсальные градуировочные модели, предназначенные для определения аналитов в конкретных объектах широким кругом аналитических инструментов.

### **1.5. Проблемы количественного анализа в мессбауэровской спектроскопии.**

Практическое применение мессбауэровской спектроскопии в аналитических целях, как правило, ограничивается качественным анализом, т.е. решением задачи идентификации фаз или состояний резонансных атомов в различных неэквивалентных положениях (локально неоднородная система), входящих в состав анализируемого объекта. Основную трудность, с методической точки зрения, представляет задача определения содержания мессбауэровских атомов (или резонансных ядер этих атомов), находящихся в том или ином локальном окружении. Получение количественной информации в большинстве случаев ограничивается определением относительной доли резонансных атомов в том или ином локальном окружении. Эти доли рассчитываются, как правило, отношением площади под соответствующими компонентами спектра к общей площади спектра. При этом оговаривается, что доля этих атомов определена с точностью до фактора Лэмба-Мессбауэра  $f$ . Данный параметр зависит от колебательных свойств резонансных атомов в решетке и является масштабным множителем, влияющим



на величину аналитического сигнала в спектре. В работах [213,214] был предложен алгоритм проведения безэталоного количественного анализа, обеспечивающий получение данных об абсолютном содержании резонансных атомов, находящихся в различных неэквивалентных состояниях. Предложенный алгоритм предполагает решение интеграла пропускания и определение всех входящих в него параметров. Основная трудность при практическом применении предложенного подхода связана с необходимостью учета большого числа экспериментально определяемых параметров, что приводит к увеличению трудоемкости анализа и относительно невысокой точности определения содержания резонансных атомов. Решением этой проблемы может стать использование образцов сравнения (СО), в которых известно содержание резонансного атома. Наиболее предпочтительными СО являются образцы, в которых резонансный атом находится в том же химическом окружении, что и в анализируемом образце. Однако в реальных условиях получение таких образцов может быть затруднено или невозможно. Альтернативой мог бы стать способ количественного анализа, в котором используются легкодоступные стандартные образцы, которые могут существенно отличаться по составу от анализируемых.

Важным условием применения мессбауэровской спектроскопии для анализа реальных объектов является оптимизация условий проведения эксперимента. Так, например, увеличение светосилы эксперимента путем изменения апертуры или повышение концентрации резонансных атомов в образце приводит к искажению спектральных линий, что, в свою очередь, приводит к ошибкам в качественном (идентификация фаз или химических окружений резонансных атомов), увеличению погрешностей в количественном анализе (определение доли резонансных атомов находящихся в том или ином окружении). Основные причины искажения линий связаны с недостаточной коллимацией излучения (косинусный эффект) и эффектами насыщения. Первый фактор определяется геометрическими условиями проведения эксперимента, второй – содержанием мессбауэровского изотопа в поглотителе (толщиной поглотителя). Оптимизация этих факторов позволяет

получать мессбауэровский спектр за минимальное время без существенного искажения параметров спектральной линии.

В работах[215–217] приведены относительно простые аналитические выражения для оценки и расчета оптимальных значений толщины мессбауэровского поглотителя. При этом во всех случаях используются те или иные оценки и приближения значений интеграла пропускания – основного уравнения, описывающего форму спектральной линии. Это приводит к серьезному расхождению рассчитанных значений оптимальной толщины и экспериментально найденными значениями. Работа[218] посвящена аналитическому исследованию влияния геометрических параметров эксперимента на форму мессбауэровского эксперимента. Тем не менее, в этих работах отсутствуют методические рекомендации по выбору геометрических условий эксперимента. Обобщенный подход к выбору оптимальных параметров мессбауэровского абсорбционного эксперимента (геометрические условия, толщина поглотителя и шаг дискретизации скоростной шкалы) позволит получать максимальное качество спектра за минимальное время без существенных искажений спектральных линий. Одной из задач настоящей работы является создание методологии проведения количественного анализа с использованием легкодоступных образцов сравнения, которые могут отличаться по составу от анализируемых образцов. Предлагаемая методология должна включать в себя оптимизацию проведения эксперимента и алгоритм определения содержания резонансных атомов в анализируемом образце.

#### **1.6. Перспективы применения хемометрических подходов для обработки мессбауэровских спектров**

В мессбауэровской спектроскопии традиционная обработка спектров предполагает их разложение на отдельные мультиплеты (гипотезы), соответствующие отдельным неэквивалентным состояниям резонансного атома [8]. Как правило, такие мультиплеты представляют собой набор функций Лоренца связанных между собой параметрами сверхтонких взаимодействий.

Экспериментальный спектр представляется как суперпозиция таких мультиплетов, которые подгоняются к нему с использованием стандартных алгоритмов, таких как, например, алгоритм Левенберга-Марквардта. В результате подгонки мультиплетов к экспериментальному спектру определяются параметры линий и сверхтонких взаимодействий: амплитуда и ширина линии, изомерный сдвиг (IS), электрическое квадрупольное расщепление (QS) и сверхтонкое магнитное расщепление (H<sub>eff</sub>). Эти параметры в дальнейшем используются для интерпретации различных форм резонансных атомов в образце. Во многих реальных образцах химические состояния резонансного атома многочисленны, а мессбауэровские спектры таких образцов имеют вклады большого числа перекрывающихся между собой мультиплетов. Это может привести к существенным трудностям в обработке спектра, поскольку исследователю необходимо задать как число мультиплетов, отвечающих каждому отдельному вкладу, так и их начальные параметры. По этой причине для обработки таких спектров требуется привлечение дополнительных методов анализа и высокий экспериментальный уровень специалиста, занимающегося обработкой спектров. Кроме того недостоверная или неточная информация о числе мультиплетов и их начальных параметрах приводит к субъективности и ошибкам в результатах обработки. В этом отношении поиск автоматизированных инструментов обработки мессбауэровских спектров, позволяющих определять число компонент спектра и не требующих задания начальных параметров мультиплетов, является актуальной задачей.

Среди хемометрических подходов таким инструментом может быть упомянутый выше метод MCR-ALS. Этот метод широко применяется в аналитической химии при обработке различных данных от сложных многокомпонентных смесей исследуемых хроматографическими[219], электрохимическими[220] методами, методами гиперспектральной визуализации[221] и другими методами[222]. Основное условие применения MCR-ALS заключается в билинейности обрабатываемых данных. В мессбауэровской спектроскопии это условие, как правило, соблюдается, так как результирующий спектр представляет собой суперпозицию подспектров отдельных компонентов, а

доля каждого компонента в конечных спектрах определяется его концентрацией. В литературных источниках присутствует всего несколько примеров применения многомерного разрешения кривых для обработки мессбауэровских данных. В работах [223,224] этот метод был применен для обработки синхротронных мессбауэровских спектров, полученных при изучении химических процессов, протекающих на электроде  $\text{FeSb}_2$  батареи во время его заряда и разряда. Следует отметить, что исследуемая система была достаточно простой и спектры содержали только две компоненты, что представляется недостаточным для оценки возможностей метода. Одной из задач настоящей работы является выявление основных возможностей и ограничений MCR-ALS для обработки мессбауэровских спектров на модельных и реальных спектрах многокомпонентных образцов.

Одним из существенных ограничений мессбауэровской спектроскопии является длительное время накопления экспериментального спектра. В зависимости от природы исследуемого объекта, для достижения требуемого отношения сигнал/шум может потребоваться до нескольких недель регистрации спектра. Это связано с тем, что в качестве источников излучения используются радиоактивные изотопы с относительно слабыми активностями. Кроме того низкая концентрация резонансного изотопа и малое значение величины фактора Лэмба-Мессбауэра, определяющего вероятность резонансного поглощения излучения в исследуемом образце приводит к дополнительному увеличению времени накопления мессбауэровского спектра. Проблему низкого соотношения сигнал/шум можно решить с использованием методов фильтрации (сглаживания) данных.

Несмотря на то, что в настоящее время существует достаточно большое число методов фильтрации спектральных данных, их количество постоянно растет. Это связано с тем, что во всех этих методах так или иначе происходит искажение параметров линий при этом, как правило, при увеличении соотношения сигнал/шум эти искажения становятся более существенными. В зависимости от задач, решаемых с помощью обработки спектральных данных (например, получение качественной или количественной информации в химическом анализе

или определении свойств вещества с помощью спектральных методов исследования) к методу фильтрации предъявляются различные требования. В том случае, если для последующей обработки важна преимущественно интенсивность или площадь линии (например, в количественном химическом анализе), то при фильтрации искажение амплитуды и ширины линии должно быть сведено к минимуму, для решения задач качественного анализа помимо интенсивности и ширины важным параметром является положение линии. При обработке плохо разрешенных спектров, в которых наблюдается существенное перекрывание линий, выбирают такие фильтры, которые позволяют максимально точно воспроизвести форму линий. Для увеличения эффективности фильтрации с сохранением параметров линий иногда применяют последовательно несколько фильтров. Большинство из наиболее часто используемых методов фильтрации можно условно отнести к нескольким типам. Первый из них основан на усреднении в некой области спектра (окне). Такое усреднение позволяет существенно снизить величину шума и тем самым повысить соотношение сигнал/шум. При этом ширина окна является основным параметром фильтра, при увеличении которого происходит повышение соотношения сигнал/шум, однако при этом увеличивается и искажение спектральных линий. К этому типу фильтров можно отнести фильтр скользящего среднего, медианный фильтр[225], фильтр Савицкого-Голлея[226] и т.д. Другая группа методов основана на аппроксимации экспериментальных данных определенной теоретической функцией. К этому типу фильтров относятся сплайн-сглаживание и фильтр на основе дискретного метода наименьших квадратов со штрафными критериями[227]. Группа методов фильтрации основана на частотном представлении спектра. В таком представлении предполагается, что, гармоники, относящиеся к высоким частотам, отвечают за шум, низкие частоты описывают базовую линию, а средние полезный сигнал. Реализация этих методов заключается в переводе исходного спектра в частотное пространство, как правило, с помощью Фурье или вейвлет преобразования, обрезании низких и высоких частот (фильтр низких и высоких частот) и восстановлении исходного спектра с помощью обратного

преобразования. Полученный таким образом спектр содержит значительно меньшую долю шумов по сравнению с исходным спектром. На этом принципе основана Фурье-фильтрация[228] , вейвлет-фильтры[229], фильтр Винера[230] и т.д. Основным недостатком такого подхода является то, что реальные сигналы содержат в себе высокие частоты, фильтрация которых приводит к искажению формы линии. Таким образом, выбор оптимального фильтра и его параметров зачастую является сложной задачей.

Рассмотренные выше алгоритмы построения регрессионных моделей (например, МЛР или ПЛС) используются, как правило, для решения задач количественного анализа – установления связи между содержанием аналитом и набором аналитических сигналов. Особенностью метода ПЛС является то, что он основан на переводе данных в новую систему координат, каждая ось которой выбирается в направлении наибольшей дисперсии. Проекция на начальные оси будут отвечать данным с наибольшей дисперсией, а на последние с наименьшей дисперсией. Таким образом, математический аппарат этого метода предоставляет возможность анализа структуры дисперсии данных, что, в свою очередь, может быть использовано для улучшения качества аналитического сигнала – наибольшая дисперсия (различие в данных) будет отвечать сигналу, а наименьшая шумам, так как отклонение сигнала от базовой линии, как правило, больше, чем отклонение шумов. Одна из задач настоящего исследования заключается в разработке способа фильтрации (сглаживания) данных на основе ПЛС регрессии и его апробация на мессбауэровских и рентгеновских данных.

Приведенный обзор литературы показывает, что поиск новых подходов к улучшению аналитических характеристик мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии, а так же расширению их возможностей за счет применения современных методов обработки данных является актуальной задачей современной аналитической химии и аналитического приборостроения. Таким образом, можно сформулировать задачи, решаемые в настоящей работе:

- найти методические решения проблемы количественного анализа на принципах мессбауэровской спектроскопии;
- разработать методику серийной обработки мессбауэровских спектров на основе хемометрических подходов с целью извлечения качественной и количественной информации о локально-неоднородных окружениях резонансных атомов;
- разработать схемы выполнения количественного анализа в РФА, основанные на использовании методов обработки многомерных данных, позволяющие повысить чувствительность метода при определении следовых количеств аналитов. Разработанные схемы должны включать в себя дизайн многокомпонентных градуировочных смесей, позволяющий получать оптимальные регрессионные модели и реализовать способы построения моделей при минимальном числе градуировочных образцов;
- найти решение проблемы создания градуировок рентгено-флуоресцентных спектрометров, которые могли бы использовать данные, полученные на приборах с другими принципами регистрации аналитических сигналов;
- разработать новый метод фильтрации рентгенофлуоресцентных и мессбауэровских спектров, позволяющий эффективно уменьшать уровень шумов при минимальном искажении спектральных линий;
- разработать общую схему вещественного анализа методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с применением хемометрических подходов, иллюстрируемую методикой анализа конкретного объекта.

## Глава 2. Развитие количественного анализа в мессбауэровской спектроскопии.

В данной главе будет рассмотрена методология проведения количественного анализа методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии. Подход заключается в оптимизации проведения мессбауэровского эксперимента, построении градуировочной зависимости аналитического сигнала от концентрации резонансных атомов с помощью легкодоступных образцов сравнения, отличающихся по составу от анализируемых образцов. Будут приведены результаты практической апробации предлагаемого подхода и их сравнение как с результатами безэталонного количественного анализа, предложенного ранее[213,214], так и с традиционной методикой определения содержания железа, находящегося в различных степенях окисления.

### 2.1. Оптимизация условий проведения мессбауэровского эксперимента

Первым шагом при любом анализе с использованием инструментальных средств является оптимизация условий проведения эксперимента. Это позволяет получать наиболее достоверные данные об анализируемом объекте. В мессбауэровской спектроскопии такая оптимизация также позволяет существенно сократить время эксперимента без потери качества получаемой информации.

На рис. 2.1 приведена схема проведения абсорбционного мессбауэровского эксперимента. Основные геометрические параметры, влияющие на форму спектральных линий, это радиус активного пятна источника ( $R_s$ ), входного окна детектора ( $R_d$ ) и расстояние между источником и детектором ( $l$ ). Увеличение радиусов  $R_d$  и  $R_s$  и уменьшение  $l$  приводит к росту светосилы эксперимента, однако при этом увеличивается и расходимость пучка мессбауэровских квантов (угол  $\theta = 2\arctg \frac{R_d}{l}$ ), что приводит к искажению формы спектральной линии. Результаты исследований[217,218] показывают, что ухудшение коллимации приводит к искажению формы спектральных линий: смещению максимума резонансного поглощения в сторону больших скоростей, уширению линий и появлению их



асимметрии. При этом искажение тем больше, чем выше абсолютная скорость движения источника или поглотителя.

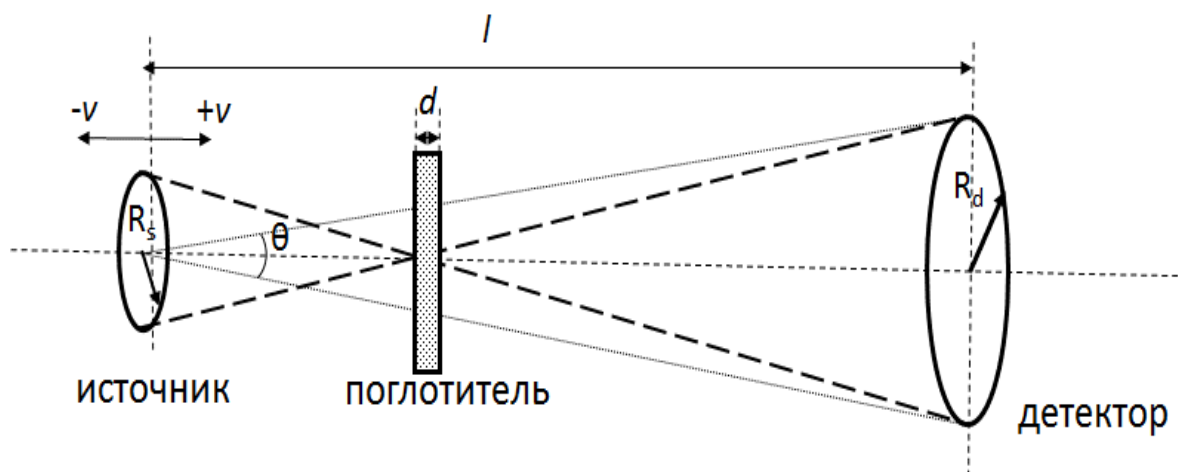


Рисунок 2.1. Схема проведения мессбауэровского эксперимента в геометрии на поглощение

Таким образом, выбор оптимальных геометрических условий проведения эксперимента, которые позволят получить спектр с минимальными спектральными искажениями и, при этом, с достаточно высокой светосилой, будет зависеть от природы исследуемого объекта: чем больше максимальная скорость наблюдения резонанса ( $v_0$ ), тем сильнее будет проявление косинусного эффекта, и тем выше требования к коллимации излучения.

В качестве основного требования к геометрическим условиям проведения эксперимента было выбрано следующее условие: отклонение положения линии должно составлять не более 10% от собственной ширины. На рис.2.2 показан ход зависимости максимально допустимого для выполнения данного условия угла расходимости  $\theta$  (критический угол) от положения линии в спектре для случая точечного источника ( $r_s = \frac{R_s}{l} = 0$ ) и для источников конечных размеров ( $r_s=0.3$  и  $r_s=0.6$ ).

Из рисунка видно, чем больше  $v_0$  тем более коллимированным должно быть излучение. При этом требования к коллимации несильно возрастают при переходе от точечного источника к источникам конечных размеров. Результаты наших расчетов показали, что для поглотителей из области приближения тонкого

поглотителя [231] и  $r_s < 0.6$  можно считать источник точечным и пользоваться следующим выражением для оценки критического угла:

$$\theta_{crit}(v_0) = 17v_0^{-0.6} \quad (2.1)$$

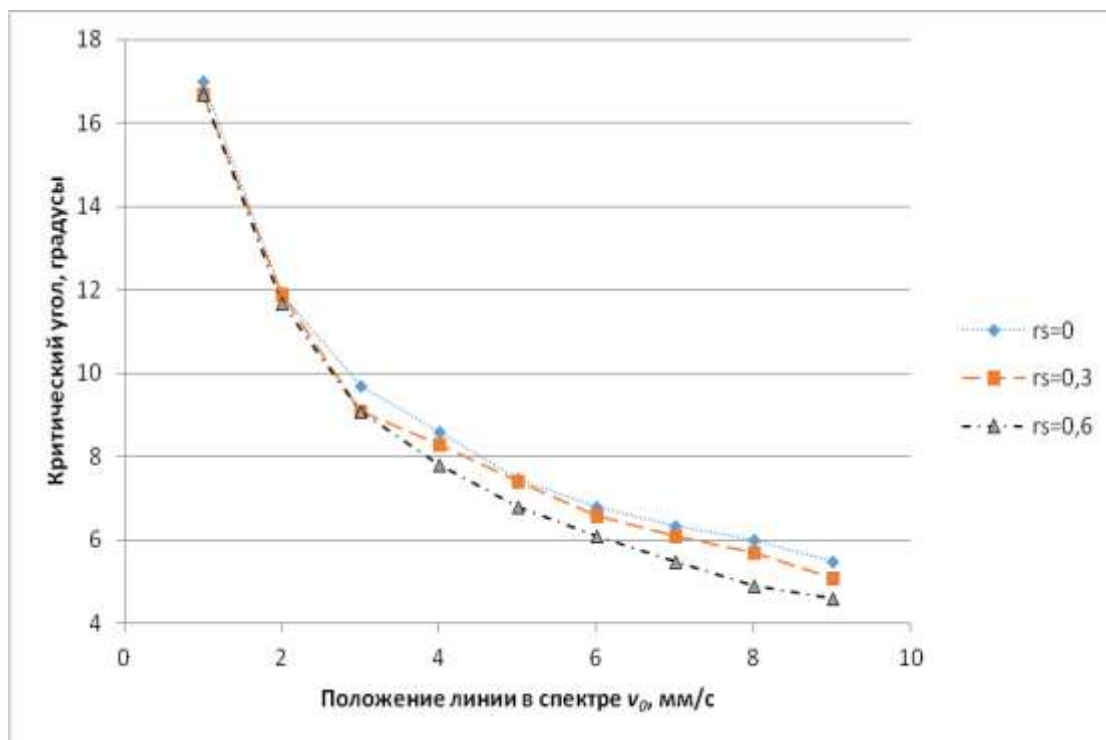


Рисунок 2.2. Зависимость максимально допустимого угла расходимости от положения линии в мессбауэровском спектре для источников различных размеров[231]

Другим важным параметром, оказывающим важное влияние на качество спектра и время его накопления, является толщина поглотителя ( $d$ ). При низкой концентрации резонансных ядер резонансное поглощение и, следовательно,  $K$  будут малы, а в случае высокой концентрации – возрастет вклад, как эффектов насыщения, так и нерезонансного поглощения гамма-излучения, что также приводит к уменьшению отношения сигнал/шум. Оптимальной толщиной ( $d_{opt}$ ) является положение максимума зависимости  $K(d)$ . В нашей работе[231] были рассчитаны данные зависимости для различных образцов, моделирующих ситуации нахождения резонансного изотопа в легкой и тяжелой матрицах. Под тяжелой матрицей понимается образец, в котором химическое окружение

резонансного изотопа, состоит преимущественно из тяжелых элементов, имеющих высокое сечение электронного поглощения, а под легкой матрицей, соответственно, из элементов с низким сечением электронного поглощения. Результаты расчетов были подтверждены экспериментально.

На рис. 2.3 приведена зависимость  $K(d)$  для случая легкой и тяжелой матрицы  $^{57}\text{Fe}$ . В тяжелой матрице оптимальная толщина смещается в сторону меньших значений по сравнению с легкой матрицей. В случае, когда мессбауэровский изотоп находится в легкой матрице и максимум зависимости  $K(d)$  оказывается вне области приближения тонкого поглотителя, в качестве оптимальной толщины следует принимать границу этой области ( $d_{crit}$ ). В противном случае возможны искажения спектральных линий за счет эффектов насыщения.

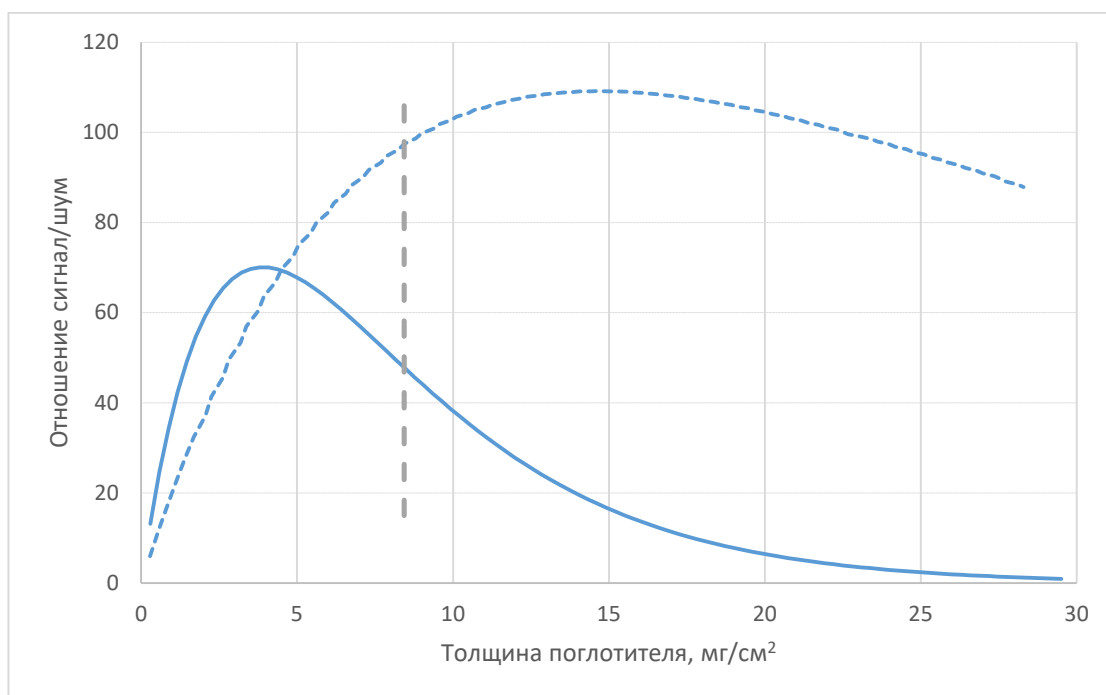


Рисунок 2.3. Зависимости отношения сигнал/шум от толщины поглотителя по резонансному изотопу для легкой (пунктирная линия) и тяжелой матриц (сплошная линия). Вертикальным пунктиром отмечена граница области приближения тонкого поглотителя [231]

В многофазных системах, где атомы с резонансными ядрами находятся в различных локальных окружениях, оптимальную толщину поглотителя следует

выбирать по наиболее интенсивному сигналу в спектре, эффекты насыщения для которого будут сказываться в первую очередь.

Следующий параметр, влияющий на качество спектра, является ширина канала скоростной шкалы. Мессбауэровский спектр представляет собой зависимость интенсивности гамма излучения от величины доплеровской скорости, которая является функцией времени. При этом, весь диапазон изменения скорости делится на участки (каналы). В пределах каждого канала  $j$  значение скорости изменяется от  $v(j+1)$  до  $v(j)$ . Ширина канала  $\Delta = v(j+1) - v(j)$  в мессбауэровской спектроскопии как правило постоянна для всех каналов спектра. Таким образом «истинный» мессбауэровский спектр, представляющий собой непрерывную по аргументу функцию  $I(v)$ , представляется экспериментальным спектром в виде функции  $I(\bar{v}_j)$  дискретного аргумента, где  $\bar{v}_j$  среднее значение скорости в  $j$ -ом канале. Такое приближение экспериментального спектра к «истинному» спектру будет тем точнее, чем меньше значение ширины канала  $\Delta$ . Однако уменьшение этого шага приводит к увеличению числа точек экспериментального спектра и как следствие, уменьшению числа зарегистрированных импульсов в каждом канале за одно и то же время. Таким образом, для получения спектра с одним и тем же качеством в случае малой ширины канала требуется большее время.

Анализ выбора оптимальной ширины канала скоростной шкалы ( $\Delta$ ) производился двумя способами: на основе частотного критерия Котельникова (ЧК) и с помощью дифференциального представления спектра (ДП)[232].

Первый способ основан на теореме Котельникова-Шенона[233,234], которая заключается в утверждении, что восстановление искомой функции  $I(v)$  из дискретного спектра  $I(\bar{v}_j)$  возможно без потерь точности при выполнении следующего условия:

$$\Delta \leq \frac{1}{2 \cdot f_m} \quad (2.2)$$

где  $f_m$  – значение максимальной частоты в Фурье-разложении функции  $I(v)$ :

$$S(i\omega) = \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} I(v) \cdot e^{-i\omega v} dv \quad (2.3)$$

На рис. 2.4 приведен спектр в виде синглетного сигнала и его частотное представление в логарифмическом масштабе для различных ширин линий в единицах минимальной наблюдаемой ширины  $\Gamma$ , определяемой из спектра, снятого для эталонного образца. Горизонтальный пунктир отсекает гармоники малой интенсивности (на уровне  $\delta=10^{-3}$  от основной гармоники), точка его пересечения с линией  $S(\omega)$  соответствует  $f_m$  и позволяет определить  $\Delta$  по выражению (2). Из рисунка видно, чем шире линия, тем меньше значение  $f_m$ , соответственно, тем больше будет допустимый шаг дискретизации скоростной шкалы. Из этого следует, при выборе  $\Delta$  можно ориентироваться на минимальную наблюдаемую ширину линии  $\Gamma$ , для которой  $\Delta$  равно 0.21Г и 0.18Г для  $\delta = 10^{-3}$  и  $\delta = 10^{-4}$  соответственно.

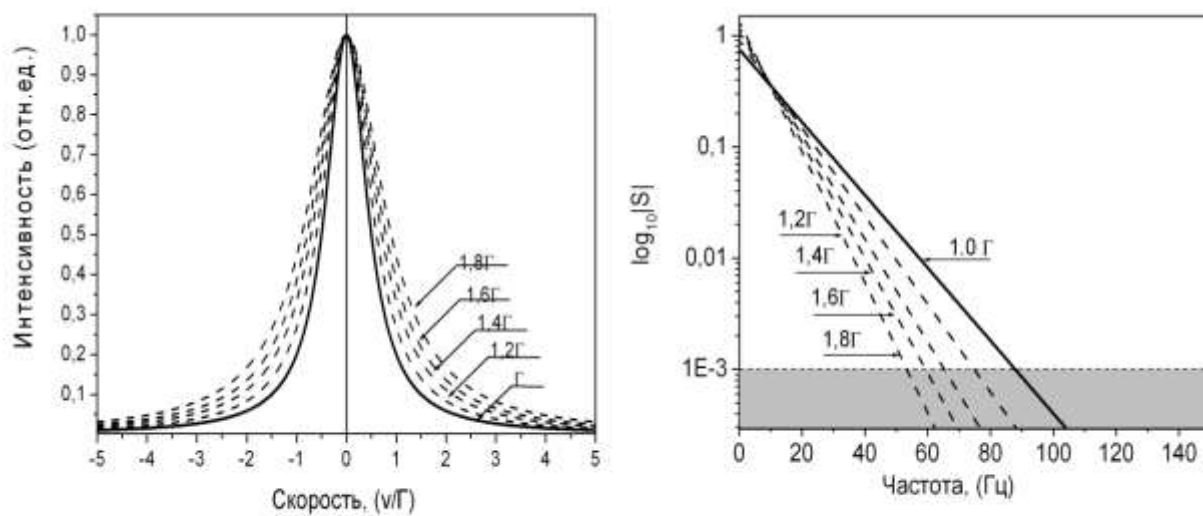


Рисунок 2.4. Синглетный сигнал и его частотное представление для различных ширин линий[232]

Ухудшение качества спектра также приводит к увеличению значения допустимой ширины канала. Из этого следует, для детального анализа формы спектра в первую очередь следует повышать качество спектра, а не уменьшать  $\Delta$

сверх приведенных выше нижних оценок. На рис.2.5 показаны резонансные линии и их частотные спектры для различного отношения сигнал/шум  $K$ .

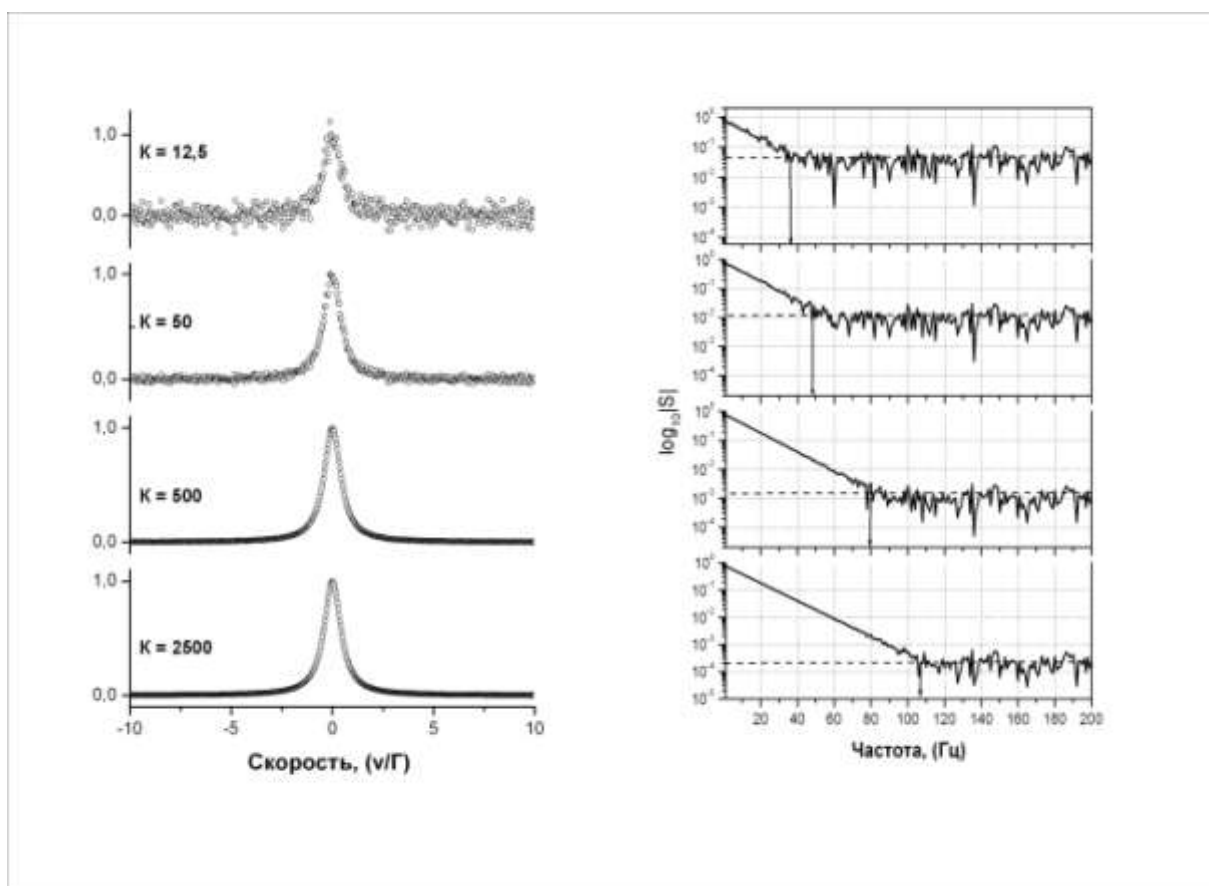


Рисунок 2.5. Резонансные линии и их частотные спектры для различного отношения сигнал/шум[232]

Второй способ основан анализе ошибок, возникающих в случае дифференциального представления спектра. На основе этого анализа получено следующее неравенство[232]:

$$\Delta \leq \min_{v_{\min} \leq v \leq v_{\max}} \left( \sqrt[5]{\frac{24^2 \cdot I(v)}{[I''(v)]^2 \cdot \beta^2}} \right), \quad (2.4)$$

где  $I''(v)$  - вторая производная от формы мессбауэровского спектра, а  $\beta$  - эмпирический параметр, принимающий значения в интервале от 2 до 3. Как и в предыдущем случае,  $\Delta$  оказывается зависящим от качества спектра (отношения сигнал/шум  $K$ ).

Оба рассмотренных метода выбора оптимального шага дискретизации скоростной шкалы  $\Delta$  приводят к хорошо согласующимся друг с другом результатам. На рис.6 показаны зависимости  $\Delta$  от качества спектра  $K$  рассчитанные методом ЧК и методом ДП для  $\nu=2$  и  $\nu=3$ .

Из вышесказанного следует, что шаг дискретизации скоростной шкалы следует выбирать как:

$$\Delta = 0.2 \cdot \Gamma \quad (2.5)$$

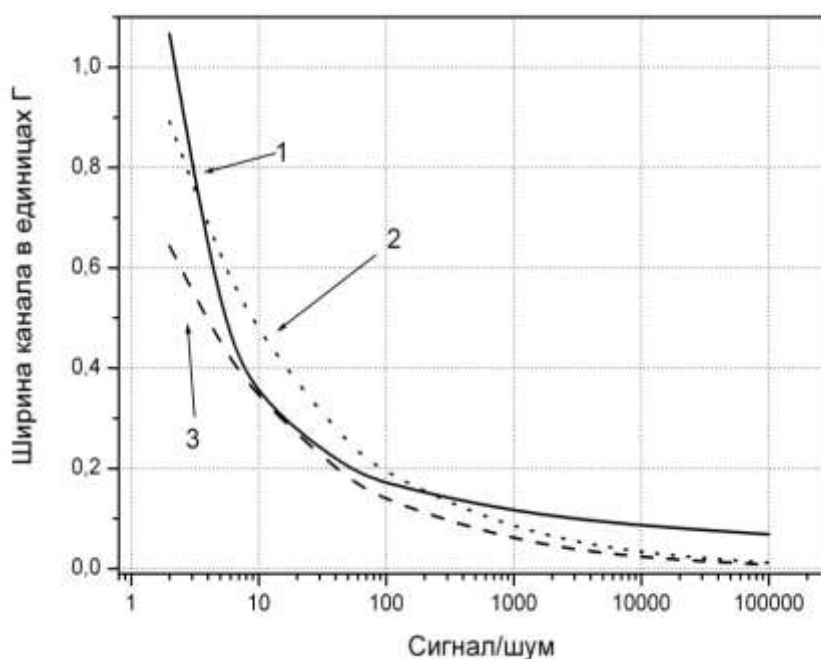


Рисунок 2.6. Зависимость шага дискретизации  $\Delta$  от качества спектра  $K$  методом ЧК (линия 1) и методом ЧП для  $\nu=2$  и  $\nu=3$  (линии 2 и 3 соответственно) [232]

На основе полученных результатов предлагается следующая последовательность оптимизации мессбауэровского абсорбционного эксперимента.

На первом этапе выбирается критический угол расходимости пучка гамма-квантов, в зависимости от положения линии с максимальной скоростью, в соответствии с выражением (2.1). Далее осуществляется выбор оптимальной толщины образца с учетом химического окружения резонансного изотопа

(матрицы). Заключительным этапом является выбор ширины канала скоростной шкалы, которая составляет примерно 20% от минимально наблюдаемой ширины спектральной линии для используемого изотопа. Выбранная ширина канала определяет число точек в экспериментальном спектре.

Выполнение этой последовательности позволит получать экспериментальный спектр с максимальным отношением сигнал/шум за заданное время регистрации со спектральными искажениями, не приводящими к потере информативности.

## **2.2. Количественный вещественный анализа методом мессбауэровской спектроскопии с использованием стандартных образцов, отличающихся по составу от анализируемых**

В мессбауэровской спектроскопии на пропускание, как и в большинстве спектроскопических методов, количественный анализ основан на определении площади пиков. Спектр представляет собой зависимость интенсивности гамма-квантов, испущенных источником мессбауэровского излучения и прошедших через поглотитель, в котором содержатся резонансные ядра.

Аналитическое выражение зависимости интенсивности наблюдаемого спектра  $N(v)$  от доплеровской скорости  $v$  описывается интегралом пропускания, который имеет следующий вид [235]:

$$N(v) = N_b + A + B \int_{-\infty}^{+\infty} L_s(E - v) \cdot \exp[-\sigma'_a(E)] dE + \epsilon(v) , \quad (2.6)$$

где  $A=N_{m,\infty}(1-f_S)$ ,  $B=N_{m,\infty}f_S$ ,  $\epsilon(v)$  –случайная ошибка измерений.

Первое слагаемое  $N_b$  в данном уравнении отражает вклад в фон, который зависит от нерезонансного высоко- и низкоэнергетичного излучения мессбауэровского источника, попадающего в окно амплитудного дискриминатора.

Как правило, для оценки содержания резонансных ядер используют отношение величины аналитического сигнала в максимуме резонансного поглощения  $N_S=(N_\infty-N_0)$  к общему числу импульсов  $N_\infty$ :  $\epsilon_0=N_S/N_\infty$ . Пренебрежение



фоновой составляющей  $N_b$  неизбежно приводит к ошибке в определении величины резонансного поглощения и, следовательно, влияет на результаты количественного анализа. Поэтому необходимо определять величину  $\varepsilon_0$  по формуле  $\varepsilon_0 = N_S / (N_\infty - N_b)$ .

Второе слагаемое в интеграле пропускания  $A = N_{m,\infty}(1-f_S)$  вносит основной вклад в фоновую составляющую за счет потока нерезонансных гамма квантов испущенных мессбауэровским источником с потерей энергии на отдачу, и прошедших через анализируемый образец. В этом слагаемом  $N_{m,\infty}$  – суммарная интенсивность излучения, прошедшего через анализируемый образец вдали от резонанса, без учета фоновой составляющей  $N_b$ . Здесь  $f_S$  – фактор Лэмба-Мессбауэра источника, отражающий долю резонансных гамма квантов, а  $(1-f_S)$  – доля нерезонансных квантов.

Третье слагаемое является наиболее важным для определения количественного состава резонансных атомов. Оно отражает резонансную зависимость интенсивности гамма квантов, испущенных мессбауэровским источником без отдачи и прошедших через поглотитель. Это слагаемое представлено в виде произведения постоянного множителя  $B$  и свертки двух функций: линии мессбауэровского источника  $L_S(E-v)$  и ядерного резонансного поглощения анализируемым веществом  $\exp[-\sigma'_a(E)]$ . Постоянный множитель  $B = N_{m,\infty} f_S$  отражает вклад резонансных гамма квантов, испущенных мессбауэровским источником в величину аналитического сигнала. Спектральной линия источника, представлена в виде нормированной по площади функцией Лоренца:

$$L_S(E - v) = \frac{2}{\pi \Gamma_S} \frac{\frac{\Gamma_S^2}{4}}{(E-v)^2 + \frac{\Gamma_S^2}{4}} \quad (2.7)$$

Сечение ядерного резонансного поглощения  $\sigma'_a$  в анализируемом образце имеет вид:

$$\sigma'_a(E) = \sigma_0 f_a C_a L_a(E) , \quad (2.8)$$

где  $f_a$  – фактор Лэмба-Мессбауэра для вещества поглотителя,  $C_a$  – концентрация резонансных атомов в анализируемом образце, выраженная в числе мессбауэровских атомов на  $\text{см}^2$ ,  $L_a(E)$  – функция Лоренца, а  $\sigma_0$  – табличное значение максимального сечения резонансного поглощения определенного мессбауэровского изотопа. В общем случае, когда резонансные атомы находятся в образце в различных неэквивалентных окружениях или фазах, общее сечение резонансного поглощения является суперпозицией отдельных сечений, соответствующих различным сверхтонким структурам со своими факторами Лэмба-Мессбауэра и содержанием резонансных атомов.

Таким образом, для правильного определения концентрации мессбауэровских атомов в геометрии на поглощение, необходимо предварительно определить следующие параметры, входящие в уравнение (6): величину фоновой составляющей  $N_b$ , фактор Лэмба-Мессбауэра источника  $f_s$  и ширину спектральной линии источника  $\Gamma_s$ .

Задача по определению  $-\sigma'_a(E)$  сводится к решению уравнения Фредгольма первого рода. Существует два основных пути решения этой задачи. Первый заключается во введении гипотезы о виде искомой функции  $-\sigma'_a(E)$ , которая представляется в виде суперпозиции лоренцевских линий, отвечающих различным сверхтонким взаимодействиям, действующим на ядра резонансных атомов. В основе такого подхода лежит предположение, что образец должен быть достаточно тонким и можно пренебречь эффектами насыщения, приводящими к искажениям амплитуды и формы резонансных линий[236]. Анализ экспериментального спектра сводится к определению параметров сверхтонких взаимодействий[237].

Второй подход является наиболее приемлемым при проведении количественного анализа, так как он позволяет учитывать искажения формы спектральных линий, возникающие за счет эффекта насыщения[213,238]. Он сводится к проведению процедуры деконволюции (развертки) измеренного спектра, чтобы определить функцию, описывающую поглощение резонансного

излучения анализируемым образцом  $-\sigma'_\alpha(E)$ . Эта функция и содержит всю необходимую качественную и количественную информацию.

Следующий важный параметр, влияющий на результаты количественного анализа это фактор Лэмба-Мессбауэра поглотителя. Он является множителем, показывающим зависимость вероятности эффекта резонансного поглощения от колебательных свойств резонансных атомов, находящихся в том или ином окружении.

Наиболее точный способ определения величины  $f_a$  основан на применении стандартных образцов (СО), но на практике подбор адекватных СО является трудной, а иногда и невозможной задачей. В этом случае экспериментально определяется зависимость интенсивности резонансных линий от температуры образца и по этой зависимости вычисляется фактор Лэмба-Мессбауэра[239,240].

Таким образом, последовательность извлечения количественной информации из экспериментального спектра будет сводиться к: определению фоновых составляющих и исключению их из наблюдаемого спектра, для выделения резонансной составляющей из спектра; деконволюцию (развертку) этой составляющей с целью исключить уширение, вызванное влиянием мессбауэровского источника; логарифмирование резонансного вклада от образца и его окончательную обработку с учетом определенных факторов Лэмба-Мессбауэра для всех неэквивалентных состояний резонансного изотопа в анализируемом образце. В нашей работе[213] были предложены наиболее оптимальные способы определения этих параметров и основанная на этих способах схема проведения количественного анализа в мессбауэровской спектроскопии без использования образцов сравнения. Так учет вклада от  $N_b$  заключается в измерении и анализе той части амплитудного спектра, которая выделяется окном амплитудного дискриминатора для дальнейшего набора мессбауэровского спектра. Параметры, характеризующие источник мессбауэровского излучения (МИ): фактор Лэмба-Мессбауэра источника  $-f_s$  и ширина спектральной линии источника  $\Gamma_s$  предлагается определять методом "черного поглотителя". Извлечение из уравнения ядерного сечения поглощения,

включающего в себя концентрацию резонансных атомов основано на процедуре численной деконволюции и последующим логарифмированием.

Заключительным этапом является определение факторов Лэмба-Мессбауэра для всех идентифицированных железосодержащих фаз с помощью наиболее часто применяемой дебаевской модели твердого тела. В рамках этой модели вероятность эффекта  $f_A$  для каждого состояния атомов железа связана с его характеристической температурой Дебая ( $\theta_D$ ) в виде:

$$f_a(T, \theta_D) = \exp \left[ \frac{-3E_\gamma^2}{k_B M c^2 \theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^{-x}-1} \right\} \right], \quad (2.9)$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $E_\gamma$  – энергия резонансного гамма кванта,  $M$  – масса ядра,  $c$  – скорость света. Для нахождения  $\theta_D$ , предлагается использовать мессбауэровские спектры анализируемого соединения при двух температурах – комнатной (298K) и жидкого азота (77K). Рассчитанные из спектров, полученных при этих температурах, площадей подспектров, отвечающих различным локальным окружениям резонансных атомов позволили определить характеристические температуры Дебая  $\theta_D$  для каждого из окружений. Предложенный подход был апробирован на фазовом анализе железосодержащих руд. Показано, что относительная погрешность определения составляет порядка 10%. Такая значительная величина погрешности связана с большим числом экспериментально определяемых параметров и применения численных алгоритмов для проведения развертки.

Применение данных процедур можно избежать при использовании градуировочного графика, измеренного с помощью стандартных образцов (СО). Наиболее предпочтительными СО являются образцы с известным содержанием определяемого элемента, находящегося в том же окружении, что и анализируемый элемент. Однако в реальных условиях получение таких образцов является достаточно трудоемкой задачей. В настоящей работе для построения градуировочной зависимости предлагается использовать легкодоступные эталоны. Например, фольги металлического железа различных толщин для анализа

содержания железа в фольгах или ферроцианид калия ( $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ) для анализа порошкообразных проб. Основной трудностью применения подобных стандартных образцов является определение факторов Лэмба-Мессбауэра для резонансных атомов, находящихся как в стандартных, так и в анализируемых образцах.

На рис. 2.7 приведен алгоритм анализа с использованием градуировочного графика, построенного с использованием стандартных эталонов.

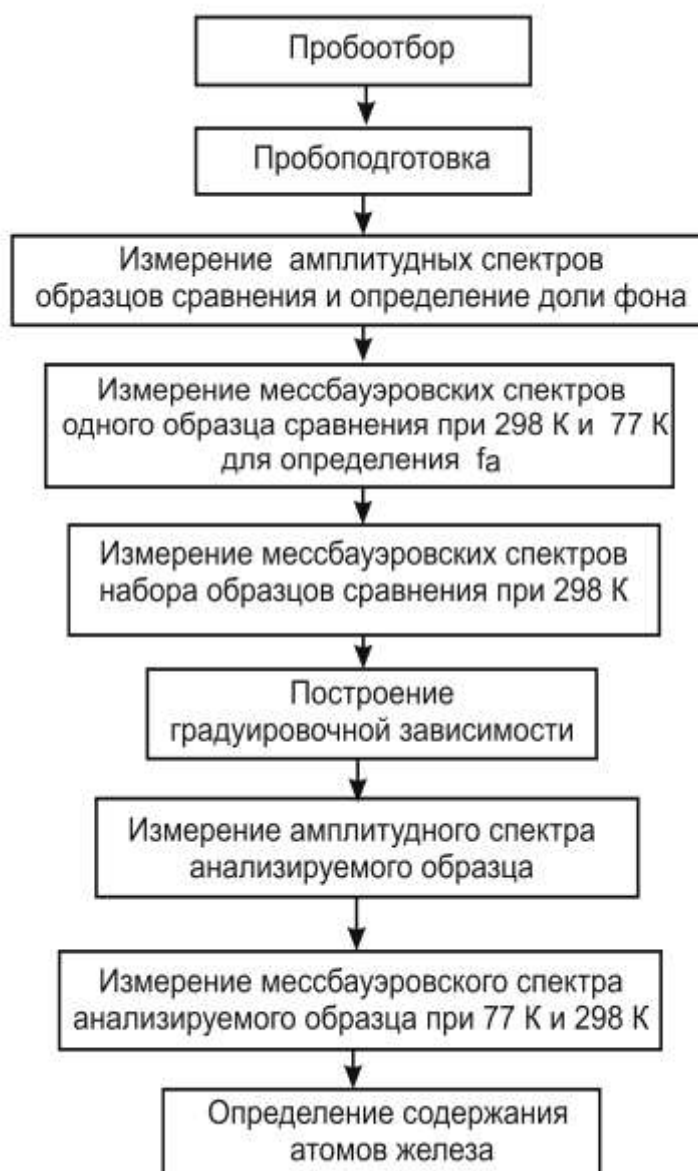


Рисунок 2.7. Алгоритм проведения количественного анализа с использованием построения градуировочного графика[241]

Предложенный алгоритм заключается в измерении амплитудных и мессбауэровских спектров серии стандартных образцов с различным содержанием резонансных атомов ( $C_{cm}$ ) при тех же условиях, при которых планируется измерение анализируемого образца (мессбауэровский источник, геометрия эксперимента, и т.д.).

На следующем этапе производится нормировка серии измеренных мессбауэровских спектров с учетом доли фоновой составляющей. Выражение для нормировки спектра имеет следующий вид:

$$N'(v) = \frac{N(v) - b \cdot N(\infty)}{N(\infty) \cdot (1 - b)}, \quad (2.10)$$

где  $N'(v)$  – нормированный мессбауэровский спектр,  $N(v)$  – измеренный мессбауэровский спектр,  $N(\infty)$  – число импульсов мессбауэровского спектра вдали от резонанса,  $b$  – доля фоновой составляющей, определенная как отношение площади всех нерезонансных импульсов к общей площади амплитудного спектра в пределах установленной области измерения мессбауэровского спектра (между нижним и верхним порогом дискриминатора).

Из нормированных мессбауэровских спектров определяются площади под спектральными линиями ( $S$ ). Затем строится градуировочная зависимость в координатах  $S$  от произведения концентраций резонансных атомов, находящихся в стандартном образце, выраженной в  $\text{мг}/\text{см}^2$  на их фактор Лэмба-Мессбауэра ( $C_{cm} \cdot f_{cm}$ ).

На рис. 2.8. представлена градуировочная зависимость для ферроцианида калия, фактор Лэмба-Мессбауэра которого составил  $0.478 \pm 0.005$ .

На заключительной стадии анализа измеряются амплитудные и мессбауэровские спектры анализируемого образца при двух различных температурах. После нормировки мессбауэровских спектров с учетом фоновой составляющей (выражение 3) производится разложение спектра на отдельные

компоненты, соответствующие различным окружениям резонансных атомов, определение их площадей ( $S_i$ ) и факторов Лэмба-Мессбауэра ( $f_i$ ).

По градуировочному графику определяется произведение  $Ca_i \cdot f_i$ . Окончательное значение концентрации вычисляется делением этого произведения на фактор  $f_i$ .

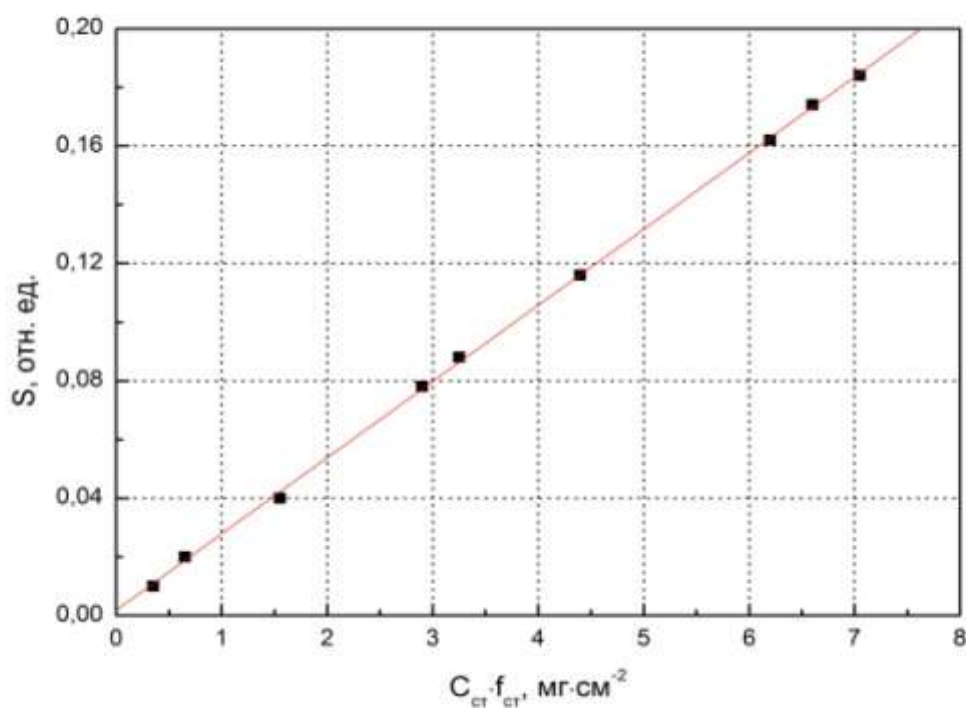


Рисунок 2.8. Градуировочная зависимость, построенная с использованием ферроцианида калия[241]

В таблице 2.1 приведены результаты количественного анализа железной руды, с использованием градуировочного графика. Концентрации атомов железа даны в массовых процентах от общей массы навески.

Для проверки правильности полученных результатов анализа был проведен анализ исследуемой руды титриметрическими методами: Бихроматометрическим определением содержания железа (II) и перманганатометрическим определением валового содержания железа. Разложение пробы осуществляли в смеси соляной и плавиковой кислоты при нагревании.

Таблица 2.1. Результаты количественного анализа с использованием градуировочного графика

№	Состояние Fe		$C_A, \% (n=4, p=0.95) \pm 0,1$
1	Fe(II)		13.2
2	Fe'(II)		3.2
3	Fe(III)		2.3
4	Fe''(II)		0.9
5	(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Fe(II)	0.9
		Fe(III)	3.1

В таблице 2.2 приведено сравнение результатов титриметрического анализа с результатами мессбауэровской спектроскопии полученными без использования образцов сравнения и с помощью градуировочной зависимости;  $\Delta$  – относительное отклонение результатов анализа мессбауэровской спектроскопии от результатов титриметрического анализа.

Таблица 2.2 Результаты химического анализа и данные, полученные методом мессбауэровской спектроскопии. Погрешности рассчитаны с использованием  $t$ -распределения Стьюдента.

Состояние атомов Fe	Титриметрия Ca % ( $n=4, p=0.95$ )	Без использования образцов сравнения с использованием алгоритма [213,214]		Градуировочная зависимость, предлагаемый алгоритм	
		Ca % ( $n=4, p=0.95$ )	$\Delta, \%$	Ca % ( $n=4, p=0.95$ )	$\Delta, \%$
Fe <sub>общ</sub>	24.0 $\pm$ 0.1	21 $\pm$ 1	10.6	23.6 $\pm$ 0.4	1.8
Fe (II)	18.5 $\pm$ 0.1	15.9 $\pm$ 0.8	12.4	18.2 $\pm$ 0.4	2.0

Из таблицы видно, что способ с применением градуировочной зависимости дает более близкие результаты к химическому анализу по сравнению со способом



без использования стандартных образцов. Серийная статистическая обработка полученных данных показала, что результаты анализа, полученные предложенным способом сопоставимы по воспроизводимости с титриметрическим методом - по результатам теста Фишера с уровнем значимости  $\beta=0.05$ , рассчитанное значение  $F = 8.16$  меньше табличного значения  $9.28$  ( $\beta=0.05$ ,  $f_1=3$ ,  $f_2=3$ ). Результаты t-теста Стьюдента подтверждают отсутствие значимых различий между значениями концентраций, полученными этими методами - рассчитанное значение  $t=1.16$  меньше табличного  $2.45$  ( $\beta=0.05$ ,  $f=6$ ). С другой стороны результаты, полученные предложенным ранее способом несопоставимы по воспроизводимости с референтным методом (рассчитанное значение  $F = 19.32$  существенно выше табличного значения  $9.28$ ) и различаются по средним значениям (рассчитанное значение  $t=4.89$  больше табличного  $2.45$ ). Занижение результатов анализа и большая погрешность при использовании предложенного ранее подхода могут быть связаны с недостаточно высокой точностью определения параметров источника и неучтенным в расчетах влиянием дисперсности анализируемого образца.

Таким образом разработанная методология проведения оптимального мессбауэровского абсорбционного эксперимента позволяет получать спектры с максимальным соотношением сигнал/шум за заданное время без искажения спектральной информации. Методология включает в себя подбор толщины поглотителя, степени коллимации гамма-излучения и шага дискретизации скоростной шкалы. Предложенная методология апробирована на примере использовалась при проведении всех мессбауэровских исследований, приведенных в работе.

Предложен подход для проведения количественного анализа локально неоднородных систем в мессбауэровской спектроскопии без использования стандартных образцов с идентичной по отношению к анализируемому образцу матрицей. Подход заключается в построении градуировочной зависимости аналитического сигнала от концентрации резонансных атомов с помощью легкодоступных образцов сравнения, отличающихся по составу от анализируемых

образцов. Результаты практической апробации рассматриваемого подхода и их сравнение как с результатами количественного анализа без образцов сравнения, так и с традиционной методикой определения содержания железа, находящегося в различных степенях окисления демонстрируют эффективность предложенного способа.

### Глава 3. Применение метода MCR-ALS для обработки мессбауэровских спектров

Многомерное разрешение кривых (MCR) - это метод мягкого моделирования, позволяющий извлекать отдельные вклады из многокомпонентных смешанных систем (например, отдельные спектральные вклады в спектрах). Как было отмечено в первой главе, применение MCR для обработки мессбауэровских данных может позволить автоматизировать обработку серии спектров, полученных при изучении процессов в которых происходит изменение фазового состава в исследуемом объекте (например в результате окисления или синтеза). Кроме того MCR может повысить объективность получаемой аналитической информации при обработке серии спектров, по сравнению с независимым разложением отдельных спектров на набор мультиплетов, которое применяется в настоящее время.

В MCR данные для обработки (мессбауэровские спектры в нашем случае) представляются в виде двумерной матрицы  $\mathbf{D}$  ( $m \times n$ ), где  $m$  – общее число обрабатываемых спектров,  $n$  – число точек экспериментального спектра. Каждая строка в этой матрице содержит спектр соответствующего этой строке образца, а каждый столбец представляет поглощение или испускание на каждой конкретной длине волны (или определенной скорости в случае мессбауэровской спектроскопии). Процедура MCR проиллюстрирована на рис.3.1. Матрица  $\mathbf{D}$  раскладывается на две матрицы  $\mathbf{C}$  ( $m \times k$ ) и  $\mathbf{S}^T$  ( $k \times n$ ) в соответствии с выражением:

$$\mathbf{D} = \mathbf{CS}^T + \mathbf{E} \quad (3.1)$$

Матрица  $\mathbf{C}$  ( $m \times k$ ) содержит профили изменения концентраций  $k$  компонент для  $m$  образцов, а матрица  $\mathbf{S}$  спектры отдельных  $k$  компонент. Матрица  $\mathbf{E}$ , содержит остаточные спектральные сигналы, которые не описываются моделью (произведением  $\mathbf{C}$  и  $\mathbf{S}^T$ ). В процессе MCR разложения концентрационные  $\mathbf{C}$  и спектральные  $\mathbf{S}^T$  профили оптимизируются итеративной процедурой методом чередующихся наименьших квадратов (Alternative Least Squares, ALS) до тех пор

пока матрица  $E$  не достигнет минимального значения. Полнота разложения оценивается путем сравнения исходной матрицы  $D$  и восстановленной матрицы  $CS^T$  [243]. При этом рассчитывается параметр lack of fit (lof%):

$$\text{lof} (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{ij} (d_{ij} - \hat{d}_{ij})^2}{\sum_{ij} d_{ij}}} \quad (3.2)$$

где -  $d_{ij}$  - одиночный элемент матрицы данных  $D$ , соответствующий  $i$ -му образцу, измеренному по  $j$ -й переменной, а  $\hat{d}_{ij}$  соответствующий элемент, рассчитанный по модели  $CS^T$ .

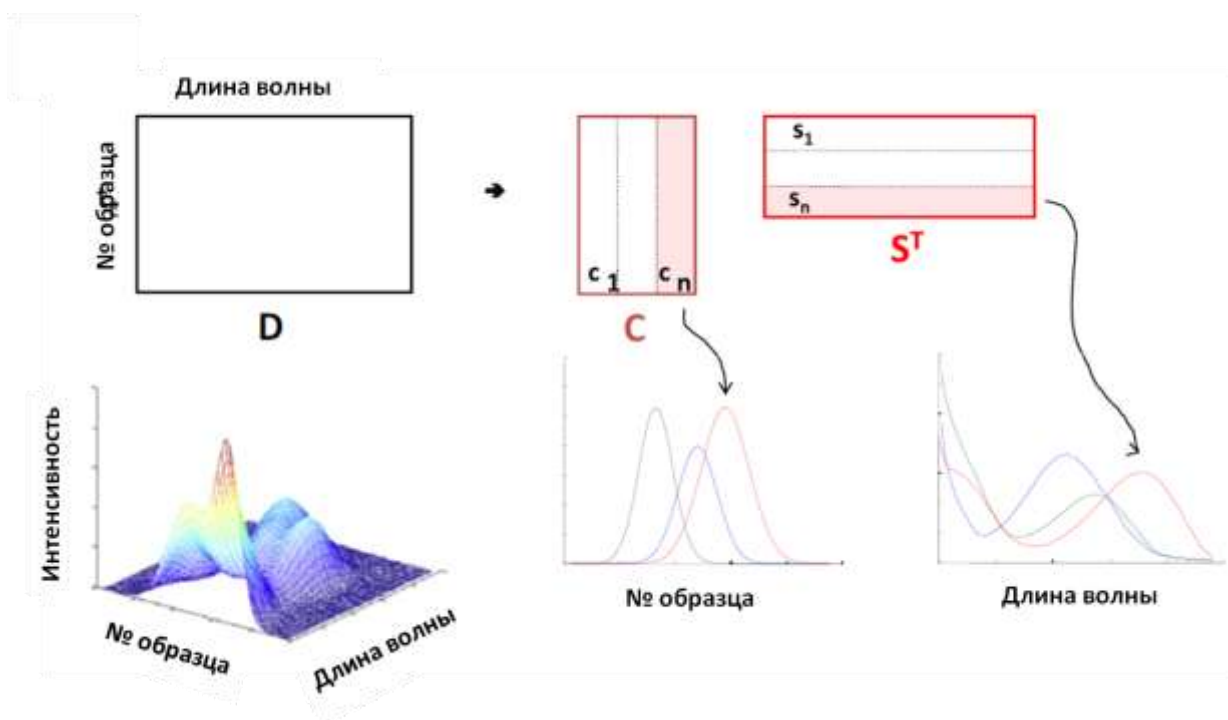


Рисунок 3.1. Многомерное разрешение кривых[242]

Этот параметр показывает процентную долю несоответствия между матрицами  $D$  и  $CS^T$  и используется для сравнения качества различных решений, а так же для уточнения количества компонентов  $k$ , которые должны быть описаны моделью.

Важный этап в MCR заключается в оценке ранга матрицы данных  $D$ . В большинстве случаев число отдельных спектральных вкладов (компонентов) в спектрах априори неизвестно и поэтому должны быть оценены математическими методами. Для этой цели в практике MCR используется разложение матрицы  $D$  по сингулярным числам (SVD)[180], которые используются (иногда в сочетании с другими процедурами оценки ранга матрицы) для определения наиболее вероятных количеств компонентов спектра  $k$ . На основе определенного ранга  $k$  задаются начальные приближения концентрационных  $C$  или спектральных  $S^T$  профилей для инициализации процедуры оптимизации MCR[244]. Спектральные профили обычно получаются из самих данных с помощью таких подходов, как Evolving Factor Analysis (EFA)[245] или the SIMPLe-to-use Interactive Self-modeling Mixture Analysis (SIMPLISMA)[246]. Во время итерационных приближений методом ALS к получаемым профилям могут применяться ограничения, отражающие химические или физические свойства анализируемого объекта. Такими ограничениями могут быть, например, запрет отрицательных концентраций или интенсивностей, наличие только одного максимума в концентрационных или спектральных профилях (униmodalность) и т.д. Такие ограничения позволяют уменьшить диапазон возможных решений[247]. Наилучшие решения получаются, как правило, при наличии априорной информации о количестве компонент, концентрационных или спектральных профилях[248], однако эта информация может быть оценена и непосредственно в ходе обработки данных. Несмотря на то, что в общем случае предположение о билинейности данных в мессбауэровской спектроскопии справедливо, в некоторых случаях может наблюдаться отклонение от линейного вида уравнения (3.1). Для того чтобы нивелировать это ограничение были предложены модели MCR, основанные на ослабленном наборе ограничений для некоторых компонентов. Такие модели, называемые частично ограниченными, были успешно применены при анализе сложных смесей методом гиперспектральной конфокальной флуоресцентной визуализации и ультрабыстрой спектроскопии с временным разрешением[249,250].

В настоящей работе моделирование MCR-ALS осуществлялось в среде в Matlab R2018a (The MathWorks Ltd, Массачусетс) с помощью бесплатного набора инструментов MCR-ALS, доступного по адресу <http://www.mcrals.info>.

Чтобы учесть возможные различия во времени накопления и количестве образца, каждый обрабатываемый спектр был нормирован на фоновый сигнал, а площадь под кривой была нормализована до единицы. Для приведения данных к структуре MCR, спектры инвертировали (спектральные линии должны иметь максимум) и смещали базовую линию на ноль.

Традиционная обработка спектров была осуществлена путем их разложения на отдельные мультиплеты (секстет, дублет, синглет) методом наименьших квадратов в предположении лоренцевой формы линии. В результате обработки для каждого локально неоднородного состояния железа были извлечены параметры сверхтонкой структуры: для синглета - изомерный сдвиг (IS); для дублета - изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление(QS); для секстета - изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление и магнитное расщепление(Heff). Относительное содержание железа в каждом состоянии определялась как площадь соответствующая этому состоянию мультиплета к общей площади под спектром. Разложение спектров на отдельные мультиплеты осуществлялось в программном обеспечении MossFit, входящем в пакет программ обработки TERLAB, разработанным в ИАП РАН [42].

### **3.1. Обработка модельных мессбауэровских данных.**

Для оценки возможности применения MCR к мессбауэровским спектроскопическим данным, была предложена простая кинетическая модель первого порядка, включающая три железосодержащие фазы. Следует отметить, что в целом такая кинетическая модель не является типичной для мессбауэровских исследований и выбрана только для иллюстрации возможностей MCR для обработки мессбауэровских спектров. Общая кинетическая модель представлена формулой (3) и заключается в окислении металлического железа до  $Fe_2O_3$  с образованием промежуточного продукта  $Fe_3O_4$ .  $k_1$  и  $k_2$  – кинетические константы

перехода железа в  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2O_3$  соответственно ( $k_1 = 0,09 \text{ мин}^{-1}$  и  $k_2 = 0,05 \text{ мин}^{-1}$ ). Всего было смоделировано 15 спектров в диапазоне скоростей от -10 мм/с до 10 мм/с (400 точек в каждом спектре). К каждому спектру был добавлен нормально распределенный гомоскедастический шум с дисперсией 4% от максимума спектральной линии.



Следует отметить, что в мессбауэровских исследованиях набор одного спектра приемлемого качества может занимать до нескольких недель в зависимости от количества резонансных атомов в образце. Таким образом, число спектров в мессбауэровских экспериментах обычно мало по сравнению с, например, оптическими спектроскопическими методами, при которых спектры измеряются за секунды. По этой причине модельный набор данных содержал относительно небольшое число спектров (всего 15). На рис.3.2. приведены модельные спектры рассматриваемой системы.

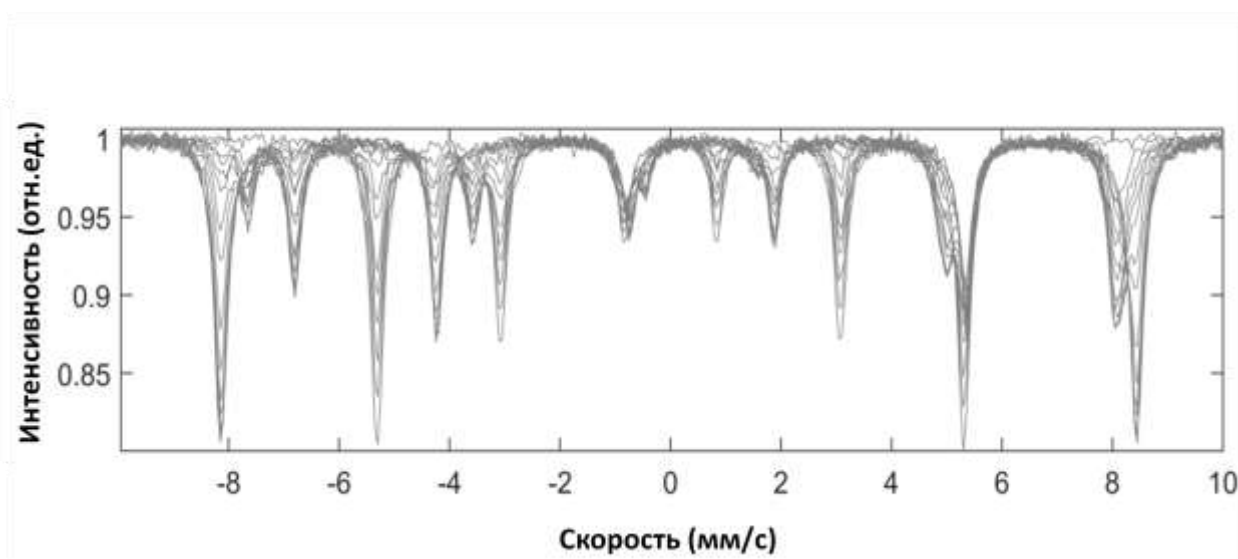


Рисунок 3.2. Мессбауэровские спектры модельной кинетической системы [251]

На первом этапе были оценены начальные спектральные профили с использованием EFA и SIMPLSIMA с одним и тем же набором ограничений, к которым относились неотрицательность и унимодальность по измерениям в обеих

матрицах ( $C$  и  $S^T$ ). Разрешенные спектрокинетические профили изображены на рис.3.3. На этом же рисунке для сравнения приведены моделируемые кривые. Из рисунка видно, что оба разложения находятся в хорошем согласии с модельными кривыми и характеризуются почти одинаковыми показателями качества: модели объясняют 99,8% данных, а показатель несоответствия составляет 3,6%. Несмотря на общее сходство этих двух MCR решений на разрешенных спектральных данных присутствуют заметные различия (рис. 3.3a). Так при использовании EFA присутствуют области с неразрешенными спектральными компонентами на скоростях -6,9 мм/с, -5,3 мм/с, 0,9 мм/с, 3,1 мм/с и 5,4 мм/с. Кинетических кривые, полученные MCR с начальными оценками EFA, так же не полностью соответствуют модельным (заданным) кинетическим кривым (рис. 3.3b) – наблюдается более быстрое снижение доли как Fe, так и  $Fe_3O_4$ , в то время как содержание  $Fe_2O_3$  недооценивается в течение первых 60 минут гипотетической реакции. При этом относительные среднеквадратичные отклонения полученных с помощью MCR кинетических профилей от заданных при моделировании значений, рассчитанное как квадратный корень суммы отклонений, нормированных на заданное значение, не превышало 5.2%, а коэффициент корреляции для всех профилей не падал ниже 0.96, что свидетельствует о хорошем совпадении полученных с помощью MCR результатов с модельными. Трехкомпонентное решение MCR, основанное на оценках SIMPLISMA (рис. 3.3c), демонстрирует лучшее разделение отдельных спектральных вкладов без каких-либо признаков совпадения пиков, приписываемых разным химическим веществам. Соответствующие кинетические профили, полученные MCR с начальными оценками с использованием SIMPLISMA (рис. 3.3d) в целом лучше согласуются с модельными профилями: относительное среднеквадратичное отклонение профилей не превышало 2.4%, а коэффициент корреляции для каждого профиля был выше 0.98. Такое преимущество SIMPLISMA над EFA объясняется сложной структурой мессбауэровских данных. При значительном перекрывании большого числа отдельных спектральных вкладов оценка диапазона существования каждого компонента, которая используется в EFA, становится сложной и дает неточные начальные кинетические профили. Так



как SIMPLISMA не предполагает какую-либо структуру, возникающую при изменении содержаний отдельных компонент, как это и ожидается в большинстве мессбауэровских спектров, то использование этого метода для оценки начальных условий представляется более целесообразным. Тем не менее следует принимать во внимание, что SIMPLISMA может так же давать неправильные оценки начальных условий в случае существенного перекрытия линий отдельных компонент. В таких случаях для повышения точности решения должна быть использована дополнительная априорная информация для ограничения локального ранга и задания первоначальных кинетических или спектральных профилей. Это позволит избежать ошибочной интерпретации результатов MCR.

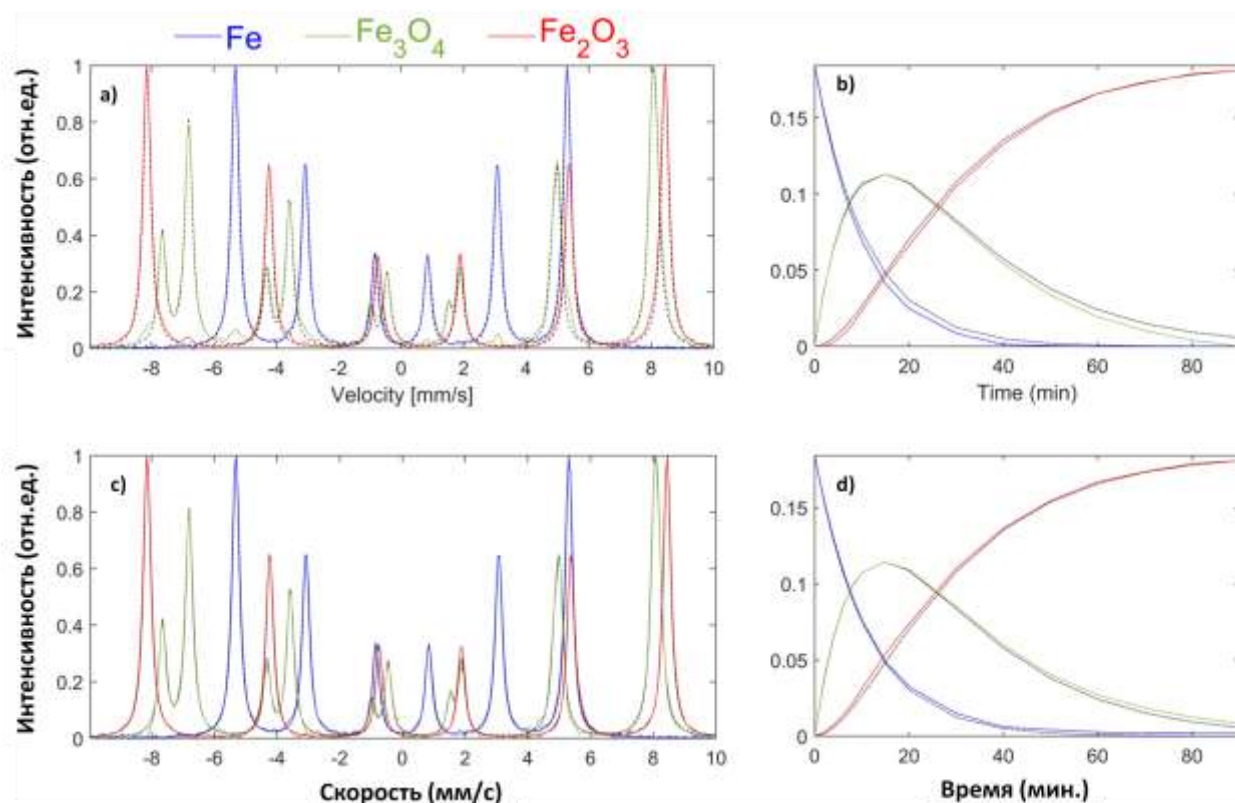


Рисунок 3.3 Сравнение между модельными и полученными с помощью MCR профилями с использованием первоначальных оценок методом EFA (a-b) и SIMPLISMA(c-d). Черные пунктирные линии соответствуют модельным (заданным) профилям, цветные линии получены в результате оптимизации методом MCR[251]

### 3.2. Обработка мессбауэровских спектров $\text{YFeO}_3$

Первый набор реальных спектров был получен при исследовании процесса формирования ортоферрита иттрия при глицин-нитратном синтезе [252]. Всего во время исследования было получено 9 спектров, разложенных на три мультиплета, соответствующих различным формам ортоферрита - аморфной гексагональной  $\langle h1 \rangle$  - $\text{YFeO}_3$  (дублет), нанокристаллической гексагональной  $\langle h2 \rangle$  - $\text{YFeO}_3$  (дублет) и нанокристаллической ромбической  $o$ - $\text{YFeO}_3$  (секстет). В зависимости от продолжительности последующей после синтеза термообработки содержание этих форм варьировалось. На рис. 3.4. приведены мессбауэровские спектры образцов, полученных при различных температурах отжига.

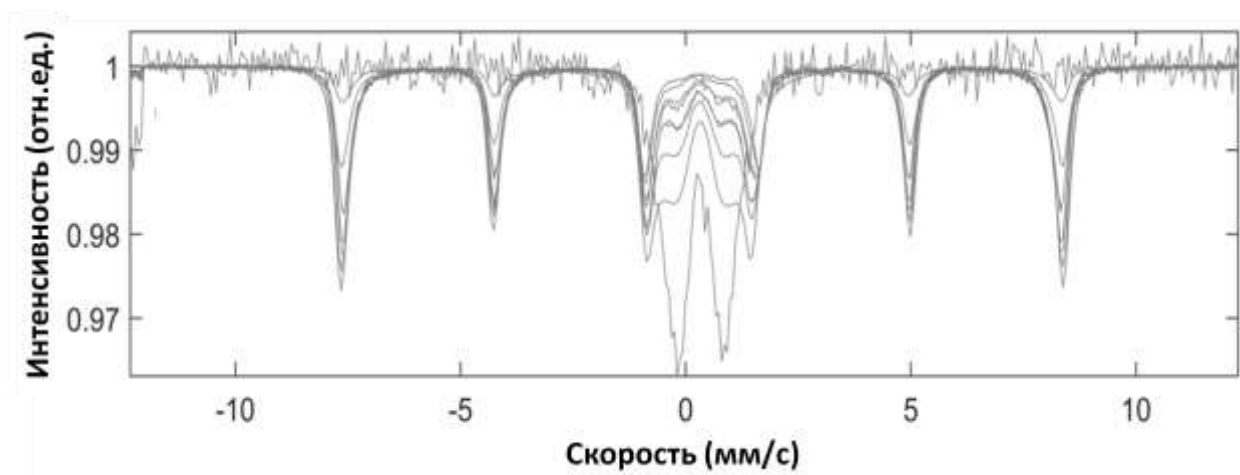


Рисунок 3.4. Мессбауэровские спектры феррита иттрия, отожженного при различных температурах [251]

С помощью SVD было определено, что число компонент в смеси не менее четырех. Это противоречит результатам традиционной обработки, в результате которой спектры были разложены на три мультиплета. Так как природа четвертого компонента не ясна, то первоначально осуществлялось MCR моделирование для трех компонент с ограничениями неотрицательности и унимодальности. Разрешенные спектральные и концентрационные профили приведены на рис.3.6а. В результате моделирования были получены следующие показатели качества - 99,8% объясненной дисперсии и 4,7% несоответствия модели исходным данным. На первый взгляд, разрешенные спектральные профили соответствуют

мультиплетам, полученным при традиционной обработке[252], как по форме, так и по положению линий. Тем не менее, вклады  $\langle h2 \rangle$   $\gamma\text{-FeO}_3$  и  $\alpha\text{-FeO}_3$  частично смешаны между собой, что проявляется в наличии пиков для спектрального профиля  $\langle h2 \rangle$   $\gamma\text{-FeO}_3$  на скоростях  $-7,5$ ,  $-4,2$ ,  $4,9$  и  $8,3$  мм/с. На остатках (разности между исходными и восстановленными спектрами) при этих скоростях так же наблюдаются отрицательные и положительные пики (рис.3.5). Таким образом билинейная модель не учитывает все основные источники дисперсии в матрице данных, что, дает основание для применения четвертого компонента.

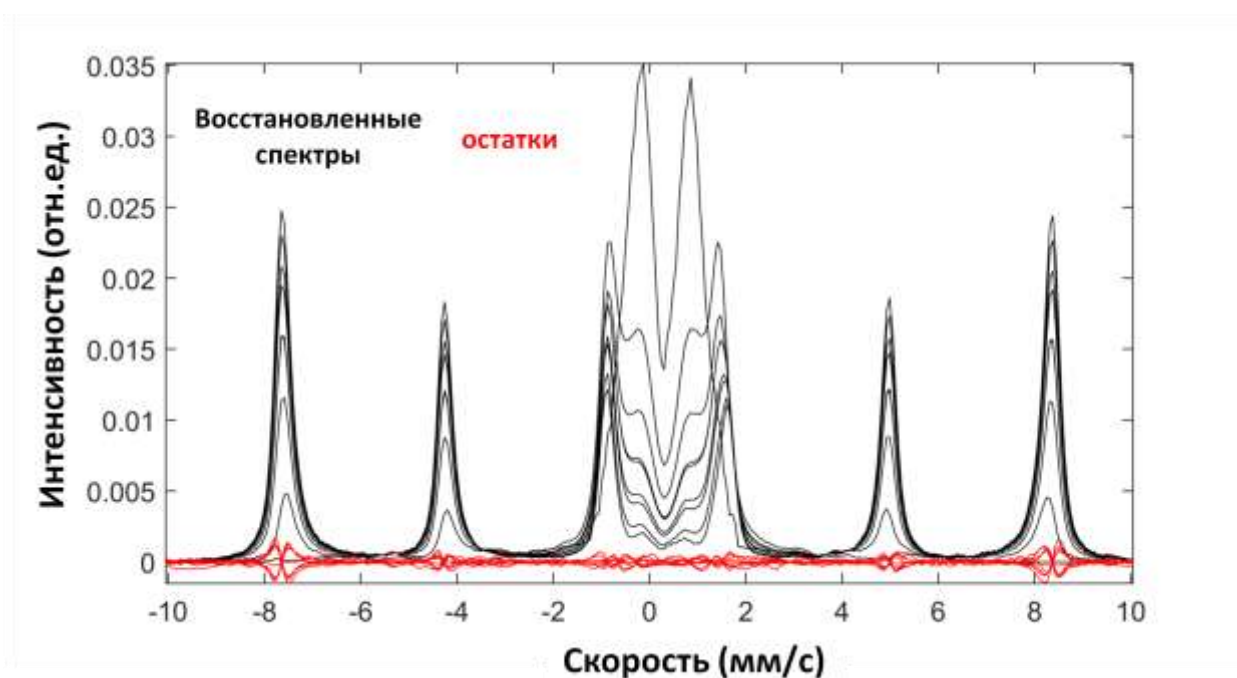


Рисунок 3.5. Восстановленные в результате 3-х компонентного MCR моделирования спектры и их остатки[251]

Изучение остатков не позволяет предложить дополнительный компонент в виде мультиплета соответствующего какому-либо реальному окружению атома железа, так как форма пиков на остатках не соответствует линиям Лоренца. Подобный вид остатков может свидетельствовать об отклонении от идеального билинейного предположения из-за того, что спектральные компоненты имеют нелинейные изменения от спектра к спектру, такие как, например уширения или смещение пиков. Для подтверждения этой гипотезы была предложена четырехкомпонентная

MCR модель, в которой разрешенные при трехкомпонентном MCR моделировании спектры, использовались в качестве начальных оценок для первых трех компонент, а четвертый компонент был оценен спектром остатков. Оптимизация проводилась с наложением ограничений на первые три компоненты (неотрицательность и унимодальность). На четвертый компонент, который был добавлен для учета нелинейных изменений, не накладывались никакие ограничения. Спектральные и концентрационные профили для 4-х компонентного MCR разложения приведены на рис. 3.6b. Как и ожидалось, добавление нового компонента привело к уменьшению несоответствия до 2,2%, и увеличению объясненной дисперсии до 99,9%. С другой стороны, никаких существенных улучшений в спектральных профилях  $\langle h_1 \rangle$ -YFeO<sub>3</sub>,  $\langle h_2 \rangle$ -YFeO<sub>3</sub> и o-YFeO<sub>3</sub> не наблюдалось по сравнению с трехкомпонентным моделированием (рис.3.6a).

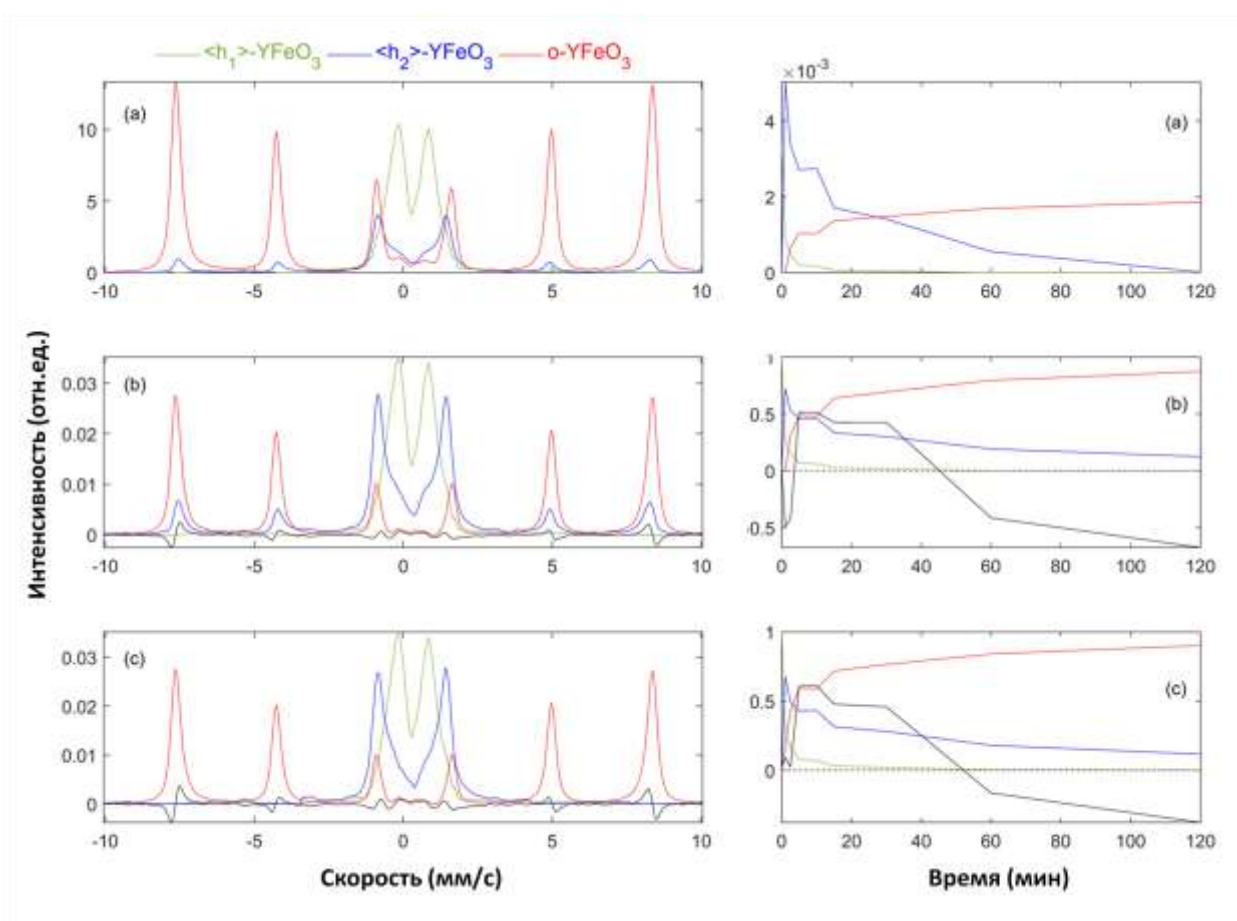


Рисунок 3.6. Разрешенные спектры (слева) и кинетические профили( справа) для а) 3х компонентной MCR модели; б) 4х-компонентной модели с ограничением первых трех компонент в) 4х-компонентной модели с ограничением

*локального ранга для  $\langle h2 \rangle$  -YFeO<sub>3</sub>. Черная линия соответствует четвертому компоненту без ограничений[251]*

Тем не менее, четвертый компонент дает информацию о природе нелинейных изменений отдельных компонент. В частности, наличие профилей первой производной в спектральных областях, где вклады  $\langle h2 \rangle$  -YFeO<sub>3</sub> и o-YFeO<sub>3</sub> частично перекрываются, указывает на смещение положения пика. Следует отметить, что величина такого сдвига достаточно мала и составляет менее 0,01 мм/с, но, тем не менее, оказывает значительное влияние на результаты MCR. Чередование положительного и отрицательного сигнала позволяют предположить, что положение линий компонента o-YFeO<sub>3</sub> случайно меняются от спектра к спектру и эти вариации не связаны с физико-химическими процессами, протекающими в изучаемой системе. Для улучшения качества модели, основным критерием надежности которой в данном случае является отсутствие в спектральном профиле  $\langle h2 \rangle$  -YFeO<sub>3</sub> линий o-YFeO<sub>3</sub>, было добавлено ограничение локального ранга – обнуления точек спектрального профиля  $\langle h2 \rangle$  -YFeO<sub>3</sub> в областях, где проявляются минимумы и максимумы в четвертом компоненте. На рис.3.6с приведены спектральные и концентрационные профили MCR модели с частичными спектральными и концентрационными ограничениями, а так же локальным ограничением ранга. В качестве начальных оценок спектральных профилей использовались профили, полученные при трехкомпонентном моделировании (рис. 3.6а). Использование локального ограничения ранга привело к небольшому увеличению несоответствия (3,1%), при этом доля объясненной дисперсии почти не изменился. Надежность полученного решения MCR определяется хорошим согласием между полученными разрешенными спектрами отдельных компонент и подспектрами, полученными в результате традиционной обработке в[252]. Анализ полученных концентрационных профилей (рис. 3.6с справа) позволяет предположить кинетическую систему первого порядка для трех кристаллических фаз ортоферрита иттрия, где фаза  $\langle h2 \rangle$  -YFeO<sub>3</sub> образуется из фазы  $\langle h1 \rangle$  -YFeO<sub>3</sub> и постепенно распадается с образованием стабильной орторомбической фазы o-

$\text{YFeO}_3$ . Следует обратить внимание на различие в скоростях превращения процессов  $\langle h1 \rangle - \text{YFeO}_3 \rightarrow \langle h2 \rangle - \text{YFeO}_3$  и  $\langle h2 \rangle - \text{YFeO}_3 \rightarrow o\text{-YFeO}_3$ . Первое превращение происходит почти мгновенно. Это объясняется тем, что при таком переходе окружении  $\text{Fe}^{3+}$  практически не изменяется, поскольку структуры  $\langle h1 \rangle - \text{YFeO}_3$  и  $\langle h2 \rangle - \text{YFeO}_3$  отличаются только углом поворота группы атомов FeO вдоль оси 120.

Второе превращение происходит медленнее за счет постепенного объединения сформированных кристаллов  $\text{YFeO}_3$  с образованием ромбических наночастиц ортоферрита иттрия. Рост этих частиц в первую очередь определяется массопереносом в системе. Систематический сдвиг пиков  $o\text{-YFeO}_3$ , который зависит от продолжительности термообработки, подтверждает изменение размера кристаллов для этой конкретной фазы. Таким образом, анализ кинетических зависимостей, полученных с помощью MCR, позволил не только идентифицировать отдельные фазовые превращения в многофазной системе, но также получить ценную информацию о механизме формирования ортоферрита иттрия, которая не была извлечена с помощью традиционной обработки и интерпретации мессбауэровских спектров.

### **3.3. Обработка мессбауэровских спектров продуктов коррозии испарителя парогенератора**

На заключительном этапе MCR был апробирован на реальных спектрах, полученных при мессбауэровских исследованиях продуктов коррозии, образующихся на внутренней поверхности теплообменной трубы испарительной части прямоточного парогенератора энергетической установки, изготовленной из легированной конструкционной стали 10X2M. Во время эксплуатации парогенератора движение теплоносителя осуществлялось в направлении от основания теплообменной трубы до ее выхода (сверху вниз). Температура теплоносителя в трубе изменялась от 360 °C в основании до 240 °C на выходе. Для исследования процессов коррозии, протекающих при различных температурах, труба была разрезана на 14 равных по длине частей. Пробоотбор продуктов

коррозии с внутренней поверхности трубы заключался в снятии поверхностного слоя. Для этой цели был использован скребок из алюминиевого сплава Д16 для исключения возможного загрязнения образцов железом.

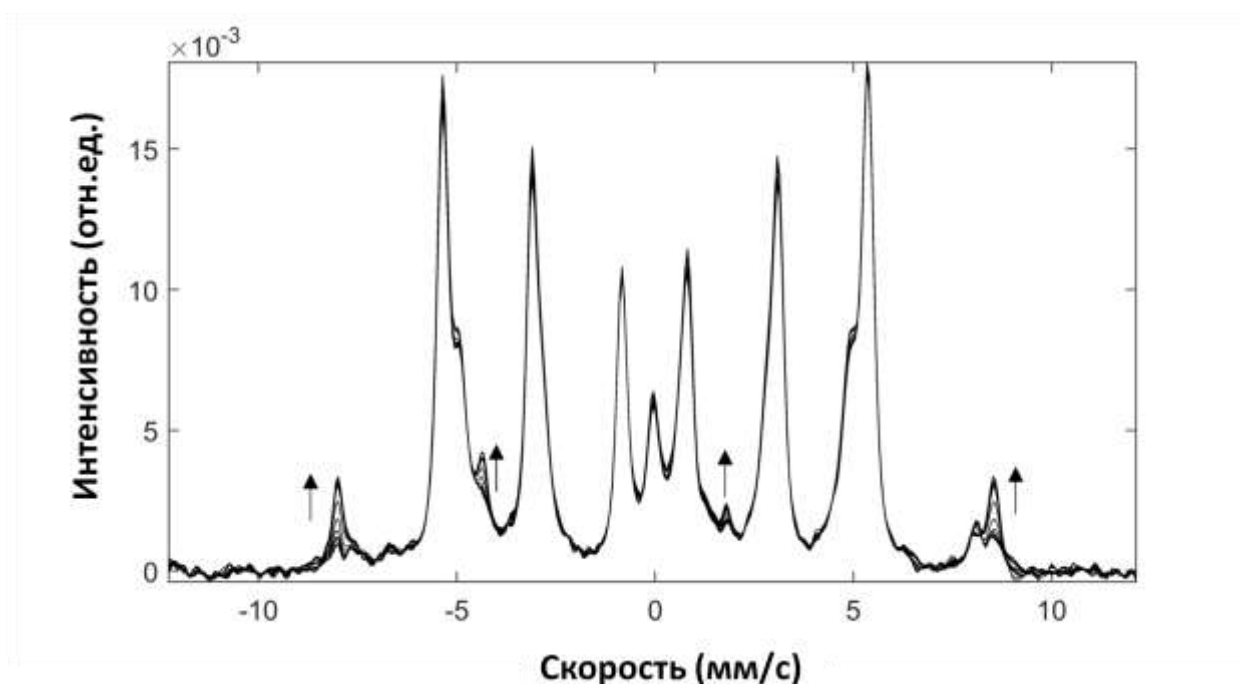
На рис. 3.7 приведено схематичное распределение образцов по длине трубы. Соскоб из каждого участка был измельчен в агатовой ступке до однородного порошкообразного состояния и помещен в пластиковую кювету для измерения мессбауэровского спектра в геометрии на пропускание диаметром 16 мм. Масса образца, помещенного в кювету, не превышала 40 мг, что позволило обеспечить поверхностную плотность, рекомендуемую в соответствии с методологией оптимизации эксперимента, описанной во второй главе. Уменьшение поверхностной плотности приводит к уменьшению сигнала (интенсивностей линий) и, как следствие, к увеличению времени анализа для достижения приемлемого соотношения сигнал/шум. С другой стороны увеличение поверхностной плотности приведет к нарушению билинейности за счет эффекта насыщения, который проявляется в нарушении линейной связи между содержанием и интенсивностью сигнала, а так же уширению спектральных линий.



Рисунок 3.7. Распределение образцов по длине теплообменной трубы испарительной части парогенератора.

Спектры подготовленных образцов были измерены на мессбауэровском спектрометре фирмы WissEl (Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Darmstadt, Germany) в геометрии на пропускание в режиме постоянных ускорений с источником  $^{57}\text{Co}$  в матрице родия активностью 25 мКи. Диапазон изменений скорости подвижной части доплеровского модулятора, с установленным на нем источником, составлял от -12 мм/с до +12 мм/с. Изменение скорости осуществлялось с использованием треугольного сигнала, который состоял из двух

равноускоренных участков с противоположными знаками ускорения, соединенных между собой по синусоидальному закону. Равноускоренные участки обеспечивали линейное изменение скорости в заданном диапазоне, а синусоида плавное изменение ускорения между этими участками. Таким образом, предложенный закон движения позволяет воспроизводить заданную скорость с минимальной погрешностью. Расстояния между источником, коллиматорами и детектором (пропорциональным счетчиком) выбирались исходя из рекомендаций, предложенных в разделе 2.1. Время накопления каждого спектра составляло от 30 до 60 часов до обеспечения соотношения сигнал/шум для основных линий спектра не менее 25. Калибровка скорости подвижной части модулятора осуществлялась путем измерения стандартного образца  $\alpha$ -Fe, все изомерные сдвиги приводятся относительно этого стандарта. Каждый полученный в ходе измерений Мессбауэровский спектр был нормирован на общую площадь и на значение фона для устранения различий во времени накопления спектров и массы образца. Кроме того из спектров была убрана базовая линия (спектры были смещены на нулевое значение фона), а значения интенсивностей в каждой точке спектра умножены на  $\cdot 10^{-3}$ . Нормированные спектры соскобов с различных участков трубы исследуемого парогенератора приведены на рис. 3.8.





*Рисунок 3.8 Мессбауэровские спектры различных участков трубы парогенератора ЭУ. Стрелками показано направление изменений спектральных линий.*

Во всех спектрах наиболее интенсивный сигнал в центральной части (6 интенсивных линий при скоростях -5.5; -3.2; -0.9; 0.9; 3.2; 5.5 мм/с) не соответствует продуктам коррозии (оксидам или гидроксидам). Для выявления природы этого сигнала был измерен мессбауэровский спектр стали 10X2М из которой была изготовлена теплообменная труба испарительной части парогенератора (рис.3.9). На рис.3.9 и 3.8 видно, что центральная часть спектров анализируемых образцов соответствует материалу конструкционной стали трубы, который был занесен в анализируемые образцы на этапе пробоотбора. В результате традиционной математической обработки спектра стали было определено 6 локально-неоднородных состояний железа – 5 секстетов и один синглет. Параметры мультиплетов приведены в таблице 3.1.

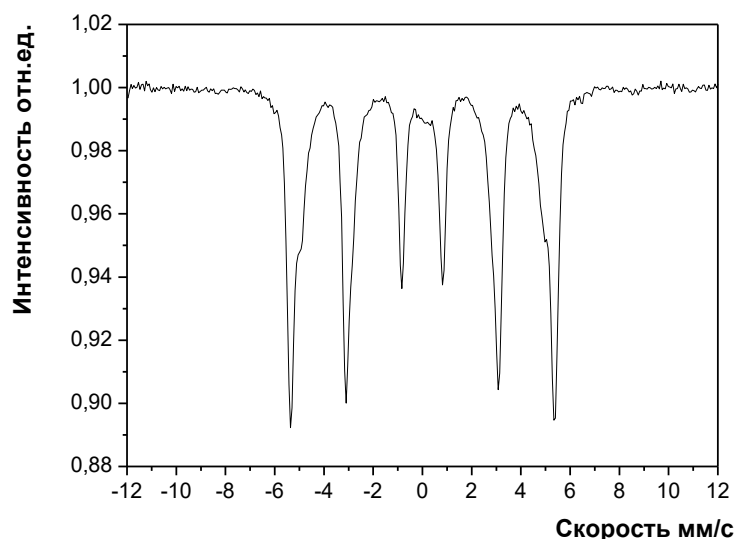
*Таблица 3.1. Параметры сверхтонкой структуры отдельных локально-неоднородных состояний атомов железа в стали 10X2М. Погрешность определенных параметров составила 0,005*

№	Мультиплет	IS(мм/с)	QS(мм/с)	Heff(мм/с)	Отн. содерж.(%)
1	Синглет1	0.12	-	-	1.63
2	Секстет1	-0.02	-0.02	32.98	36.00
3	Секстет2	0.05	-0.01	30.96	15.65
4	Секстет3	-0.27	-0.01	29.99	10.80
5	Секстет4	0.09	-0.01	33.62	30.30
6	Секстет5	-0.18	0.01	28.37	5.61

Параметры секстетов соответствуют металлическому железу с различной долей примесных атомов в ближнем окружении. Синглет – примесь железа (с

относительным содержанием 1.63%), находящегося в ближайшем окружении фазы, образованной преимущественно легирующими добавками.

Таким образом, представляющие интерес для исследования фазы продуктов коррозии имеют слабый вклад в спектры по сравнению с фоновым сигналом – материалом самой трубы. На рис.3.8. изменения спектрального сигнала происходили только на мало интенсивных линиях, расположенных на скоростях - 7,99 мм/с, -4,32 мм/с, 1,80 мм/с и 8,52 мм/с, в то время как основные, наиболее интенсивные, линии секстета на скоростях -5,36 мм/с, -3,10 мм/с, -0,83 мм/с, 0,82 мм/с, 3,01 мм/с и 5,34 мм/с относились к фазам трубы (на рис.3.8 направление изменения линий продуктов коррозии обозначены стрелками).



*Рисунок 3.9. Спектр конструкционной стали 10Х2М*

Предварительная обработка данных с использованием МГК и SVD (сингулярное разложение) показало наличие трех основных вкладов в спектр. Первый вклад, составляющий более 92% от общей дисперсии сигнала, связан со спектром трубы, в то время как оставшиеся два вклада, связанные с потенциальными продуктами коррозии и описывают 3,8% и 1,6% общей дисперсии соответственно. Спектр 12-го образца, в котором присутствовали наиболее интенсивные сигналы от продуктов коррозии, был разложен на отдельные подспектры. При этом, параметры и соотношения мультиплетов, относящихся к

материалу трубы были зафиксированы. Помимо этого спектрального вклада были определены параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ) продуктов коррозии (рис.3.10а) – секстет, относящийся к фазе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Corr1) и парамагнитный дублет (Corr2). Следует отметить, что при разложении на три подспектра (подспектр материала трубы и два мультиплета, соответствующие продуктам коррозии) хи-квадрат был незначительно больше единицы, что свидетельствует о недостаточном числе вписанных в спектр мультиплетов. Наилучшее значение хи-квадрат (около единицы) было достигнуто при описании спектра пятью подспектрами (четырьмя мультиплетами и подспектром материала трубы), что может свидетельствовать о дефиците ранга матрицы данных.

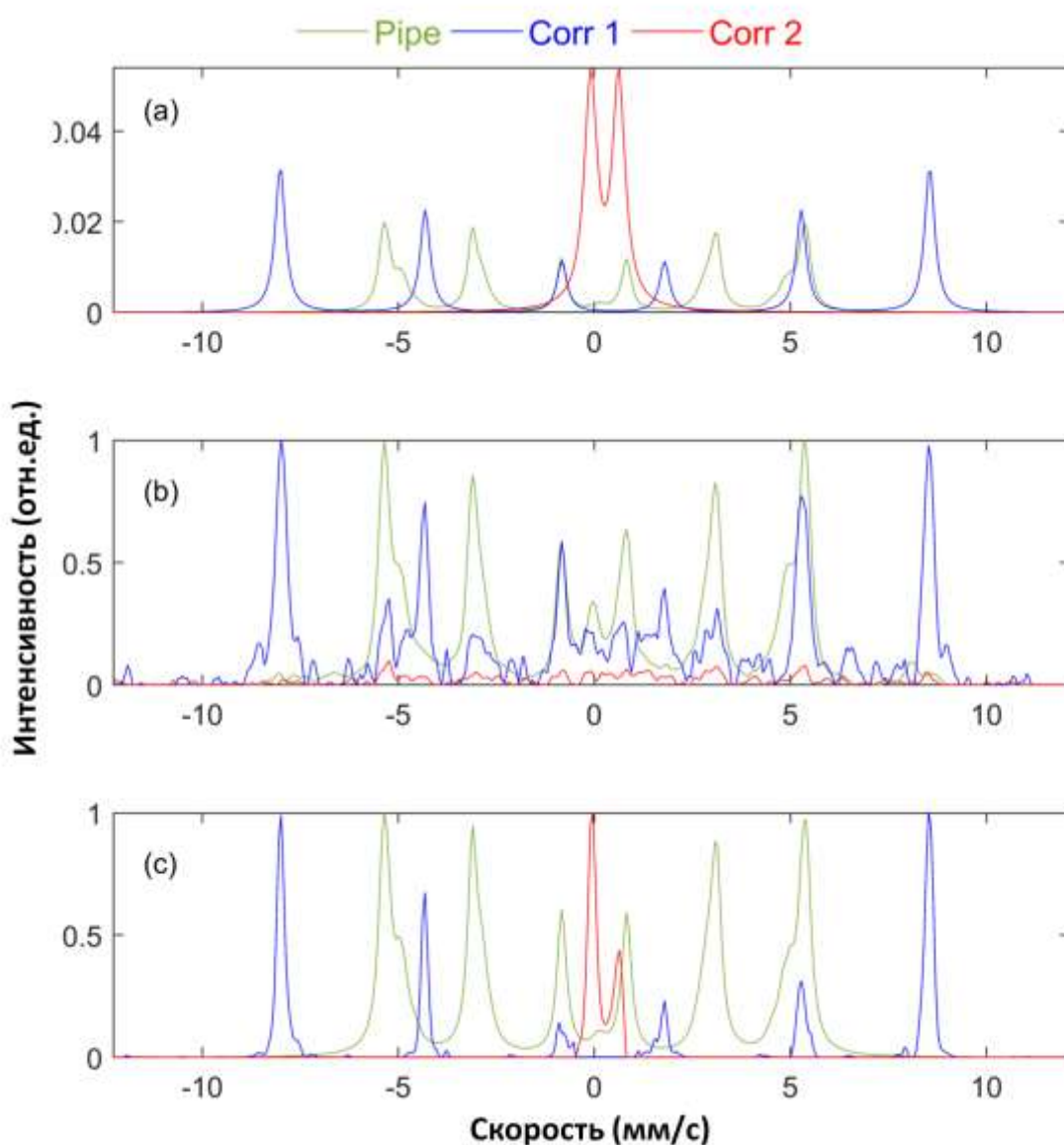


Рисунок 3.10. Спектральные профили отдельных компонент полученных а) традиционной обработкой мессбауэровских спектров 12 образца б) спектров, разрешенных трехкомпонентной моделью MCR, полученных после анализа матрицы данных  $D_{corr}$ , в) тех же спектров, разрешенных с помощью применения расширенной структуры данных  $\mathbf{Daugm2} = [\mathbf{Dpipe}; \mathbf{Dcorr}; \mathbf{Dasynch}]$  с локальным ограничением ранга[251].

Для обработки методом MCR спектры от различных участков трубы были собраны в единую матрицу, где каждая строка соответствовала определенному спектру. В качестве первоначальных оценок были использованы кинетические профили трех компонент, полученные методом SIMPLISMA, а в качестве ограничений – неотрицательность интенсивностей линий и содержаний компонент. Полученные в результате MCR спектральные профили отдельных компонент приведены на рисунке 3.10b. Несмотря на то, что показатели качества решения принимают удовлетворительные значения (модель объясняет 99,98% данных, а показатель несоответствия составил 1,2%) разрешенные спектральные профили не соответствуют мультиплетам, полученным в результате традиционной обработки. Разрешенный спектр первого продукта коррозии  $Corr1$  частично смешан со спектром трубы, который в свою очередь включает в себя парамагнитный дублет, относящийся ко второму продукту коррозии. Разрешенный спектр второго продукта коррозии  $Corr2$ , по-видимому, не имеет физического смысла. Поскольку спектральный отклик каждого отдельного компонента смеси смешивается с откликом от материала трубы, использование известного спектра трубы в качестве ограничений или в качестве начальной оценки спектрального профиля при MCR моделировании может существенно улучшить качества разложения. Информация о профиле спектра трубы были заданы в MCR путем построения расширенной матрицы по столбцам  $\mathbf{Daugm1} = [\mathbf{Dpipe}; \mathbf{Dcorr}]$  с  $\mathbf{Dpipe}$  вектором, содержащим вклад чистой трубы, и  $\mathbf{Dcorr}$  - матрицей спектров смешанных продуктов коррозии. На рис.3.11 приведены спектральные и концентрационные профили, полученные в результате MCR моделирования с использованием расширенной матрицы  $\mathbf{Daugm1}$  (ограничения: неотрицательность

и унимодальность в разрешенных спектральных и концентрационных профилях). Использование спектра трубы позволило существенно уменьшить ее вклад в разрешенные спектральные профили продуктов коррозии. Тем не менее разрешение центрального дублета, связанного с продуктом Corr 2, не было удовлетворительным, поскольку его линии существенно отличались по интенсивности и ширине. Кроме того показатели качества модели существенно ухудшились по сравнению с первоначальным разложением без использования спектра трубы в качестве ограничений и составили 91,1% объясненной дисперсии и 29,8% несоответствия.

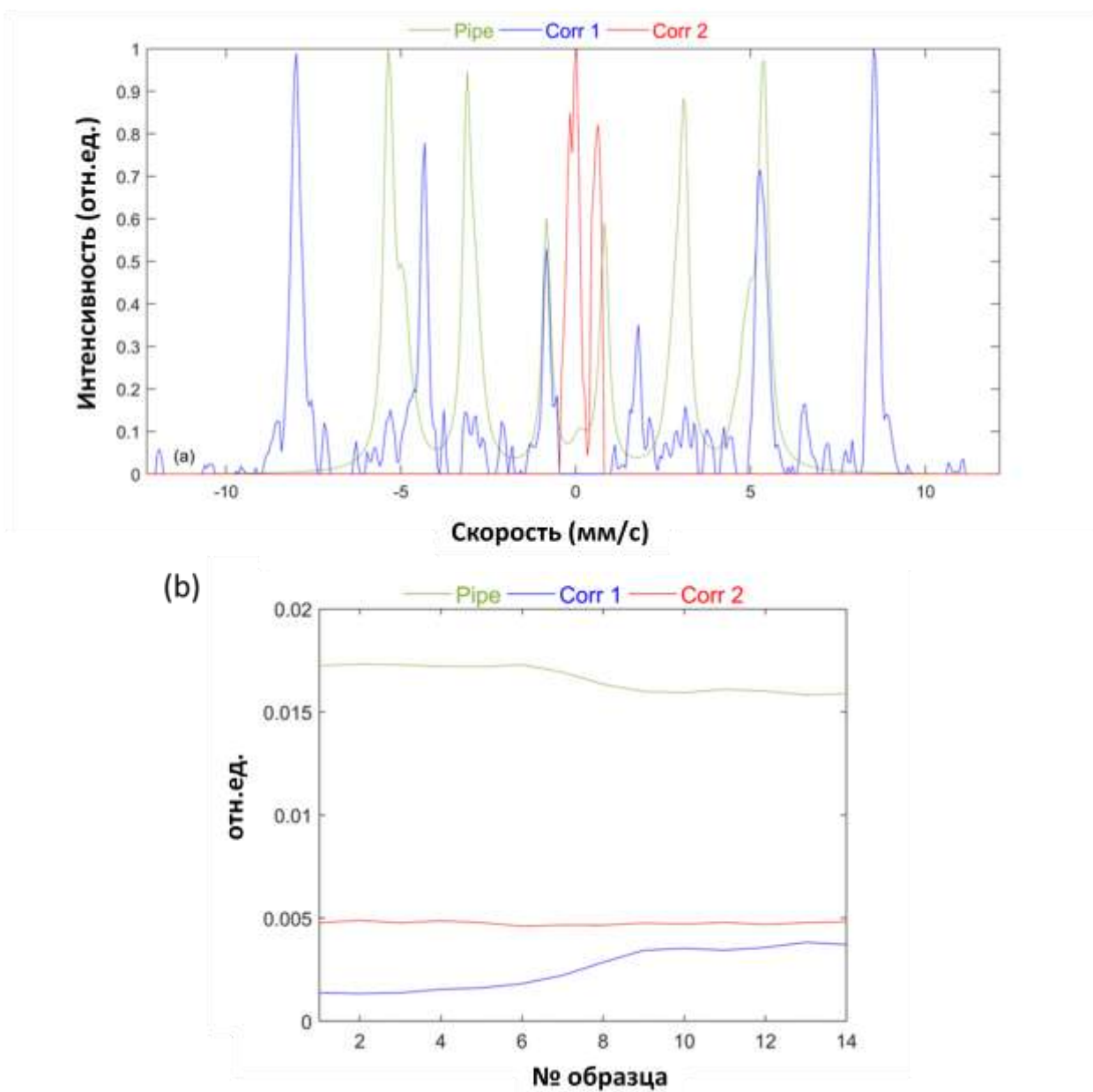


Рисунок 3.11 Разрешенные спектры (а) и концентрационные профили (b) для расширенной по столбцам матрицы  $Daugm1 = [Dpipe; Dcorr]$  [251].

Для того чтобы добиться более полного соответствия отдельных спектров продуктов коррозии  $Corr1$  и  $Corr2$  с их мультиплетами, полученными традиционной обработкой, исходная матрица данных  $Dcorr$  была предварительно разложена на две подматрицы одинакового размера, содержащие спектральные компоненты (одна матрица) и продукты коррозии (вторая матрица). Разложение было основано на двумерной (2T2D) корреляционной спектроскопии[253]. В данном методе сравнивается пара спектров, содержащих эталонный спектр  $r(u)$  и спектр образца  $s(u)$ , с помощью кросс-корреляционного анализа на основе уравнения (3.4) и (3.5):

$$\phi(v_1, v_2) = \frac{1}{2} [s(v_1) \cdot s(v_2) + r(v_1) \cdot r(v_2)] \quad (3.4)$$

$$\psi(v_1, v_2) = \frac{1}{2} [s(v_1) \cdot r(v_2) - r(v_1) \cdot s(v_2)] \quad (3.5)$$

где  $u$  заданная спектральная переменная,  $\phi(u_1, u_2)$  - синхронный спектр и  $\psi(u_1, u_2)$  - асинхронный спектр. В основе корреляционного 2T2D анализа лежит интерпретация синхронных и асинхронных двумерных корреляционных карт, которые показывают изменения интенсивностей линий, связанных с одним и тем же (синхронным) источником, и с разными (асинхронными) источниками. Выбирая чистый спектр трубы в качестве эталона  $r(u)$ , можно отделить спектральные изменения, связанные с продуктами коррозии, от изменений, связанных с подспектром трубы. На рис.3.12 приведены синхронные и асинхронные двумерные корреляционные карты.

Синхронная карта содержит в основном сложный секстетный подспектр чистой трубы  $r(u)$  и практически не изменяется от образца к образцу (сигнал материала трубы остается постоянным в течении всего эксперимента). На асинхронной карте помимо пиков, соответствующих материалу трубы появляются новые пики при - 8 мм/с, -4,3 мм/с, 5,2 мм/с и 8,5 мм/с, которые обусловлены

появлением компонента Corr 1 и пики на скоростях -0,1 мм/с и 0,6 мм/с, соответствующие компоненту Corr2. На этой карте положительные корреляции в большей степени связаны со спектром материала трубы, в то время как отрицательные корреляции относятся к продуктам коррозии.

Такие асинхронные карты использовались для отделения компонентов спектра, связанных с продуктами коррозии от подспектра материала трубы (рис.3.13). Для этого исходная двумерная асинхронная карта (рис.3.13а) представлялась в одномерном виде (зависимость относительной интенсивности от скорости) с положительными и отрицательными пиками, соответствующими материалу трубы и продуктам коррозии, соответственно (рис.3.13б).

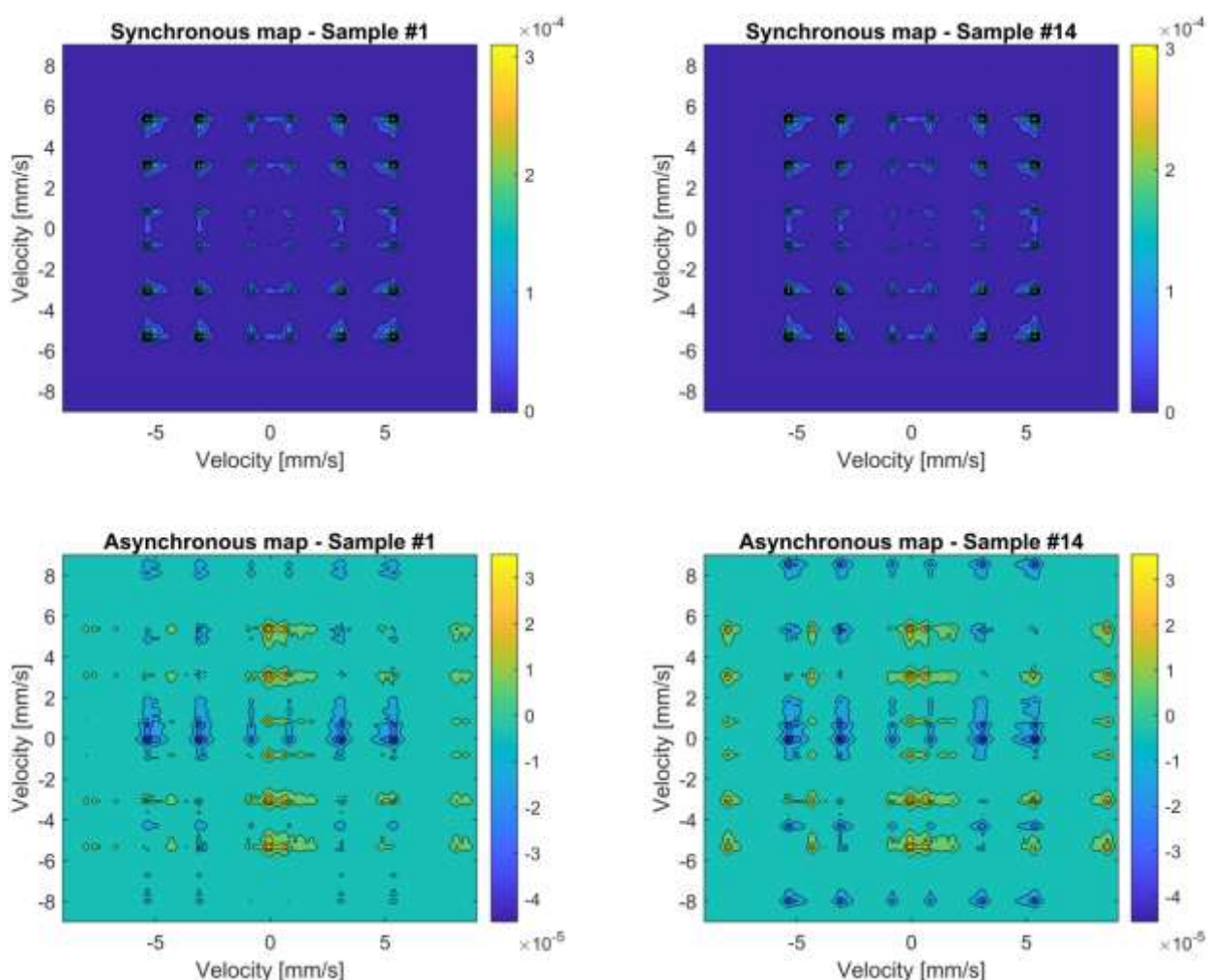


Рисунок 3.12 Сравнение синхронных (вверху) и асинхронных (внизу) двумерных корреляционных карт, полученных процедурой 2T2D между первым и последним (14м) спектром[251].

Положительные пики обнулялись для выделения из спектров сигналов, связанных с продуктами коррозии (рис.3.13с). Далее значения интенсивностей в каждой точке спектра возводились в квадрат для инвертирования знака данных (рис.3.13d). Каждый ряд ( $u \times u$ ) асинхронной матрицы суммировался, для получения уникального вектора, представляющего собой общую форму спектра смешанных продуктов коррозии. Эта процедура повторялась для всех 14 образцов, а восстановленные спектры собирались в матрицу *Dasynch* (рис. 3.13f). Таким образом, полученная матрица *Dasynch*, содержала спектральные вклады, связанные преимущественно с продуктами коррозии для всех 14 участков трубы.



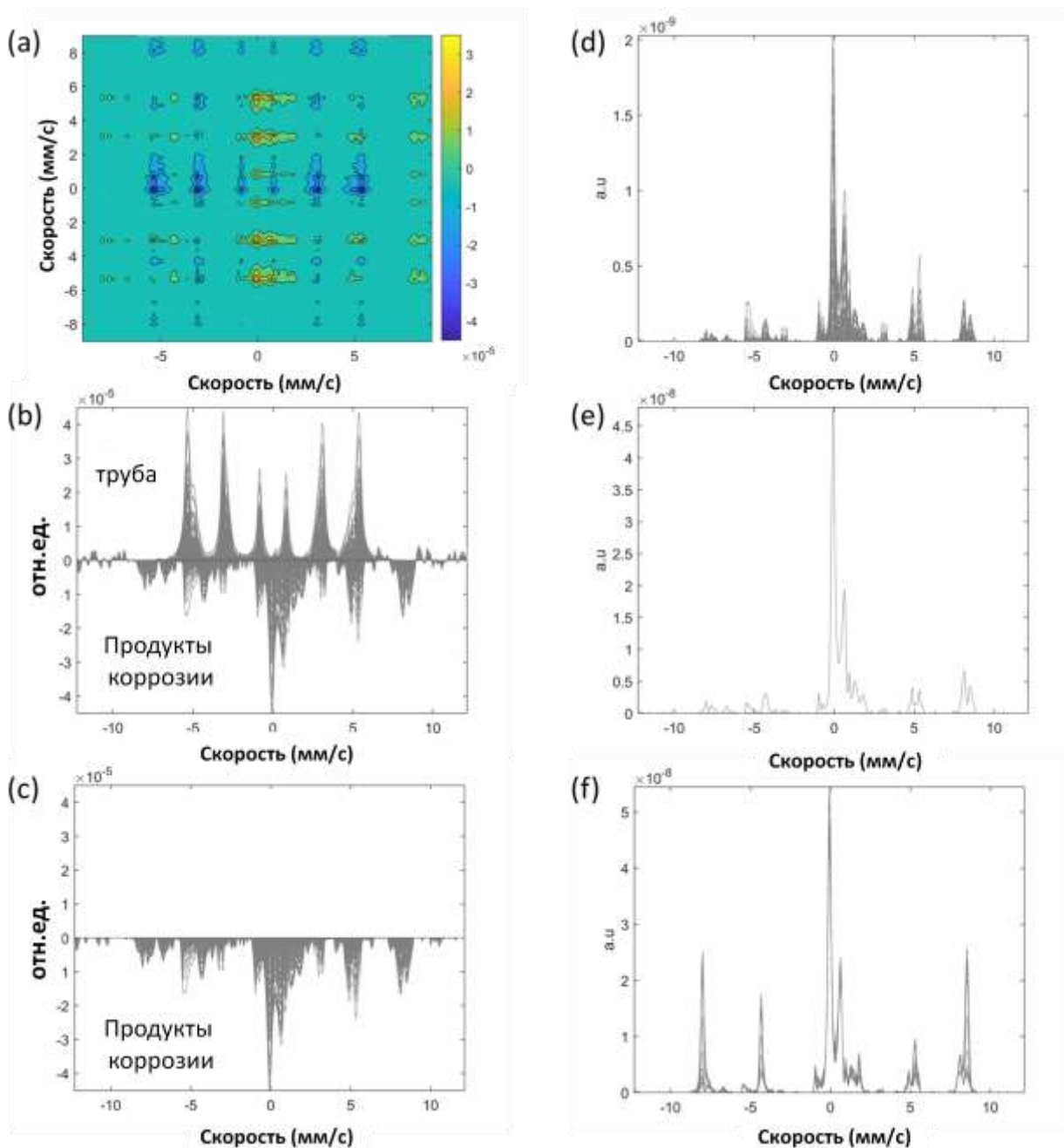


Рисунок 3.13. Восстановление спектров продуктов коррозии из 2D2D асинхронной корреляционной матрицы(а). Асинхронная матрица, представленная в одномерном виде (b), с обнуленными положительными корреляциями (c), возведенными в квадрат (d). Суммированные строки асинхронной матрицы (e), спектры выделенных продуктов коррозии всех исследуемых образцов для матрицы *Dasynch* (f) [251].

Полученная матрица *Dasynch* использовалась в дальнейшем MCR разложении. Для этого матрицу *Dasynch* добавили в новую расширенную матрицу  $Daugm2 = [Dpipe; Dcorr; Dasynch]$ . Ограничения были установлены таким образом,

что бы компонент трубы присутствовал только в первых двух подматрицах, а продукты коррозии отсутствовали только в первой подматрице. Следует отметить, что попытки определить начальные условия с использованием EFA не увенчались успехом из-за наличия значительных перекрытий линий. Вместо этого, использовались теоретические профили подспектров, приведенные на рис.3.10а. Разрешенные спектры после MCR-разложения матрицы Daugm2 показаны на рисунке 3.10с. По сравнению с результатами разложения матрицы Dcorr (рис.3.10b), полученные спектральные профили значительно лучше согласуются с подспектрами отдельных компонент, полученными традиционным методом обработки.

Однако, несмотря на это, найденные спектральные профили имеют не вполне физический смысл с точки зрения мессбауэровской спектроскопии. Например, интенсивности первой-шестой, второй-пятой и третьей-четвертой линий секстета Corr1 должны быть равны между собой, что строго не соблюдается, тоже касается и интенсивностей линий дублета Corr2. Эта проблема может быть решена путем разработки специальных "мессбауэровских" ограничений для MCR, таких как связь интенсивностей линий и расстояний между ними в соответствии с известными физическими параметрами резонансных ядер (вероятности ядерных переходов или значения  $g$  - ядерного гиромагнитного отношения). На рис.3.14 приведены профили изменения содержания продуктов коррозии по длине трубы парогенератора ЭУ. Содержание первого продукта коррозии ( $Fe_2O_3$ ) незначительно меняется до 6 образца, далее происходит его плавное увеличение до 9 образца и выход на плато. Содержание второго продукта коррозии (предположительно гидрооксида железа) практически не изменяется от образца к образцу. Такие равномерные и монотонные изменения содержания продуктов коррозии вдоль трубы не противоречат общим представлениям процесса коррозии, так как физико-химический состав теплоносителя не изменяется вдоль трубы, а только равномерно растет его температура. Однако необходимо отметить, что эти профили следует использовать с осторожностью, поскольку разрешенные

спектры не в полной мере согласуются с физическими представлениями о мессбауэровском эффекте.

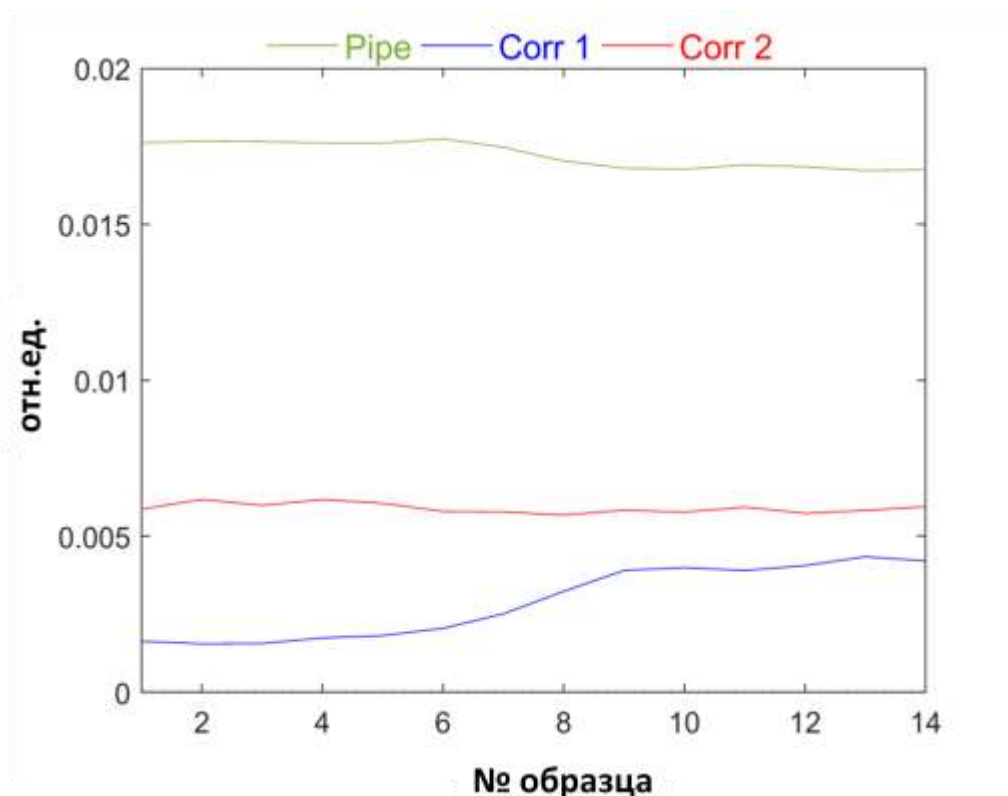


Рисунок 3.14. Концентрационные профили трех компонент полученные из спектров трубы парогенератора ЭУ[251]

По сравнению с трехкомпонентным решением, приведенном рис.3.9b, использование Daugm2 приводит к ухудшению показателей качества моделей – доля несоответствия модели исходным данным составила 11,5% при объясненной дисперсии 98,6%. С целью выявления потенциальных источников дисперсии, не учитываемой трехкомпонентной моделью, были исследованы спектры остатков между исходными спектрами и спектрами, восстановленными трехкомпонентной моделью (рис.3.15). На спектрах остатков (рис.3.15, красная сплошная линия) наблюдаются резкие отрицательные пики с амплитудой превышающей шум при скоростях - 8,0 мм/с, -3,1 мм/с, -0,04 мм/с, 3,1 мм/с и 8,5 мм/с; и положительный пик при скорости 8,1 мм/с. Отрицательные пики могут отражать разницу в величине сигнала между исходными и восстановленными данными или наличие отклонений от идеальной билинейной модели. Положительный пик, скорее всего,

означает, что для описания матрицы данных Daugm2 необходим дополнительный компонент. Для проверки этой гипотезы, была построена 4x-компонентная MCR модель, где в качестве начальных оценки концентрационных профилей (матрицы С) использовался метод SIMPLISMA. Спектры первых 3 компонент, разрешенных трех-компонентной MCR моделью (рис.3.10с) были зафиксированы, чтобы предотвратить изменение профилей этих компонент в процессе моделирования. В качестве начальной оценки четвертого спектрального профиля был выбран секстет с положением шестой линии на скорости 8,1 мм/с, полученный с помощью традиционной обработки 12го образца. Разрешенные спектральные и концентрационные профили всех исследуемых образцов приведены на рис.3.16.

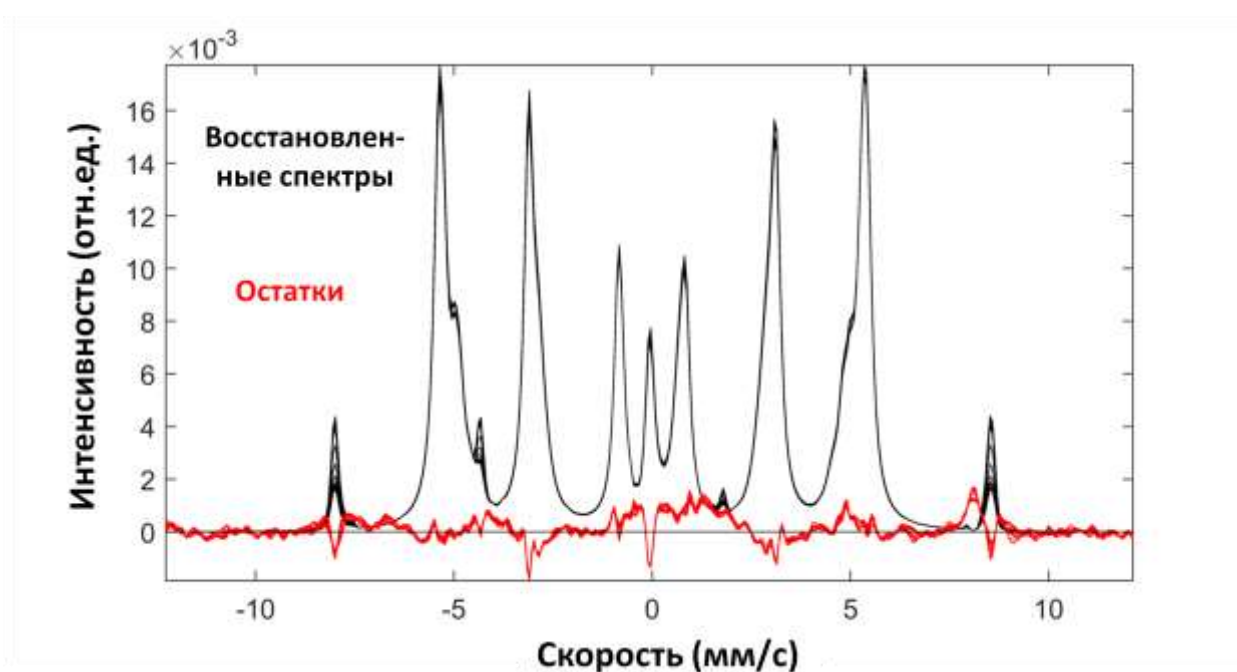


Рисунок 3.15. Восстановленные спектры 3-компонентной MCR-модели, полученной с использованием  $Daugm2 = [Dpipe; Dcorr; Dasynch]$  (черные линии) и спектры остатков – разницы между исходными и восстановленными спектрами[251].

Оптимизированный спектр Corr3 характеризуется секстетом с искаженными по амплитуде и форме пиками. Содержание компонента Corr3 остается неизменным во всех образцах.

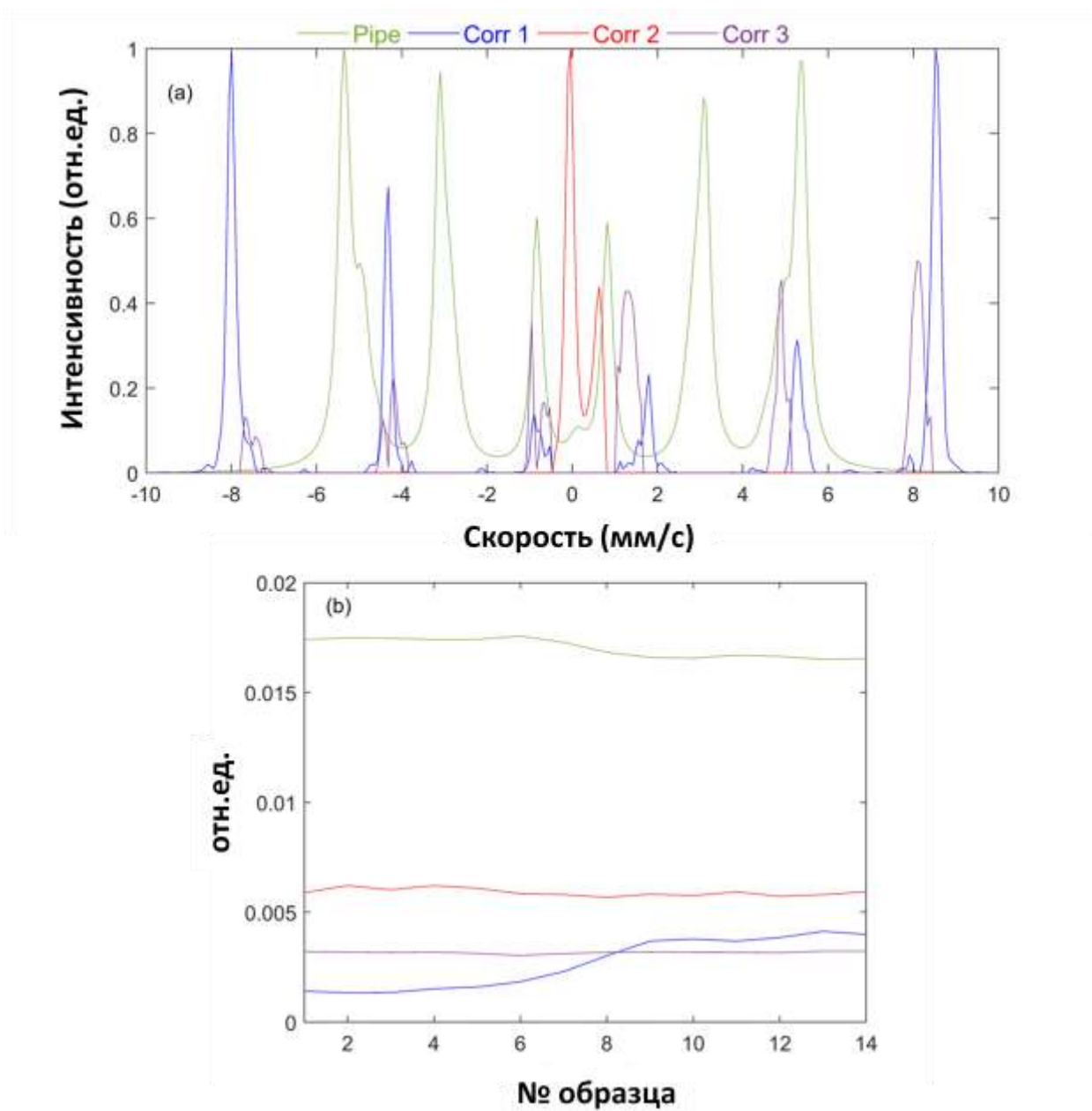


Рисунок 3.16 Разрешенные спектры(a) и концентрационные профили (b) полученные с помощью 4-компонентной MCR-моделью с использованием расширенной матрицы  $Daugm2 = [Dpipe; Dcorr; Dasynch]$  и дополнительным компонентом  $Corr3[251]$ .

Использование Corr 3 в MCR-модели привело к некоторому улучшению показателей качества – несоответствие модели исходным данным уменьшилось с 11,5% до 8%, в то время как процент объясненной общей дисперсии увеличился с 98,6% до 99,3%. Такое улучшение модели подтверждает присутствие в спектрах дополнительного спектрального компонента Corr 3, однако степень его

спектральных вариаций находится в пределах уровня шума вследствие чего этот компонент не может быть четко определен с помощью MCR-моделирования. Дальнейшее исследование остатков не выявляет никакой дополнительной структуры, которая может быть потенциально приписана еще одному спектральному компоненту.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что по сравнению с большинством спектроскопических методов, в которых широко применяется MCR, получение спектральных и концентрационных профилей из мессбауэровских спектров является достаточно сложной задачей. В первую очередь из-за длительности мессбауэровского эксперимента количество спектров, получаемых при реальных исследованиях, как правило, не велико, что отрицательно влияет на качество разложения MCR, особенно, в случае большого числа компонент. Другие проблемы связаны с существенным перекрытием спектральных линий мультиплетов, соответствующих различным окружениям резонансного атома, наличие шума и возможные нарушения билинейности в некоторых спектральных областях. Тем не менее, в работе показано, что с учетом этих ограничений MCR может быть успешно использован для обработки серий мессбауэровских спектров. Так частично ограниченные модели MCR были успешно использованы для выявления нелинейных изменений в интенсивностях спектров, в то время как подход 2T2D позволил отделить сложный фоновый вклад спектра, который был получен из априорной информации, от целевых сигналов, что существенно улучшило качество MCR-разложения. По сравнению с традиционной обработкой мессбауэровских спектров, MCR обладает рядом преимуществ - меньшей субъективностью при выборе числа спектральных компонент и начальных параметров мультиплетов, а также возможностью автоматизированной обработки большого числа спектров. Несмотря на относительную сложность в интерпретации концентрационных и спектральных профилей в сложных данных с большим числом вкладов, на основе их можно сделать выводы о динамике изучаемых систем. В целом, использование MCR может быть рекомендовано для обработки мессбауэровских спектров систем, для которых имеется

предварительная информация или число компонент не превышает трех. Разработка специальных ограничений, связанных с физическими особенностями эффекта Мессбауэра, может значительно расширить применимость MCR для обработки спектров более сложных систем или образцов, для которых недоступна априорная информация о числе компонент или их спектральных и кинетических профилей.

#### **Глава 4. Повышение чувствительности и селективности метода РФА при анализе многокомпонентных смесей за счет применения метода проекций на латентные структуры**

В данной главе будет рассмотрена возможность повышения чувствительности метода энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФА-ЭД) за счет применения ПЛС-регрессии на примере количественного элементного анализа лантанидов в диапазоне промышленно-значимых концентраций. Следует отметить что неотъемлемой частью применения методов многомерной градуировки для определения сразу нескольких компонентов является создания подходящего дизайна градуировочных образцов, который должен удовлетворять следующим требованиям: открываешь AP Боголмолова и переписываешь оттуда. По этому на первом этапе настоящего исследования был предложен новый дизайн многокомпонентных смесей, удовлетворяющий этим требованиям. Может разработку дизайна тоже здесь упомянуть, раз она есть?

При переработке отработанного ядерного топлива, обработке монацита (руды, содержащей редкоземельные элементы) и контроля некоторых технологических процессов, связанных с использованием редкоземельных элементов существует необходимость одновременного количественного определения лантанидов, присутствующих в растворах в низких концентрациях [254,255]. В настоящее время эти задачи решаются, как правило, с помощью применения дорогостоящих и трудоемких инструментальных методов, таких как, например, ИСП-МС (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой) или АЭС (атомно-эмиссионной спектроскопии). В связи с этим поиск более простых альтернативных методов, является актуальной задачей. Например, в работе [256] приводятся исследования по возможности применения химических сенсоров для определения тройной смеси лантанидов, но, как показывают авторы, точность и селективность такого подхода не очень высока. РФА, позволяющий проводить многоэлементный анализ без сложной пробоподготовки, также может рассматриваться в качестве альтернативы сложных инструментальных методов анализа. Содержания лантанидов в большинстве технологических сред находятся в



области минимально определяемых концентраций для РФА-ЭД и ВД-РФА, поэтому из всех разновидностей РФА только применение РФА-ПВО позволит получить значимое соотношение сигнал/шум спектральных линий лантанидов в таких растворах. Кроме того РФА линии отдельных лантанидов существенно перекрываются между собой (интерференционные эффекты), что дополнительно усложняют применение более дешевого и простого в эксплуатации РФА-ЭД. Один из способов уменьшить нижнюю границу определяемых концентраций и минимизировать интерференционные эффекты заключается в применении многомерных (хеометрических) методов обработки данных. В настоящем разделе будут приведены результаты определения содержания лантанидов (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) в диапазоне концентраций ( $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  моль / л) методом РФА-ЭД с обработкой спектральных данных ПЛС-регрессией. Результаты анализа будут сравнены с РФА-ПВО анализом.

Объектом исследования служили водные растворы лантанидов: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd. Смеси были приготовлены из 0,1 М водных растворов нитратов соответствующих лантанидов в 0,01 М азотной кислоте, которые были предоставлены Радиевым институтом им.Хлопина (Санкт-Петербург, Россия). Концентрации лантанидов в смесях варьировали в диапазоне от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  моль / л. После разбавления, все растворы доводили до pH = 2 азотной кислотой (Вектон, Санкт-Петербург, Россия). Полученные смеси с выбранным диапазоном концентраций моделируют объекты анализа при решении практических задач, таких как, например, количественное определение лантанидов в монацитовых рудах, определение лантанидов при переработке отработанного ядерного топлива и других технологических задачах.

РФА-ЭД спектры L-серий лантанидов были измерены на рентгенофлуоресцентном спектрометре с энергетической дисперсией Shimadzu EDX-800HS с Rh анодом рентгеновской трубки. 5 мл образца раствора помещали в пластиковую кювету (2,5 см в диаметре) и закрывали полипропиленовой пленкой толщиной 20 мкм. Все измерения проводились в атмосфере окружающей среды. Спектры были получены при напряжении и токе рентгеновской трубки 15 кВ и 310

мкА соответственно. При этих параметрах рентгеновской трубки наблюдалось максимальное соотношение сигнал / шум. Время накопления спектра составляло 600 с.

Измерения РФА-ПВО спектров проводились на TXRF-спектрометре Rigaku Nanohunter с Mo анодом рентгеновской трубки (при напряжении 50 кВ и токе 0,6 мА) и Si (Li) детектором. В качестве внутреннего стандарта был использован раствор меди с концентрацией 1 ppm, полученный из стандартного раствора меди Merck (Дармштадт, Германия). В каждую анализируемую пробу добавляли внутренний стандарт, после чего 20 мкл полученного раствора помещали на кварцевую подложку, которая затем высушивалась при 50°C. Угол падения возбуждающего излучения рентгеновской трубки на подложку составлял  $0.1^{\circ}$ . Время накопления каждого спектра составляло 300 с.

#### **4.1. Дизайн многокомпонентных смесей**

При построении регрессионных моделей для определения содержания аналитов в многокомпонентных смесях с использованием спектральных данных, в которых присутствует значительное влияние друг на друга сигналов от различных компонентов, важной задачей является выбор концентраций градуировочных и проверочных образцов (дизайн многокомпонентных смесей). Дизайн должен удовлетворять следующим требованиям. Во-первых, концентрации аналита в градуировочных и проверочных смесях должны равномерно покрывать весь концентрационный диапазон, в пределах которого будут определяться содержания аналита. Во-вторых, градуировочные и проверочные образцы, помимо аналита, должны содержать присутствующие в анализируемых образцах компоненты, сигналы которых влияют на сигналы аналита (мешающие компоненты). Это условие необходимо для учета взаимного влияния различных компонентов пробы. При этом концентрации мешающих компонентов в градуировочных и анализируемых образцах должны быть близки. С учетом этих требований наилучшим является полнофакторный дизайн - набор градуировочных и проверочных образцов, в которых аналиты и мешающие компоненты содержатся во всех, возможных для анализируемых образцов, соотношениях, а шаг по

концентрациям у соседних образцов относительно невелик. Существенным ограничением такого дизайна является необходимость использования большого числа градуировочных и проверочных смесей. Причем с ростом числа компонентов количество требуемых смесей растет по степенной зависимости. Например, дизайн градуировочных смесей для двух компонент по пяти уровням концентраций (концентрационные диапазоны компонент разбиты на пять частей) будет включать  $5^2 = 25$ , для трех компонент  $5^3 = 125$ , а для 7-и компонент уже  $5^7 = 78125$  различных градуировочных смесей. При анализе реальных объектов приготовление такого большого количества образцов затруднено, и предпочтение отдается дизайнам, требующим существенно меньшее число градуировочных и проверочных смесей, но, тем не менее, обеспечивающим заданную точность анализа.

Пример градуировочного дизайна для двух компонент приведены в [186], схожий дизайн был использован в работе [187]. Виды дизайнов для большего числа компонент приведены в [188]. Например центральный композиционный план [189] позволяет построить градуировочный набор для трех-четырех компонент, однако этот дизайн предназначен скорее для оптимизации эксперимента, чем для построения градуировочных смесей. Во всех вышеперечисленных дизайнах используются фиксированные уровни концентраций, которые могут принимать только определенные значения, что не позволяет в полной мере учесть влияние различных факторов друг на друга при малом числе уровней (незначительном числе образцов). Единственной возможностью улучшения дизайна в этом случае является увеличение числа уровней, что увеличивает число образцов также как и в полнофакторном дизайне. Это ограничение было успешно обойдено в исследовании [190]. Автор использовал концепцию циклического генератора, которая позволяет заменить изучение всех возможных комбинаций факторов на их ортогональное представление. Подход циклического генератора позволяет успешно создавать градуировочные дизайны с числом образцов равным квадрату уровней. Максимальное число факторов (компонентов) определяется как  $N-1$ , где  $N$  – число образцов, используемых в дизайне (например, для 5-уровневого дизайна

требуется 25 образцов и максимально возможное число учитываемых факторов равно 24). Таким образом, предложенный автором подход позволяет вместо использования огромного количества смесей создавать очень компактные дизайны, требующие малого числа измерений. Однако в этом дизайне количество градуировочных образцов строго фиксировано - это обеспечивает ортогональность компонентов. В том случае, если число образцов ограничено из-за их высокой стоимости, сложностей в приготовлении смесей или высоких трудозатрат более удобными для практического применения являются дизайны с произвольно регулируемым количеством смесей. Задачу построения дизайна таких смесей можно решить, рассматривая градуировочные смеси как равномерно распределенные точки в  $n$ -мерном пространстве, где  $n$ -общее число компонентов пробы. Координатами точек в этом случае будут являться концентрации отдельных компонентов. В литературе описаны примеры реализации подобной идеи [257–260]. Однако алгоритмы, используемые в этих работах требуют значительных вычислительных ресурсов, а исследования [259,260] в основном сосредоточены на экспериментах по компьютерному моделированию и число рассматриваемых экспериментальных точек обычно составляет нескольких сотен, что плохо согласуется с реальным экспериментом в котором, как правило, невозможно провести такое большое число измерений. Другим примером унифицированного дизайна является достаточно распространенный алгоритм Кеннарда-Стоуна [261]. Одно из требований данного алгоритма заключается в обязательном заполнении угловых точек гиперкуба, что приводит к увеличению размера выборки (числа градуировочных образцов) при учете нескольких компонентов на нескольких уровнях. В настоящей работе предлагается подход для проектирования дизайна многокомпонентных градуировочных смесей, в котором не используется фиксированные «уровни» концентрации компонентов. Снятие этого ограничения позволит задавать произвольное количество градуировочных образцов для любого числа анализируемых компонент.

Предлагаемый градуировочной дизайн основан идеи равномерного распределения точек в пространстве произвольной размерности, предложенной в

работе [262]. Предположим, что нам необходимо равномерно распределить  $N$  точек в  $n$ -мерном пространстве. С учетом исходной задачи здесь  $n$  будет количеством компонентов в смеси, а  $N$  будет количеством градуировочных смесей. Объем этого пространства определяется верхними пределами концентраций компонентов. Разобьем весь  $n$ -мерный объем на  $m$  идентичных суб-объемов, предположив, что при заполнении всего объема точками каждый такой суб-объем будет содержать хотя бы одну точку, т. е.  $m \leq N$ . В то же время количество суб-объемов должно быть максимальным: например, для двумерного пространства, содержащего 9–15 точек,  $m$  будет равно 9, если число точек составляет 16–24, то  $m = 16$  и т. д. В общем случае  $m = k^n$ , где  $k$  - целая часть от  $\sqrt[n]{N}$ .

Обозначим через  $S(i)$  количество точек, попадающих во все гиперкубы с 1-го по  $i$ -й, где  $i \in [1, m]$ , а через  $D(i)$  - отклонение от равномерно заполненного объема:

$$D(i) = \{|S(i) - N \cdot i \cdot m^{-1}|\} \quad (4.1)$$

Основным критерием равномерного заполнения будет являться минимум максимального отклонения  $D_{\max} = \max \{D(i)\}$  [262]. На рис.4.1 проиллюстрирован пример распределения девяти точек в двумерном пространстве. Зависимость  $S(i)$  для случайного распределения точек в пространстве приведена на рис.4.1.а слева. В этом примере

$$\begin{aligned} S(i) &= \{2, 2, 4, 5, 5, 6, 7, 9, 9\}; \\ N \cdot i \cdot m^{-1} &= \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9\}; \\ D(i) &= \{1, 0, 1, 1, 0, 0, 0, 1, 0\}, \end{aligned}$$

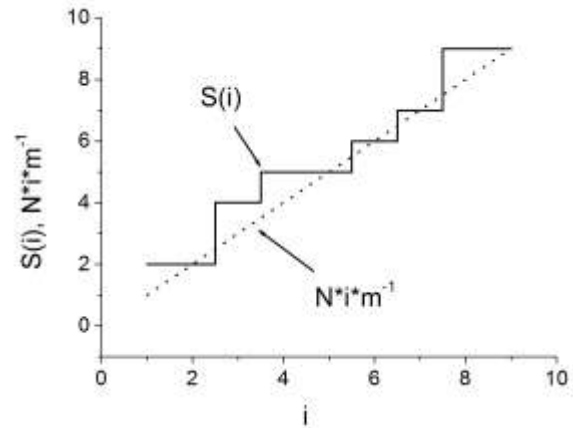
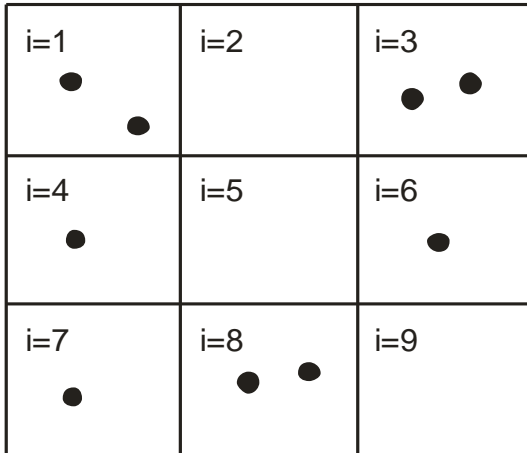
и  $D_{\max} = 1$ .

Для равномерного заполнения, приведенного на рис 1б:

$$\begin{aligned} S(i) &= \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9\}; \\ N \cdot i \cdot m^{-1} &= \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9\}; \\ D(i) &= \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \end{aligned}$$

и  $D_{\max} = 0$ .

a)



b)

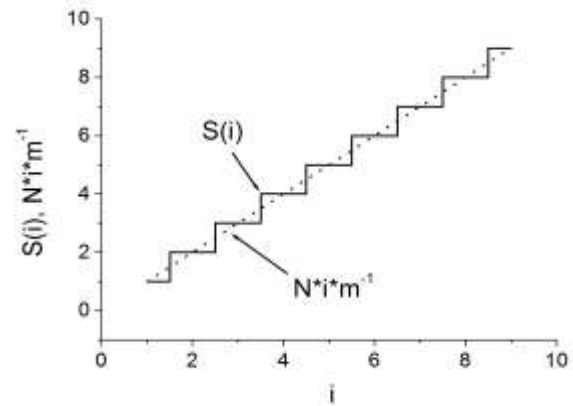
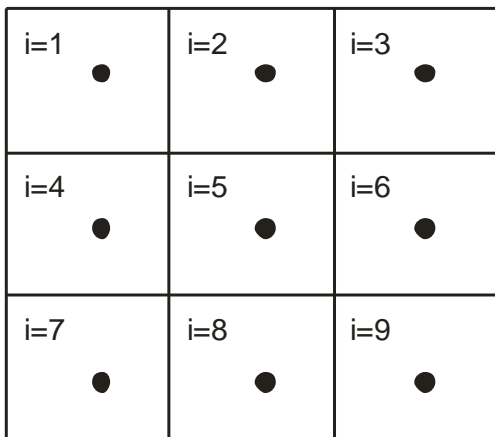


Рисунок 4.1. Пример неравномерного (а) и равномерного (б) заполнения двумерного пространства[263].

Условие минимума  $D_{max}$  является необходимым, но не достаточным, поскольку оно допускает близкое расположение точек в соседних суб-объемах. Более того, в общем случае  $m < N$  и даже при выполнении условия минимума  $D_{max}$  некоторые суб-объемы будут содержать несколько точек, положения которых не учитываются в критерии  $D_{max}$ . Введем дополнительное условие равномерного заполнения и обозначим расстояние между двумя точками  $n$ -мерного пространства через  $r_{l,k}$  ( $l, k \in [1, N]; l \neq k$ ):

$$r_{l,k} = \sqrt{\sum_{j=1}^n (x_{l,j} - x_{k,j})^2}, \quad (4.2)$$

где  $x_{l,j}$  и  $x_{k,j}$  - координаты точек  $l$  и  $k$  на оси  $j$  пространства размерностью  $n$ . Обозначим через  $r_{\min}$  – минимальное из всех пар точек расстояние. Тогда дополнительным критерием равномерности будет максимальное значение  $r_{\min}$ . В соответствии с этими двумя критериями ( $\min \{D_{\max}\}$  и  $\max \{r_{\min}\}$ ) предлагается следующий алгоритм равномерного заполнения  $n$ -мерного пространства  $N$  точками (рис.4.2).

На первом этапе все  $n$ -мерное пространство делится на  $m$  суб-объемов, так как это было описано выше, и инициализируется матрица  $X$ , содержащая координаты всех  $N$  точек:

$$X = \begin{pmatrix} X_{1,1} & X_{1,2} & \dots & X_{1,n} \\ X_{2,1} & X_{2,2} & \dots & X_{2,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ X_{N,1} & X_{N,2} & \dots & X_{N,n} \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

Исходные координаты точек выбираются случайным образом в диапазоне от минимальной до максимальной концентрации, соответствующей каждой оси компоненты. Затем рассчитывается максимальное отклонение этих точек от равномерного распределения  $D_{\max}^X$ .

На втором этапе точки итеративно сдвигаются для нахождения  $\min \{D_{\max}\}$ . Для этого на каждом шаге определяется смещающая матрица  $\Delta X$ , элементы которой содержат случайные сдвиги для координат точек в  $X$ :

$$\Delta x_{l,j} = \text{random}[-\Delta x_{\max}/2; \Delta x_{\max}/2], \quad (4.4)$$

Где  $\Delta x_{\max}$  – максимальный сдвиг для соответствующей координаты. Матрица  $X'$  со смещенными координатами определяется как:

$$X' = X + \alpha * \Delta X, \quad (4.5)$$

где  $\alpha$  – регуляризационный коэффициент принадлежащий  $(0,1]$ . Если координаты каких-либо точек в  $X'$  оказываются за пределами заданных диапазонов концентраций, то этим координатам присваивается ближайшее граничное значение.

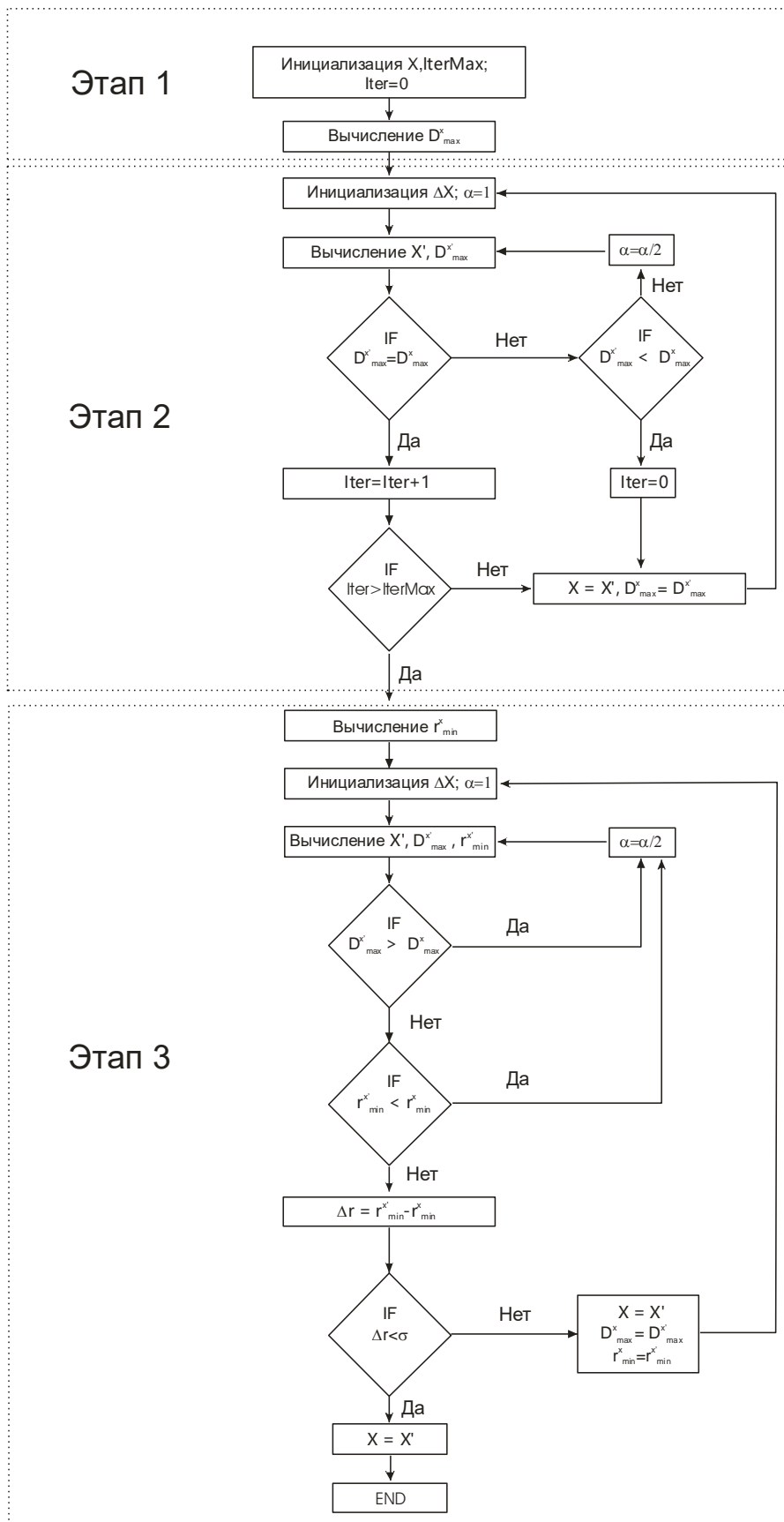


Рисунок 4.2. Алгоритм равномерного распределения  $N$  точек в  $n$ -мерном пространстве.



Следующим шагом является вычисление  $D_{\max}^{X'}$  (максимальное отклонение смещенных точек от равномерного распределения) и его сравнение с  $D_{\max}^X$ . Если  $D_{\max}^{X'} \leq D_{\max}^X$ , то новые смещенные координаты принимаются за  $X$  и начинается следующая итерация смещения точек. В противном случае уменьшается коэффициент регуляризации  $\alpha$  и переопределяется  $X'$ . Эта процедура продолжается до  $D_{\max}^{X'} \leq D_{\max}^X$ . Смещение координат повторяется заданное число итераций (NumItMax) после последнего уменьшения  $D_{\max}$ .

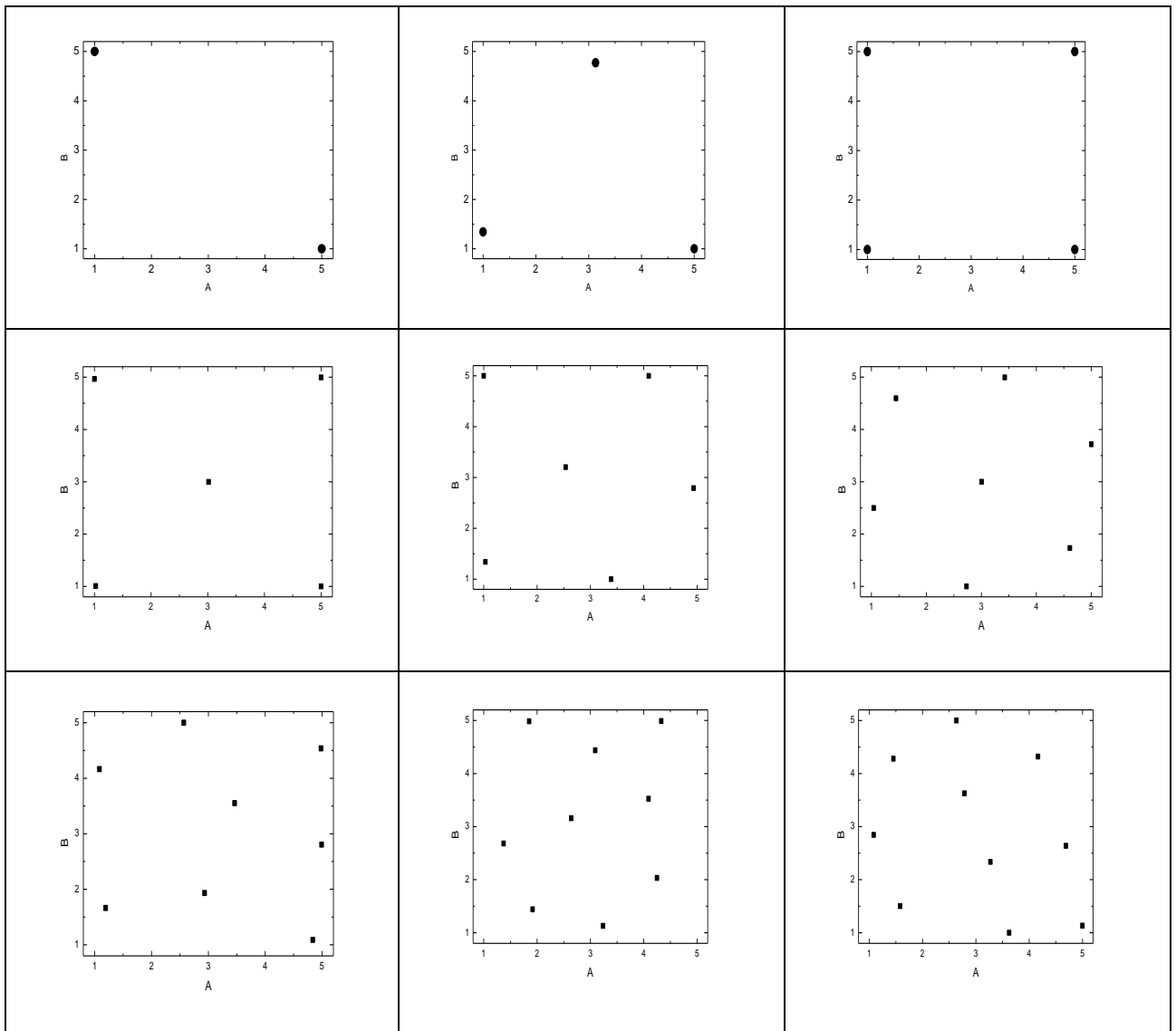


Рисунок 4.3. Заполнение двумерного пространства точками[263]

Заключительный этап заключается в оптимизации  $r_{min}$ . Для этого снова смещаются координаты точек в  $X$ , однако на этом этапе помимо основного условия

$D_{\max}^X \leq D_{\max}^X$  добавляется дополнительное условие:  $r_{\min}^X > r_{\min}^X$ . Смещение координат продолжается пока  $r_{\min}^X - r_{\min}^X \geq \sigma$ , где  $\sigma$  - заданная точность.

На рис.4.3 приведены результаты распределения  $N$  точек (от 2 до 10) предложенным алгоритмом в двумерном пространстве. Уровни концентрации двух компонентов А и В заданы в условных единицах в диапазоне от 1 до 5. Из рисунка видно, что алгоритм позволяет достаточно равномерно распределить точки по пространству. Важно отметить, что результаты расстановки точек не являются уникальными. Алгоритм основан на итерационной процедуре случайных сдвигов координат, поэтому может быть несколько решений, удовлетворяющих условиям  $\min\{D_{\max}\}$  и  $\max\{r_{\min}\}$ .

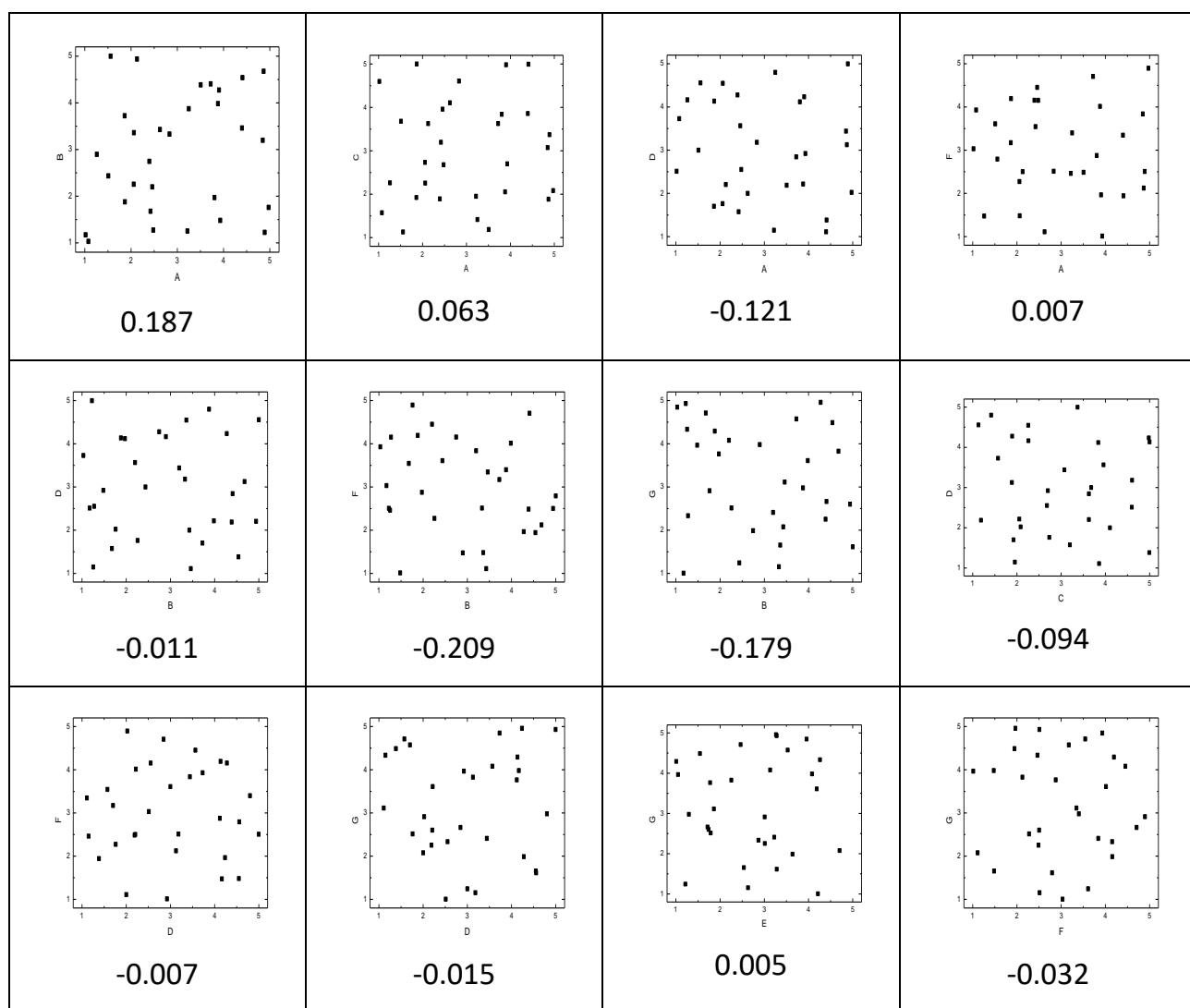


Рисунок 4.4. Двумерные проекции семимерного пространства с распределенными в нем точками[263].

Другой иллюстрационный пример – дизайн для семи компонент с 30 смесями. Результаты предложенного алгоритма приведены на рис.4.4 в виде двумерных проекций семимерного концентрационного пространства (для краткости приведена часть проекций). Важным условием дизайна смесей является отсутствие корреляции между отдельными компонентами (координатами точек).

С целью проверки этого условия были рассчитаны коэффициенты корреляции для каждой пары компонентов моделируемой смеси. Корреляция рассчитывается как ковариация между двумя переменными, деленная на квадратный корень из произведения их дисперсий (диапазон изменения коэффициента корреляции лежит в диапазоне от -1 до 1). Рассчитанные коэффициенты корреляции приведены под соответствующими графиками на рис.4.3. Видно, что коэффициенты корреляции большинства проекций принимают значения около 0, а максимальное значение (для проекции В/Ф) не превышает 0.21, что свидетельствует о равномерном заполнении точками 7-ми мерного гиперпространства. Кажущаяся небольшая неравномерность в двумерных проекциях объясняется тем фактом, что алгоритм ориентирован на равномерное распределение точек во всем 7-мерном пространстве, которое достаточно сложно визуализировать.

Как видно из таблицы небольшое число точек приводит к значительному увеличению коэффициента корреляций (проекции А / С, С / Е, Е / F) по сравнению с дизайном, включающим 30 смесей (рис.4.4). Трудно предложить какое-либо практическое правило для выбора конкретного количества смесей, но из общих соображений[263] их должно быть не менее  $n * 6$  (где  $n$  - количество компонентов в градуировочной смеси). Такое количество градуировочных смесей позволяет наилучшим образом заполнить концентрационное пространство и наиболее полно учесть взаимное влияние различных компонентов смеси. Меньшее число смесей может быть использовано для построения "грубых" моделей, учитывающих только значительное взаимное влияние различных компонент на результаты анализа.

Важно отметить, что выполнение критериев  $\min\{D_{max}\}$  и  $\max\{r_{min}\}$  позволяет равномерно распределить смеси (точки) в концентрационном

гиперпространстве, однако конкретные координаты двумерных проекций при этом не обязательно будут равномерно распределены.

*Таблица 4.1. Коэффициенты парных корреляций для 10 смесей, распределенных в 7-ми мерном концентрационном пространстве.*

A/B	A/C	A/D	A/E	A/F	A/G
-0.393	-0.633	0.119	-0.317	0.284	-0.030
	B/C	B/D	B/E	B/F	B/G
	0.298	0.058	-0.043	-0.272	-0.011
		C/D	C/E	C/F	C/G
		0.106	-0.456	0.056	-0.030
			D/E	D/F	D/G
			-0.167	0.124	0.151
				E/F	E/G
				-0.318	-0.112
					F/G
					-0.205

Малое число очек в предложенном дизайне (по сравнению, например с полнофакторным дизайном) может приводить к определенному дисбалансу в некоторых двумерных проекциях. Например, на рис.4.4 график проекции D-G показывает, что построенная с использованием этих смесей модель будет не в полной мере учитывать взаимное влияние компонентов D и G в области низких концентраций этих компонент. Другая особенность алгоритма заключается в том, что решение не является уникальным в каждом конкретном случае и может меняться от эксперимента к эксперименту. Это может привести к варьированию погрешностей результатов анализа. Тем не менее, как будет показано далее, выбранные критерии однородности распределения обеспечивают разумный компромисс между числом точек и качеством получаемых на их основе градуировочных моделей, а сам алгоритм является эффективным инструментом для построения дизайна многокомпонентных смесей.

Предложенный алгоритм многокомпонентного градуировочного дизайна был апробирован на модельных спектрах трехкомпонентной смеси. Моделирование спектров осуществлялось следующим образом: каждый компонент смеси был описан своим собственным спектром, а общий спектр смеси был получен путем сложения отдельных спектров с заданными весовыми коэффициентами - концентрациями соответствующих компонентов. Для моделирования погрешностей, возникающих в реальных условиях при приготовлении смесей, пробоподготовке, измерениях и т. д., на заданные концентрации была наложена дополнительная случайная погрешность величиной 10 относительных процентов. Спектры отдельных компонент моделировались суммой гауссианов с различными параметрами (амплитуда, ширина и положение максимума):

$$\text{IndividualSpectrum} = \sum_k A_k \cdot \exp\left[-\frac{(x - \mu_k)^2}{2 \cdot \sigma_k^2}\right], \quad (4.6)$$

$$\text{MixtureSpectrum} = \sum_j \omega_j \cdot \text{IndividualSpectrum}_j, \quad (4.7)$$

где Individual Spectrum и Mixture Spectrum – спектры индивидуального компонента и спектра смеси;  $k$  – число гауссианов в спектре индивидуального компонента;  $A_k$ ,  $\mu_k$ ,  $\sigma_k^2$  – амплитуда, положение и дисперсия  $k$ -ой гауссианы;  $x$  – точка спектра;  $j$  – компонент смеси (в моделируемых спектрах смесей  $j=1,2,3$ );  $\omega_j = C_j + \text{random}[-0.05 \cdot C_j, +0.05 \cdot C_j]$  – вес компоненты  $j$  в спектре смеси;  $C_j$  – концентрация компоненты  $j$ .

Параметры гауссиан индивидуальных спектров (таблица 4.2) были выбраны таким образом, чтобы в модельной смеси спектры отдельных компонент в значительной степени перекрывались, а диапазоны их концентраций существенно различались - примесные компоненты, дающие в спектр незначительные сигналы на фоне интенсивного основного компонента. Такие параметры моделируют многочисленные реальные задачи, в которых требуется определения примесных

компонентов с сильно перекрывающимися сигналами. К каждому модельному спектру был добавлен нормально распределенный сигнал шума с дисперсией 1% от максимальной интенсивности модельного спектра при максимальных концентрациях всех компонентов.

$$noise = \pm \sqrt{-2 \cdot \ln(random(0,1))} \cdot \sigma_{noise} + Baseline, \quad (4.8)$$

$\sigma_{noise}$  - квадратный корень из дисперсии шума, *Baseline* – постоянная составляющая спектра, введенная для недопущения отрицательных значений интенсивностей в спектре. Число точек в модельных спектрах было 500,  $\sigma_{noise} = 0.25$ , *Baseline* = 1.

Таблица 4.2 – параметры индивидуальных гауссиан

Индивидуальный спектр	#Гауссиана в индивидуальном спектре	A	$\mu$	$\sigma$
1	1	1	70	10
	2	1	120	10
	3	1	170	10
	4	1	220	10
	5	1	270	10
	6	1	320	10
	7	1	370	10
	8	4	220	80
2	1	0,2	0	100
	2	0,2	400	10
3	1	0,12	0	100
	2	0,4	340	8
	3	0,1	430	10

На рис.4.5 приведены индивидуальные модельные спектры и результирующий спектр смеси, концентрации компонент которых равнялось 1 усл.ед. Спектры моделировать в разработанном на языке программирования С# приложении. Концентраций компонент смеси варьировались в диапазоне 1-5 условных единиц. Компонент 1 был основным компонентом смеси (с максимальным вкладом в спектр), а компоненты 2 и 3 были заданы, как второстепенные - с малой интенсивностью сигналов.

Для проверки предложенного подхода была построено четыре различных градуировочных дизайна трехкомпонентных смесей с 10, 15, 20 и 25 смесями. С целью сравнения с ранее предложенными видами дизайна был использован циклический перестановочный дизайн[190] для тех же трех компонент на пяти уровнях концентраций с 25 смесями. Важно отметить, что это количество смесей в циклическом перестановочном дизайне не может быть уменьшено из соображений ортогональности компонентом. Значения концентраций в этом дизайне были взяты из таблицы дизайна в [190] для четырех произвольных векторов. Параметры моделей были впоследствии усреднены по этим наборам. Полученные концентрации были использованы для моделирования спектров описанной выше процедурой.

С использованием модельных спектров смесей для различных градуировочных наборов (полученных помощью предложенного подхода и циклическим перестановочным дизайном) были построены ПЛС-модели[92] для определения концентраций каждого компонента. Оценка неточности моделей проводилась с использованием спектров, смоделированных для трех независимых тестовых наборов по 30 образцов в каждом. Концентрации компонент в тестовом наборе были получены с использованием предложенного подхода. В таблице 3 приведены среднеквадратичные ошибки прогнозирования (СКОП) для различных ПЛС моделей, построенных на основе различных градуировочных дизайнов. Значения СКОП усреднялись по трем различным тестовым наборам, трем независимым дизайнам для каждого числа точек, полученных с помощью

предложенного алгоритмам и по четырем различным векторам для циклического перестановочного дизайна.

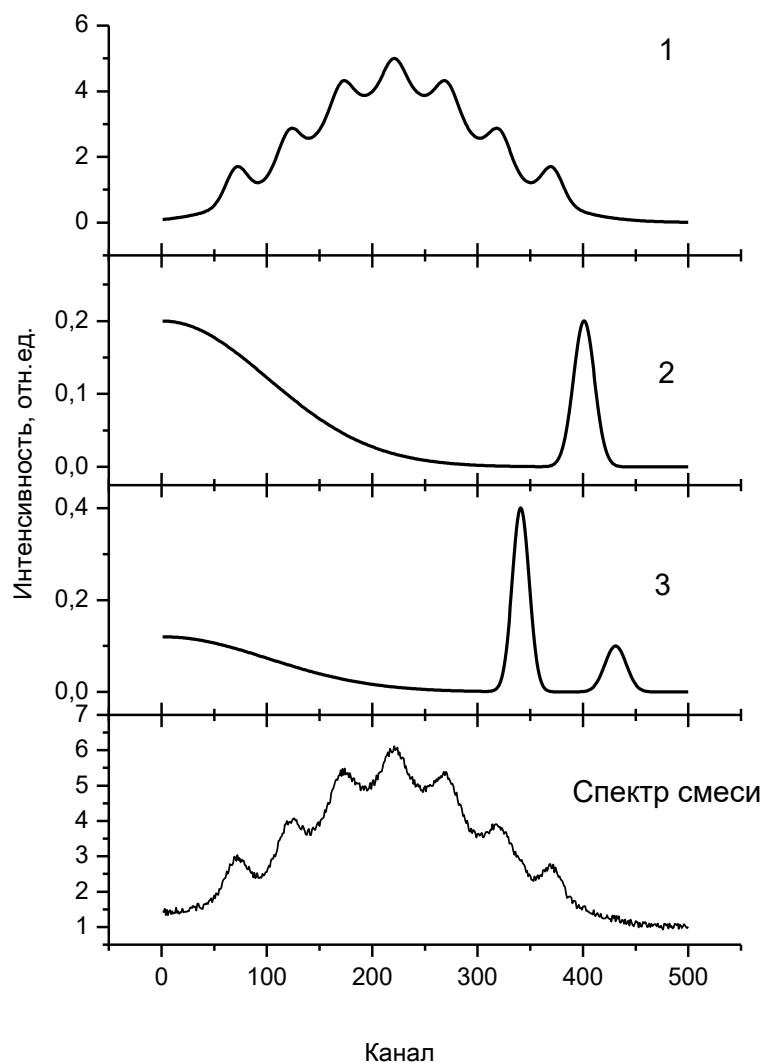


Рисунок 4.5. Модельные спектры индивидуальных компонент (1-3 сверху) и спектр смеси (нижний рисунок).

СКОП ПЛС моделей для определения содержания всех трех компонент, построенных на основе градуировочных смесей из 25 образцов, принимают одинаковые значения, как в случае предложенного дизайна, так и для циклического перестановочного дизайна. Уменьшение числа точек в предложенном дизайне приводит к незначительному ухудшению СКОП для отдельных компонент, и даже с использованием дизайна, состоящего всего из 10



образцов значение СКОП увеличивается не более, чем на 23% для третьей компоненты. Для первой и второй компоненты увеличение СКОП значительно меньше.

*Таблица 4.3. Усредненные значения СКОП (в условных единицах концентраций) тестовых наборов, полученных с использованием ПЛС-моделей с разным числом градуировочных смесей для предложенного дизайна и для циклического престановочного дизайна.*

	Предложенный дизайн градуировочных смесей				Циклический престановочный дизайн
	10 образцов	15 образцов	20 образцов	25 образцов	25 образцов
<b>Компонент 1</b>	0.23	0.19	0.19	0.19	0.19
<b>компонент 2</b>	0.22	0.22	0.21	0.21	0.21
<b>компонент 3</b>	0.26	0.23	0.22	0.21	0.21

Помимо проверки на модельных спектрах предложенный подход был апробирован на реальных смесях[263]. Была рассмотрена проблема одновременного определения лантаноидов и азотной кислоты в смесях, имитирующих состав одной из стадий процесса PUREX (извлечение плутония и урана)[264] методом оптической спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой области. Для решения этой задачи была разработана четырехкомпонентная смесь, содержащая церий, празеодим, неодим и азотную кислоту. С помощью разработанного алгоритма были предложены дизайны градуировочных смесей, включающие 10 и 25 образцов. Для сравнения также использовались градуировочные смеси из 25 образцов с концентрациями компонентов, определенных с помощью циклического престановочного дизайна и дизайна по Кеннарда-Стоуну. Диапазоны концентраций компонентов соответствовали составам реальных растворов PUREX-процесса: Се 10–2000 мг/л, Pr 10–1000 мг/л,

Nd 10–3500 мг/л, HNO<sub>3</sub> 0,4–4 моль/л. Измерения оптических спектров растворов проводились в диапазоне длин волн 187–1020 нм. Полученные спектры использовались для построения ПЛС-моделей для определения концентраций каждого отдельного компонента в смеси. Модели были проверены методом полной перекрестной проверки. При построении моделей были выбраны следующие спектральные диапазоны: Ce 330–890 нм, Pr 400–680 нм, Nd 350–880 нм и азотная кислота 310–390 нм.

Сравнение результатов показывает, что все, используемые для решения задачи дизайны градуировочных смесей обеспечивают удовлетворительное качество ПЛС моделей для компонентов, имеющих соответствующие сигналы в спектрах. В случае церия ни один из дизайнов не привел к случайным корреляциям. Об этом свидетельствуют низкие значения R<sup>2</sup>. При равном числе смесей предлагаемый дизайн превосходит по эффективности прогнозирования циклический перестановочный дизайн и дизайн по Кеннарду-Стоуну - значения СКОП, полученные с использованием предложенного подхода, являются самыми низкими. Даже при уменьшении числа смесей до 10 предлагаемый дизайн обеспечивает сравнимую с двумя другими дизайнами точность ПЛС моделей для Nd и азотной кислоты.

Лучшие результаты ПЛС-моделирования, полученные с использованием предложенного подхода в этой задаче объясняется тем, что в дизайне по Кеннарду-Стоуну заполнение точками, определяющими концентрации компонентов в конкретной смеси, концентрационного гиперкуба начинается с углов и при 25 смесях достигается только три уровня концентраций для каждого компонента. В циклическом перестановочном дизайне таких уровней 5 для 25 смесей, а в предложенном дизайне число условных концентрационных уровней равно числу смесей (10 и 25 соответственно).

Результаты ПЛС моделирования модельных и реальных смесей показывают, что предлагаемый дизайн многокомпонентных смесей по эффективности не уступает распространенным дизайнам (циклический перестановочный дизайн, дизайн по Кеннарду-Стоуну), но требует меньшее количество градуировочных

образцов. Даже с десятью образцами дизайн трехкомпонентной смеси позволяет построить ПЛС-модель с ошибкой прогнозирования близкой ошибке полученной с использованием дизайнов больших размеров.

*Таблица 4.4. Параметры ПЛС-моделей, полученные для различных дизайнов градуировочных смесей. Наклон, смещение и  $R^2$  – тангенс угла наклона, смещение и коэффициент корреляции графика "введено-найдено" проверочного набора, СКОП – среднеквадратичное отклонение прогнозирования, рассчитанное для проверочного набора.*

Дизайн	Компонент	Наклон	Смещение е	СКОП	$R^2$
	т				
Циклический перестановочный с 25 смесями	Ce	0.39	640	640	0.23
	Pr	0.95	31	53	0.98
	Nd	0.99	6	92	0.99
	HNO <sub>3</sub>	0.95	0.1	0.29	0.95
Кенерд-Стоун с 25 смесями	Ce	0.29	546	909	0.06
	Pr	0.96	16	68	0.98
	Nd	0.95	76	241	0.98
	HNO <sub>3</sub>	0.97	0.05	0.23	0.98
Предлагаемый дизайн с 10 смесями	Ce	-0.38	1435	1027	0.23
	Pr	0.88	73	144	0.85
	Nd	0.99	9	112	0.99
	HNO <sub>3</sub>	0.95	0.09	0.23	0.97
Предлагаемый дизайн с 25 смесями	Ce	0.12	930	563	0.22
	Pr	0.97	13	30	0.99
	Nd	0.99	5	50	0.99
	HNO <sub>3</sub>	0.92	0.14	0.22	0.94

Благодаря отказу от концепции фиксированных уровней концентрации предложенный подход позволяет создавать дизайны с произвольным числом

градуировочных образцов для заданного числа компонент, а равномерное распределение экспериментальных точек в многомерном концентрационном пространстве позволяет обеспечить соответствующую точность получаемых многомерных регрессионных моделей.

Предложенный алгоритм был использован для дизайна 6-компонентной градуировочной смеси лантанидов. Составы градуировочных образцов приведены в таблице 4.5.

*Таблица 4.5. Содержание лантанидов в смесях.*

#	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
1	$3.5 \times 10^{-5}$	$5.6 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-4}$	$8.3 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-5}$
2	$1.1 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$2.4 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-6}$	$5.1 \times 10^{-5}$
3	$6.6 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-4}$	$3.7 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-5}$	$3.4 \times 10^{-4}$
4	$2.5 \times 10^{-6}$	$2.2 \times 10^{-4}$	$9.5 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-4}$	$2.2 \times 10^{-6}$	$4.6 \times 10^{-6}$
5	$1.2 \times 10^{-6}$	$4.3 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^{-6}$	$3.1 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-6}$	$6.3 \times 10^{-5}$
6	$4.4 \times 10^{-6}$	$2.6 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-5}$	$7.2 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-4}$	$5.4 \times 10^{-4}$
7	$1.1 \times 10^{-6}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$9.5 \times 10^{-4}$	$9.8 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-5}$	$4.9 \times 10^{-5}$
8	$1.3 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{-4}$	$2.2 \times 10^{-6}$	$5.8 \times 10^{-6}$
9	$1.3 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-4}$	$6.8 \times 10^{-6}$	$6.5 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-6}$
10	$1.7 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-6}$	$6.3 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-5}$	$3.7 \times 10^{-5}$
11	$6.5 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-4}$	$6.2 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^{-6}$
12	$4.0 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-4}$	$5.4 \times 10^{-4}$	$6.9 \times 10^{-5}$	$3.3 \times 10^{-5}$
13	$9.5 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-5}$	$3.7 \times 10^{-6}$	$3.5 \times 10^{-6}$	$4.9 \times 10^{-6}$
14	$6.5 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-6}$	$6.5 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-6}$

#	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
15	$2.8 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-5}$	$7.6 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-6}$	$3.5 \times 10^{-6}$
16	$8.3 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-6}$	$5.9 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-6}$	$5.1 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-5}$
17	$2.3 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-6}$	$8.3 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-6}$	$5.8 \times 10^{-5}$
18	$3.2 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-6}$
19	$3.7 \times 10^{-4}$	$4.9 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-4}$	$7.4 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-4}$
20	$4.4 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-6}$	$3.2 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-6}$
21	$1.1 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$7.4 \times 10^{-4}$	$5.5 \times 10^{-6}$
22	$4.4 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$7.4 \times 10^{-6}$	$2.8 \times 10^{-6}$	$5.2 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-5}$
23	$8.3 \times 10^{-5}$	$4.1 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-5}$	$8.3 \times 10^{-4}$	$5.8 \times 10^{-5}$	$5.9 \times 10^{-4}$
24	$2.0 \times 10^{-6}$	$3.7 \times 10^{-5}$	$5.2 \times 10^{-5}$	$8.9 \times 10^{-4}$	$7.9 \times 10^{-6}$	$3.8 \times 10^{-6}$
25	$7.9 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-5}$	$5.0 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-4}$
26	$2.5 \times 10^{-5}$	$9.1 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-6}$	$2.6 \times 10^{-6}$	$2.7 \times 10^{-4}$	$2.9 \times 10^{-5}$
27	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-6}$	$2.7 \times 10^{-4}$	$9.1 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-5}$
28	$6.2 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-6}$	$6.6 \times 10^{-4}$	$7.8 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-6}$	$6.3 \times 10^{-5}$
29	$1.0 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-6}$	$9.3 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-6}$	$8.1 \times 10^{-4}$
30	$1.3 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$9.5 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-4}$
31	$1.4 \times 10^{-6}$	$9.8 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-6}$	$5.6 \times 10^{-5}$	$2.8 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-4}$
32	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$4.8 \times 10^{-6}$	$9.5 \times 10^{-4}$
33	$1.1 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-6}$	$6.8 \times 10^{-6}$	$2.4 \times 10^{-4}$	$4.3 \times 10^{-4}$	$6.5 \times 10^{-5}$
34	$5.4 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-6}$	$9.5 \times 10^{-4}$	$2.2 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-5}$	$8.1 \times 10^{-4}$
35	$4.0 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-6}$	$6.8 \times 10^{-5}$	$8.9 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-6}$

#	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
36	$8.1 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{-4}$	$5.4 \times 10^{-5}$	$8.5 \times 10^{-4}$	$3.1 \times 10^{-5}$
37	$3.6 \times 10^{-6}$	$4.6 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-5}$	$4.9 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-4}$
38	$4.4 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-5}$	$4.9 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-6}$	$2.7 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-6}$
39	$1.9 \times 10^{-5}$	$2.8 \times 10^{-5}$	$5.6 \times 10^{-6}$	$4.5 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-5}$
40	$5.5 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-4}$	$6.2 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-5}$

#### 4.2. Результаты определения содержания лантанидов с использованием ПЛС-моделирования

РФА-ЭД спектры смесей в диапазоне энергий L серий определяемых лантанидов приведены на рис. 4.6. Снизу показаны характеристические линии каждого лантанида. Из рисунка видно, что соотношение сигнал / шум спектральных линий является довольно низким, что связано с малыми содержаниями лантанидов. Кроме того, для большинства лантанидов их спектральные линии перекрываются. РФА-ПВО имеют аналогичный вид, но с большим соотношением сигнал/шум. На рис.4.7 приведены типичные спектры некоторых смесей.

Обработка ЭД РФА и РФА ПВО спектров с целью получения количественной информации о содержании анализируемых лантанидов осуществлялась двумя методами: линейной регрессии и ПЛС - регрессии. Для построения моделей весь набор образцов был разделен на две подгруппы. Первая подгруппа (30 образцов) использовалась для построения моделей – определения регрессионных коэффициентов, связывающих спектральные сигналы с концентрациями лантанидов. Вторая подгруппа (10 образцов) была использована для проверки этих моделей. Разбивка на две подгруппы осуществлялась для каждого лантанида отдельно таким образом, что бы градуировочные и проверочные образцы равномерно покрывали весь концентрационный диапазон. В таблице 4.2

приведены номера образцов из таблицы 4.5, которые были использованы в качестве проверочных для различных лантанидов.

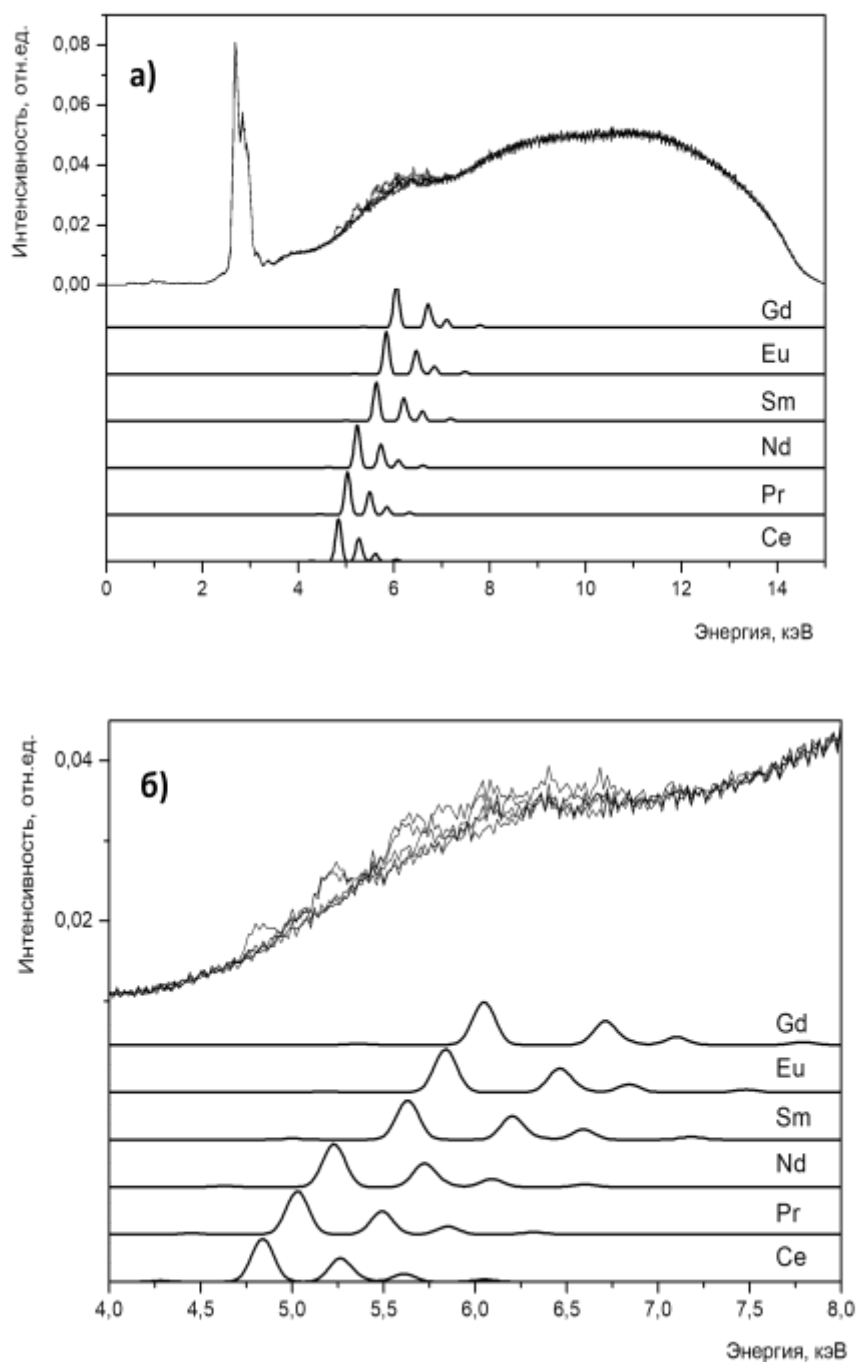


Рисунок 4.6. Сверху рисунков приведены исходные РФА-ЭД спектры смесей лантанидов во всем измеренном спектральном диапазоне (а) и в энергетической области L серий лантанидов (б). Под спектрами приведены модельные линии анализируемых лантанидов[263].

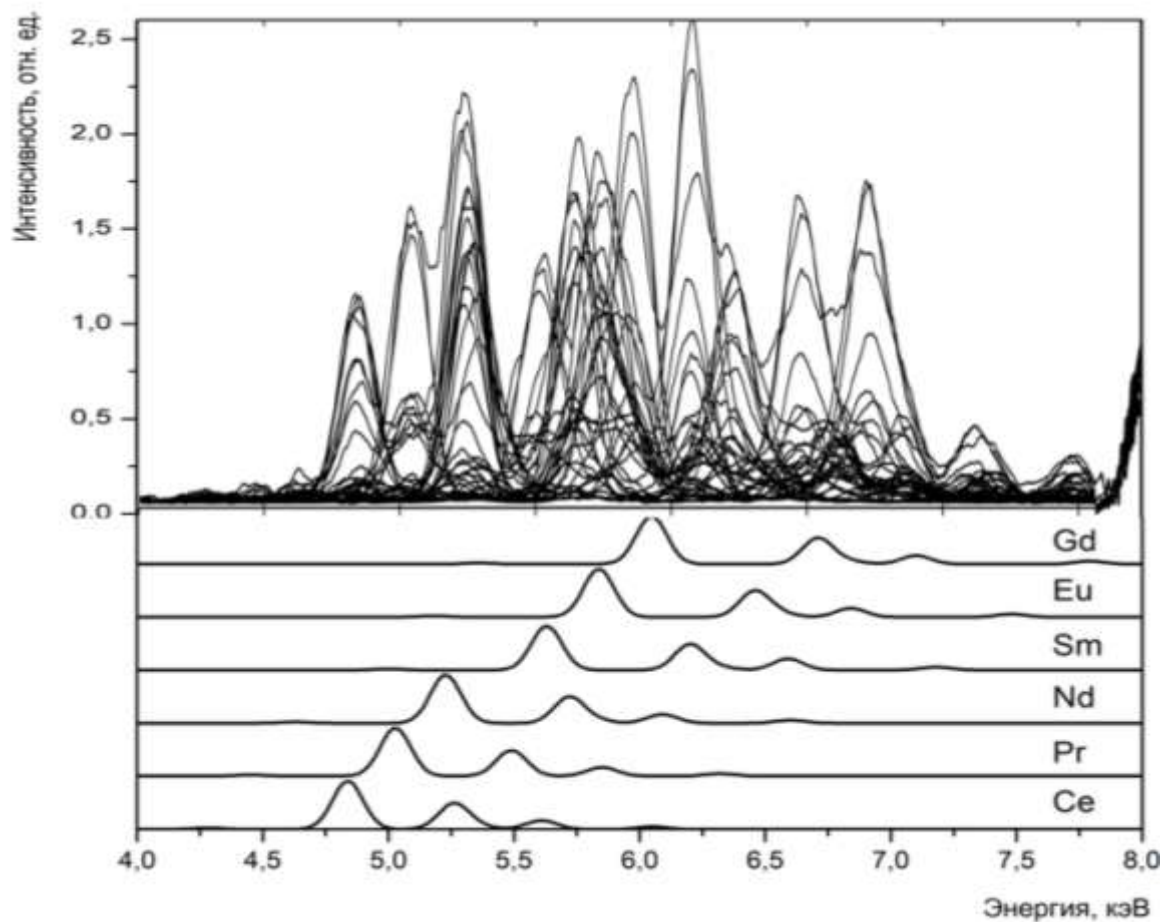


Рисунок 4.7. РФА-ПВО спектры некоторых типичных смесей лантанидов.

Таблица 4.6. Номера образцов, используемых для проверки моделей.

Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
2	2	6	3	5	4
4	3	8	12	12	5
5	5	9	19	13	7
8	11	12	27	14	9
13	15	14	32	15	11
15	26	21	33	21	25
16	29	23	35	31	26
20	30	27	37	34	27
22	34	29	38	38	29
38	36	34	40	39	30



Средняя погрешность моделей оценивалась с помощью среднеквадратичной ошибки прогнозирования, рассчитанной для проверочных образцов (СКОП).

Аналитическими сигналами для построения линейной регрессии служили площади под  $L\alpha$  линии соответствующих лантанидов. Регрессионные коэффициенты рассчитывались стандартным методом наименьших квадратов. При ПЛС моделировании исходными данными служил спектральный диапазон 4 - 8 кэВ, содержащий все линии  $L$ -серий анализируемых лантанидов (201 переменная для РФА-ЭД и 545 переменных для РФА-ПВО). ПЛС моделирование осуществлялось методом NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares)[92]. ПЛС модели для всех лантанидов были построены с использованием трех скрытых переменных, которых было достаточно, чтобы достичь 99-100% объясненной дисперсии в  $Y$  (концентрации лантанидов). Помимо центрирования данные никакой предварительной обработке не подвергались. Выбор числа скрытых переменных осуществлялся проверкой тестовым набором. Дополнительным подтверждением корректности полученных для спектров РФА-ЭД моделей служат приведенные на рис.4.8 регрессионные коэффициенты модели для каждого лантанида. Под регрессионными коэффициентами приведены модельные РФА спектры соответствующих лантанидов. Видно, что максимальные значения регрессионных коэффициентов совпадают с положениями рентгеновских линий, что свидетельствует о корректности ПЛС моделей соответствующих лантанидов.

На рисунке 4.9 приведены графики «введено-найдено» (зависимость известных концентраций лантанидов от концентраций, найденных при помощи моделей) трех лантанидов (церия, неодима и европия) для линейной регрессионной модели (а,б,в) и ПЛС-регрессии (г,д,е). Открытые прямоугольные точки показывают градуировочные образцы, закрытые круглые – проверочные.

Из графиков линейной регрессии (а,б,в) видно, что при малых концентрациях точки сильно разбросаны. Для церия (график - а) в области высоких содержаний точки лежат вблизи диагональной линии, показывающей

“идеальную” зависимость «введено-найдено» (определенное по модели содержание лантанида равно истинному значению).

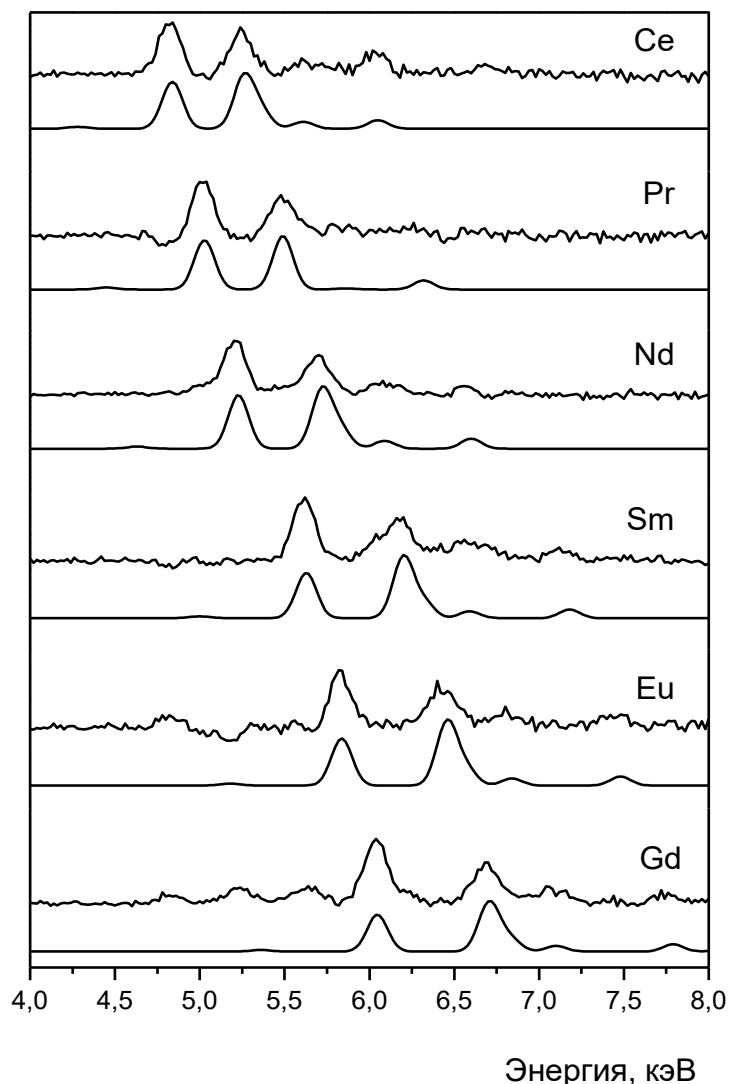


Рисунок 4.8. Регрессионные коэффициенты ПЛС моделей и РФА спектры соответствующих лантанидов[263].

Для других лантанидов и градуировочные, и проверочные образцы сильно разбросаны и существенно отклоняются от диагональной линии. Это связано с тем, что спектральные линии всех лантанидов кроме церия в значительной степени перекрываются между собой, что в свою очередь приводит к большим погрешностям результатов, полученных линейной регрессионной моделью.

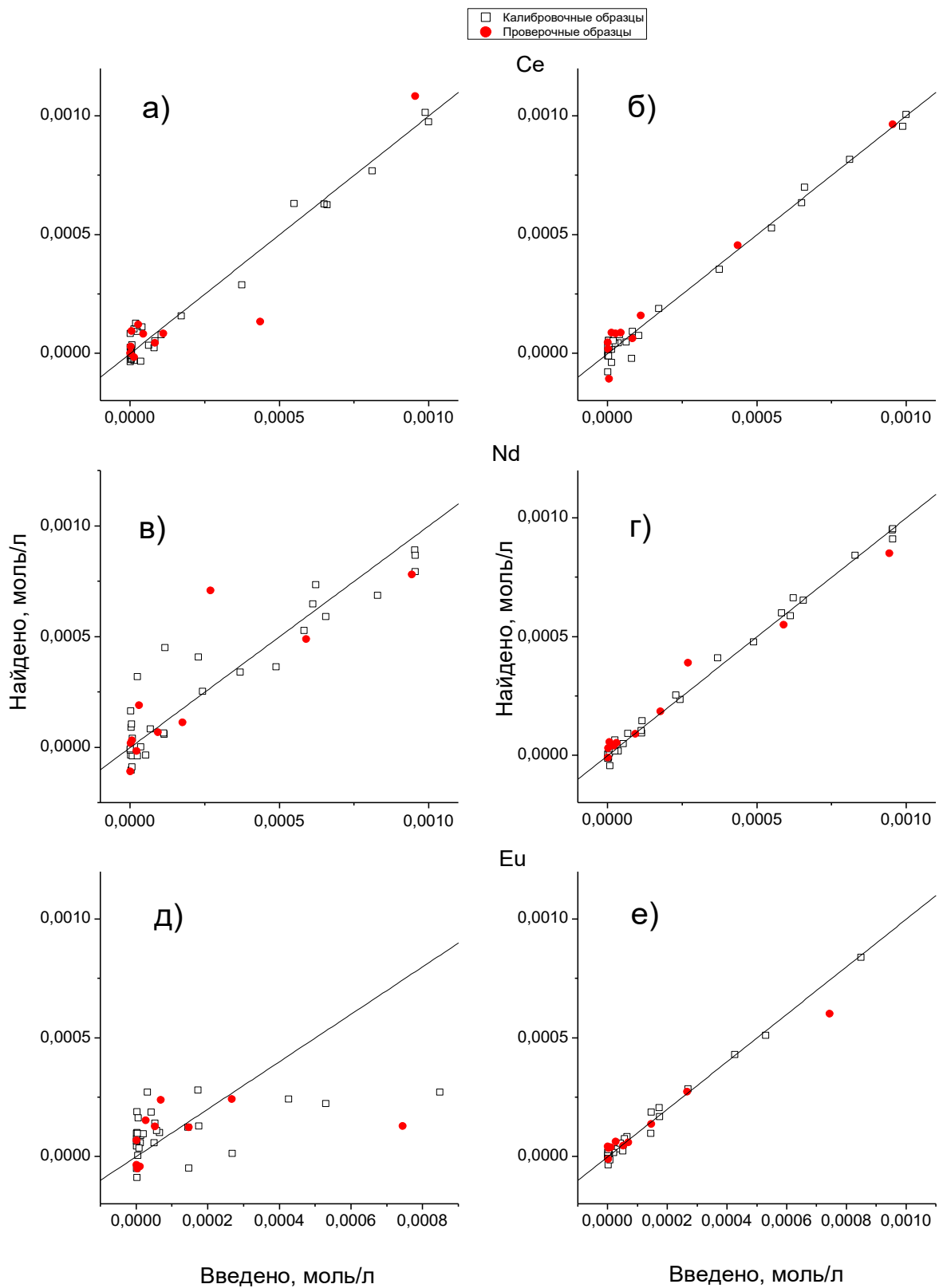


Рисунок 4.9. Зависимости значений заданных концентраций от найденных по линейной регрессионной модели для лантанидов (а) Ce, (в) Nd, (д) Eu и для ПЛС – регрессии (б) Ce, (г) Nd, (е) Eu[263]

В графиках «введено-найдено» всех лантанидов, рассчитанных для ПЛС-регрессии (г,д,е) точки разбросаны в гораздо меньшей степени по сравнению с линейной регрессией. Градуировочные и проверочные образцы лежат вблизи диагональной линии как в области высоких, так и низких концентраций. Это свидетельствует о значительно меньшей погрешности количественного определения лантанидов с помощью ПЛС-регрессии по сравнению с традиционной линейной регрессией. Среднеквадратичные ошибки прогнозирования для РФА-ЭД и РФА-ПВО с применением линейной регрессии и ПЛС приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7. Значения СКОП (моль/л) линейной и ПЛС регрессии используемых в РФА-ЭД и РФА-ПВО.

Вид РФА	Регрессия	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>
РФА-ЭД	Линейная	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$
	ПЛС	$5.3 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$
РФА-ПВО	Линейная	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$9.1 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$7.6 \cdot 10^{-5}$
	ПЛС	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$	$7.7 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$

Сравнение СКОП линейной регрессии и ПЛС для РФА-ЭД показывает, что погрешность определения последним методом в среднем на полпорядка меньше, а для гадолия погрешность уменьшается почти на порядок. При этом среднеквадратичная ошибка прогнозирования ПЛС для РФА-ЭД сравнима с ошибками, полученными для значительно более дорогого и трудоемкого РФА-ПВО, а для Nd, Sm, Eu и Gd использование традиционной линейной регрессии в РФА-ПВО приводит даже к более высоким погрешностям по сравнению с РФА-ЭД в сочетании с ПЛС-регрессией.

Таким образом, применение ПЛС позволяет в значительной степени понизить нижнюю границу определяемых содержаний за счет уменьшения погрешностей в этой концентрационной области и расширить область применения РФА-ЭД для задач, требующих определения содержаний аналитов на уровне низких концентраций. Так же с помощью ПЛС возможно существенно повысить точность рентгено-флуоресцентного анализа в случае значительного перекрытия характеристических линий. Важное преимущество ПЛС-регрессии заключается в том, что этот метод позволяет приблизить аналитические характеристики относительно дешевого РФА-ЭД к более дорогому и трудоемкому РФА-ПВО.

Предлагаемый подход может быть применен для анализа следовых количеств элементов в других объектах.

## **Глава 5. Конвертация экспериментальных данных между различными аналитическими инструментами**

Задача переноса данных между различными приборами хорошо известна в аналитическом приборостроении, особенно в спектральных методах анализа. Это проблема возникает каждый раз, когда появляется необходимость использовать градуировочную модель, построенную для одного аналитического инструмента со спектральными данными, полученными с помощью другого инструмента одного и того же типа. Такая процедура особенно актуальна при использовании многомерных градуировочных моделей, для построения которых обычно используется большое число градуировочных образцов, и при переходе на другой спектрометр градуировочные образцы необходимо измерять заново. Это связано с тем, что различные спектрометры, даже одной модели и одного производителя, не идентичны друг другу - они могут отличаться формой спектра, чувствительностью, условиями эксплуатации и т.д. По этой причине непосредственное применение градуировочной зависимости, полученной с использованием данных одного прибора, к данным другого прибора, приводит к росту погрешностей в количественной оценке определяемых параметров (например, содержаний). К настоящему времени предложен ряд методов переноса градуировки с одного прибора на другой[207,208]. Процедура переноса градуировки может быть основана на коррекции параметров регрессионной модели (наклон и смещение), построенной для первого прибора или на преобразовании отклика второго прибора. Одним из методов преобразования откликов является одноволновая стандартизация[209,210]. В этом методе отклик второго прибора на каждой отдельной длине волны преобразуется в соответствующий отклик первого прибора. В результате этой операции спектральные данные второго прибора могут использоваться совместно с регрессионной моделью первого прибора. Этот подход позволяет корректировать линейные сдвиги и различия в чувствительности между инструментами одного типа, однако он не позволяет скомпенсировать различия в ширине пиков. Для устранения этой проблемы были разработаны так методы прямой стандартизации

(direct standardization, DS) [211] и кусочной прямой стандартизации (piecewise direct standardization, PDS)[212]. В первом методе преобразование инструментального сигнала между двумя приборами осуществляется одновременно для всего диапазона длин волн с помощью матрицы преобразования. Эта матрица рассчитывается на основании измерений на обоих приборах небольшого числа образцов - переносного набора. В PDS отклик на определенной длине волны первого прибора связывается с откликами, попадающими в соответствующее окно длин волн на втором приборе. Кусочная прямая стандартизация в настоящее время является наиболее популярным и широко применяемым методом преобразования данных между различными приборами. В то же время проблему переноса градуировки можно рассматривать в более широком контексте - как перенос градуировки между двумя приборами, работающими на разных принципах. Эти аналитические инструменты могут иметь различную форму отклика и различное число переменных с различной чувствительностью и т.д. Несмотря на то, что кусочная прямая стандартизация превосходит прямую стандартизацию по точности переноса, последняя имеет преимущество в возможности переноса данных между приборами, имеющими отклики, различающиеся длиной, формой пиков и расположением аналитических сигналов в спектрах. Таким образом, прямая стандартизация может быть использована для переноса данных между аналитическими инструментами, работа которых основана на различных физических принципах в рамках решаемой аналитической задачи. Основным условием для подобной конвертации данных является возможность определения аналита обоими инструментами, т.е. в откликах (спектрах) обоих приборов должны присутствовать надежные аналитические сигналы от целевого аналита. Предлагаемый подход переноса данных может быть широко использован в аналитической химии, например, для построения глобальных многомерных градуировочных моделей, построенных с большим числом градуировочных образцов, которые могут применяться в различных приборах, в том числе и основанных на различных принципах обнаружения. Подход может иметь особое значение для конвертации данных

между старой и более новой версией одного и того же спектрометра, имеющих различное разрешение и уровень шумов, или для использования дешевыми или внелабораторными приборами градуировочных зависимостей, полученных на дорогих лабораторных спектрометрах.

### **5.1. Математическое описание процедуры переноса данных между различными методами.**

Предлагаемый подход преобразования данных между приборами, реализующими различные методы анализа (межинструментальная конвертация данных), основан на классической процедуре DS, подробно описанной в [211]. Пусть имеется два аналитических инструмента, работающих на различных физических принципах: например, первый инструмент – рентгенофлуоресцентный спектрометр, а второй – оптический молекулярных спектрометр в видимой и ультрафиолетовой области. Для первого инструмента построена градуировочная модель на основе откликов градуировочных образцов ( $X_1$ ). Часть этих градуировочных образцов, так называемый переносной набор, с откликами первого инструмента ( $X_{1tr}$ ) должна быть измерена на втором инструменте с получением откликов ( $X_{2tr}$ ). Тогда конвертация данных второго инструмента в формат первого с целью обеспечения возможности использования градуировочной модели первого инструмента, может быть осуществлена с использованием классического алгоритма прямой стандартизации. На первом этапе вычисляется матрица преобразования F:

$$F = X_{2tr}^{+} X_{1tr} \quad (5.1)$$

где «+» обозначает операцию псевдоинверсии.

На втором этапе рассчитываются скорректированные в формат первого инструмента отклики анализируемых образцов, измеренных на втором инструменте:

$$X_{2cor} = X_2 F, \quad (5.2)$$



где  $X_2$  – отклики анализируемых образцов, измеренных на втором инструменте;  
 $X_{2cor}$  - конвертированные в формат первого инструмента отклики  $X_2$ .

## **5.2. Аппробация подхода переноса данных между методами на модельных данных.**

Возможность межинструментальной конвертации данных методами была проверена на двух модельных наборах данных. Оба набора моделировались как суперпозиция гауссианов с различной шириной и амплитудой. К каждому полученному модельному спектру был добавлен нормально распределенный шумовой сигнал с дисперсией, составляющей 1% от максимальной интенсивности спектра. Первый набор моделировал два различных прибора (**I1** и **I2**) с различным числом точек в спектре (1500 и 1000 соответственно), формой сигнала (положением спектральных линий) и различной шкалой интенсивности. Однако в этом наборе аналитические сигналы анализируемого компонента не перекрывались с линиями других компонент пробы (абсолютно селективные сигналы в обоих приборах). В общей сложности были смоделированы спектры 40 образцов. Такое число образцов было выбрано исходя из следующих соображений. С одной стороны образцов должно быть достаточным для построения надежной градуировочной модели и ее проверки независимым проверочным набором. С другой стороны этот набор данных близок к реальному анализу, где число градуировочных и проверочных образцов, как правило, ограничено из соображений стоимости и трудоемкости анализа. Спектры 30 образцов использовались для построения градуировочной модели первого прибора, семь из них были смоделированы также для **I2** в качестве переносного набора. Оставшиеся 10 образцов использовались в качестве проверочного набора для оценки эффективности регрессионной модели – для них были смоделированы спектры в форматах **I1** и **I2**. Концентрации аналита задавались в условных единицах и варьировались в диапазоне от 1 до 5. Для всех выборок образцов (градуировка, перенос и проверочный набор) концентрации были равномерно распределены по всему диапазону. Второй набор данных (**I3** и **I4**) имитировал

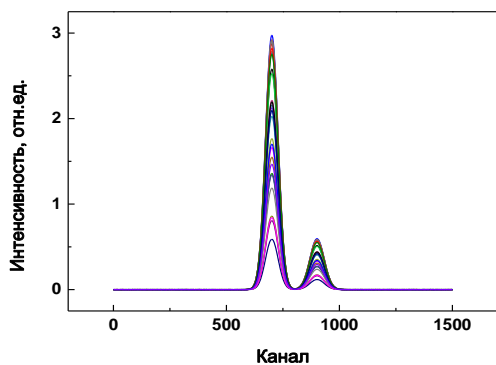
более сложную ситуацию со значительными перекрытиями сигналов аналита от трех других компонент пробы. Модельные спектры **I3** и **I4** имеют разное количество переменных (соответственно 200 и 500), разную шкалу интенсивности и разные спектральные помехи. Так же как и для первого набора данных, были получены модельные спектры 40 образцов - 30 образцов для градуировки **I3** (в формате **I3**); семь из них для переносного набора (в формате **I3** и **I4**); 10 образцов для проверочного набора (в формате **I3** и **I4**). Градуировочный и проверочный дизайны смесей были получены с применением алгоритма, описанного в п.4.1. На рис. 5.1 приведены характерные спектры всех смоделированных наборов данных. Положение сигнала от аналита в данных **I3** показано стрелками «аналит». Для инструментов **I1** и **I3** были построены ПЛС-модели для прогнозирования концентраций с использованием спектров соответствующих наборов. В спектрах первого набора присутствуют сигналы только от аналита, поэтому ПЛС-модель не будет превосходить по качеству традиционную линейную регрессионную модель. ПЛС-моделирование было использовано для обеспечения единства обработки всех исследуемых в работе наборов данных. СКОП проверочного набора ПЛС-моделей составила 0,059 для инструмента **I1** и 0,15 для инструмента **I3** в концентрационном диапазоне 1-5 у.е. для обоих наборов. Значения СКОП были рассчитаны с использованием спектров проверочных наборов, смоделированных для инструментов **I1** и **I3** соответственно.

В первом наборе данных (инструменты **I1** и **I2**) спектры 10 образцов проверочного набора инструмента **I2** были преобразованы в формат **I1** предложенной процедурой с различным числом образцов в переносном наборе (3,5 и 7). Образцы каждого переносного набора были выбраны таким образом, чтобы содержание аналита в них было равномерно распределено по всему концентрационному диапазону.

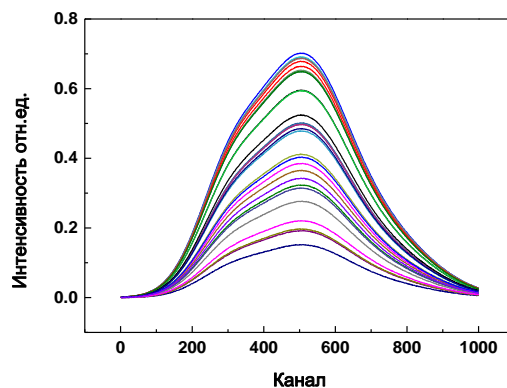
На рис. 5.2 приведены спектры инструмента **I2**, конвертированные в формат **I1**. Из спектров видно, что при конвертации хорошо восстанавливается форма и интенсивность сигнала инструмента **I1**. Преобразованные в формат **I1** спектры

инструмента **12** были использованы для определения концентраций аналита в тестовом наборе с использованием ПЛС модели, построенной для инструмента **11**.

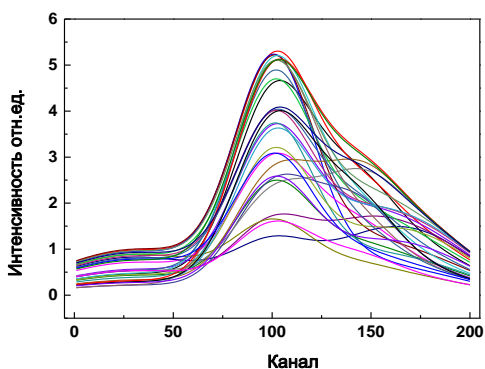
а)



б)



в)



г)

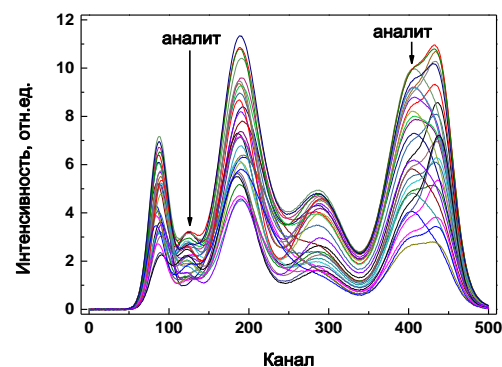


Рисунок 5.1. Модельные спектры инструментов: а)-**11**, б)-**12**, в)-**13**, г)-**14**

В таблице 5.1 приведены значения СКОП, полученные для спектров тестового набора, смоделированных для **12** и преобразованных в формат **11**. В случае селективных сигналов аналита (инструменты **11** и **12**) разумная передача данных возможна уже с переносным набором, состоящим из трех образцов. Значение СКОП тестового набора **12**, преобразованного в формат **11** составило 0.049, что близко к СКОП ПЛС-модели инструмента **11**. Увеличение размера переносного набора не приводит к значительному снижению СКОП, т.е. к снижению погрешности определения содержаний для преобразованных данных.

Таблица 5.1. Значения СКОП проверочного набора полученного с использованием конвертированных данных. Концентрационный диапазон аналита: 1 – 5 у.е.

Число образцов переносного набора	3	5	7
	Спектры <b>I2</b> преобразованные в формат <b>I1</b> (СКОП I1 =0.059)		
СКОП проверочного набора <b>I2</b>	0.051	0.050	0.049
	Спектры <b>I4</b> преобразованные в формат <b>I3</b> (СКОП I1 =0.15)		
СКОП проверочного набора <b>I4</b>	2.96	0.27	0.26

Во втором модельном наборе данных линии аналита в спектрах обоих инструментов **I3** и **I4** существенно перекрываются с линиями трех других мешающих компонент, однако степень перекрытия линий в этих инструментах отличается. В **I4** линии аналита имеют значительно меньшую интенсивность по сравнению с линиями мешающих компонент, а в **I3** смоделирована обратная ситуация, когда интенсивность сигнала аналита выше интенсивности сигналов мешающих компонент. Таким образом, **I3** «лучший» инструмент для определения целевого аналита. Спектры проверочного набора инструмента **I4** были преобразованы в спектры инструмента **I3** с различными переносными наборами из 3,5 и 7 образцов. Концентрации образцов каждого переносного набора равномерно покрывали концентрационные диапазоны как аналита, так и мешающих компонент.

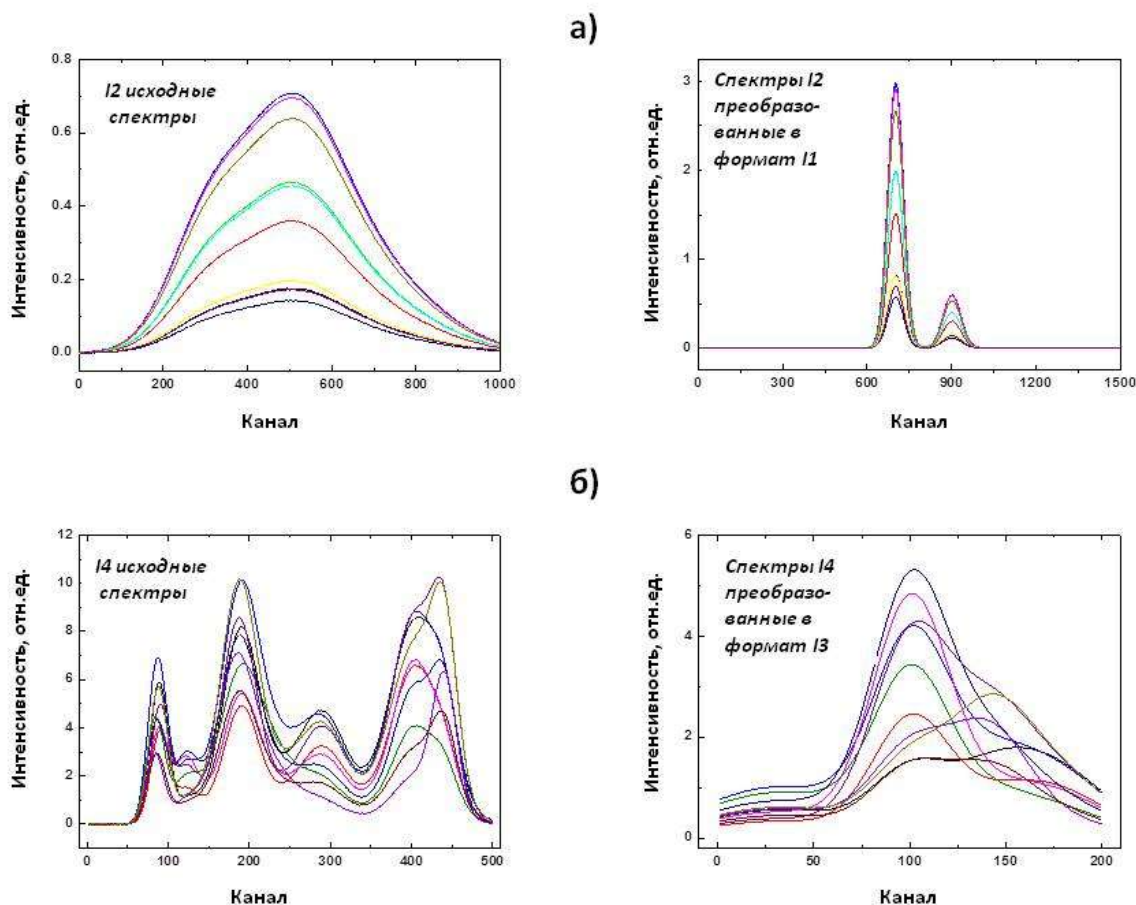


Рисунок 5.2. Преобразованные спектры проверочного набора: а) из формата инструмента **12** в формат **11**, б) из формата **14** в формат **13**.

Преобразованные спектры проверочных образцов из формата **14** в формат **13** с переносным набором из 5 образцов приведены на рис. 3б. Из рисунка видно, что, так же как и в более простом случае, форма линий и уровень сигнала преобразованных спектров соответствуют форме линий и величине сигнала инструмента **13**. Значения СКОП проверочного набора инструмента **14**, преобразованного в формат **13** приведены в таблице 1. При использовании переносного набора из трех образцов значение СКОП превысило СКОП, рассчитанный для проверочного набора, спектры которого были исходно смоделированы для инструмента **13**, почти в 20 раз (2,96 против 0,15). Очевидно, что в данном случае такой малый размер переносного набора не позволяет осуществить перенос данных между инструментами. В случае переносного набора содержащего 5 образцов СКОП уменьшилось до 0,27. Дальнейшее увеличение

числа образцов переносного набора не приводит к существенному уменьшению СКОП. Завышение СКОП в преобразованных данных объясняется более сложными интерференционными эффектами в инструменте **14** по сравнению с инструментом **13**. Очевидно, что предложенная процедура не позволяет улучшить качество данных не селективного инструмента за счет их преобразования в формат данных селективного инструмента, а только предоставляет возможность использовать модель, построенную на одном инструменте совместно с данными от другого инструмента.

### **5.3. Перенос данных между РФА и молекулярной спектроскопией .**

Предложенная процедура была апробирована на конвертации спектральных данных между энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии и абсорбционной молекулярной спектроскопией в видимой области длин волн. Для этого была поставлена задача одновременного количественного определения меди, никеля и кобальта в водных растворах. Сигналы от этих трех элементов присутствуют как в РФА так и в оптических спектрах. В приготовленных смесях содержание каждого металла варьировалось в диапазоне 200–1000 ppm (миллионных долей). Содержания металлов в каждой смеси были рассчитаны по алгоритму дизайна градуировочных смесей, описанных в п. п.4.1 и приведены в таблице 5.2.

Смеси были приготовлены из исходных растворов сульфата меди, нитрата никеля и хлорида кобальта (Вектон, Санкт-Петербург, Россия) с концентрацией 10 г/л. Приготовленные смеси измерялись двумя спектроскопическими методами, основанными на разных принципах: рентгеновской флуоресцентной спектрометрией и молекулярной спектрометрией в видимой области. РФА-спектры растворов измеряли на РФА-ЭД спектрометре Shimadzu EDX-800HS с рентгеновской трубкой с анодом Rh. 5 мл раствора образца помещали в кювету диаметром 2,5 см и закрывали полипропиленовой пленкой толщиной 5 мкм. Все измерения проводились в атмосфере окружающей среды. Спектры были получены при напряжении и токе рентгеновской трубки 50 кВ и токе 40 мкА соответственно. Эти

условия рекомендуются производителем спектрометра как оптимальные для анализируемых элементов. Время экспозиции составляло 100 с.

*Таблица 5.2 Содержание Cu, Ni и Co в тройных смесях (в ppm)*

<b>#</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>
<b>1</b>	379.0	834.8	352.4
<b>2</b>	436.8	908.3	519.0
<b>3</b>	962.9	882.9	779.7
<b>4</b>	770.5	321.6	663.4
<b>5</b>	672.5	634.5	541.7
<b>6</b>	323.7	703.3	897.4
<b>7</b>	496.6	978.7	357.7
<b>8</b>	567.2	330.8	597.9
<b>9</b>	370.9	228.9	980.3
<b>10</b>	230.2	631.6	307.1
<b>11</b>	375.4	733.3	532.0
<b>12</b>	819.6	219.6	960.1
<b>13</b>	228.4	419.9	270.7
<b>14</b>	456.1	874.2	808.1
<b>15</b>	687.0	547.2	843.6
<b>16</b>	914.5	977.4	382.6
<b>17</b>	391.3	562.6	626.0
<b>18</b>	512.3	668.2	288.5
<b>19</b>	747.3	202.4	452.0
<b>20</b>	300.5	795.5	737.5
<b>21</b>	638.6	242.2	923.7
<b>22</b>	872.6	740.3	446.3
<b>23</b>	999.2	950.2	610.3
<b>24</b>	946.9	949.9	952.4
<b>25</b>	784.6	402.6	955.9
<b>26</b>	223.4	770.2	431.2
<b>27</b>	437.8	476.2	216.1
<b>28</b>	410.6	437.5	395.9
<b>29</b>	426.2	281.8	708.8

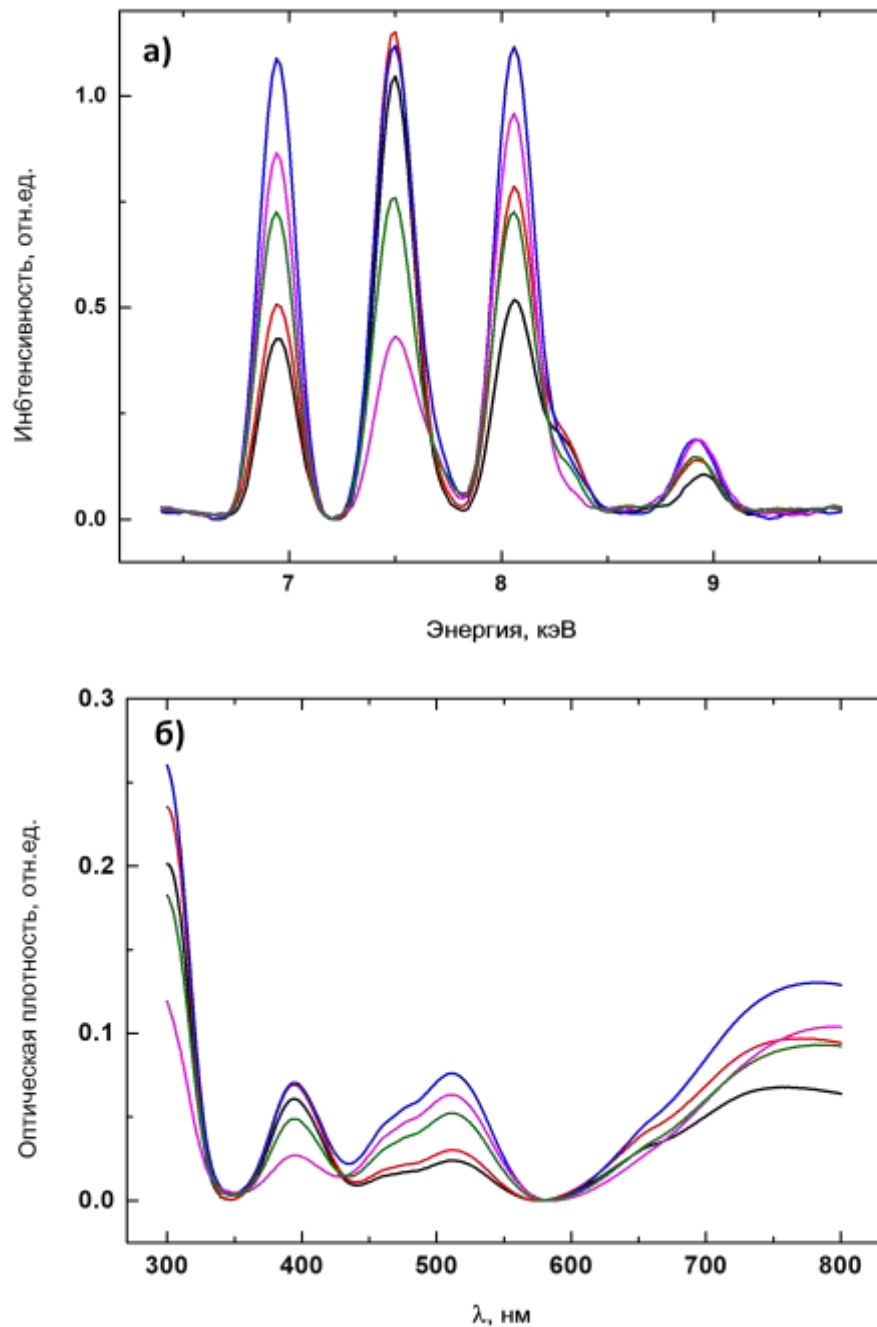


Рисунок 5.2. РФА (а) и оптические (б) спектры образцов №№ 1-5 (таблица 5.2)

Полученные спектры были сглажены с фильтром Савицкого-Голея (полином 2-й степени с шириной окна 15 точек) и из них была удалена базовая линия. Для дальнейшей обработки использовался спектральный диапазон от 6.4 до 9.6 кэВ (всего 160 переменных). В этой области присутствуют все характеристические линии *K*-серии определяемых элементов. Для примера на рис.5.3 приведены РФА



спектры первых пяти образцов из таблицы 2. Первая спектральная линия с максимумом около 6,9 кэВ соответствует  $\text{CoK}\alpha$ , вторая полоса с максимумом около 7,5 кэВ – содержит линии  $\text{NiK}\alpha$  и  $\text{CoK}\beta$ , полоса с максимумом около 8,2 кэВ - линии  $\text{CuK}\alpha$  и  $\text{NiK}\beta$ , а последний небольшой пик около 8,9 кэВ -  $\text{CuK}\beta$ .

Оптические спектры смесей были измерены на спектрометре Shimadzu UV-1800 в диапазоне длин волн 300–800 нм с шагом 1 нм (всего 500 точек в спектре) в кювете из кварцевого стекла толщиной 10 мм. В качестве раствора сравнения использовалась дистиллированная вода. Предварительная обработка спектров заключалась в вычитании базовой линии. На рис. 5.3, б приведены спектры первых пяти образцов из таблицы 5.2. Сигнал меди представлен в спектре широкой полосой с максимумом в области 760 нм, никель имеет сигнал в начале спектра в области 300 нм, отдельную полосу при 395 нм и две широкие полосы после 600 нм, которые перекрываются с полосой меди. Сигнал кобальта дает вклад в полосу при 515 нм и еще один в начале спектра, перекрывающийся с сигналом никеля.

Оценка эффективности конвертации данных осуществлялась следующим образом. На первом этапе были построены ПЛС-модели для определения содержаний меди, никеля и кобальта с использованием РФА-данных. Для построения моделей были использованы спектры образцов №№10-29 из таблицы 2. С помощью полной перекрестной проверки был осуществлен выбор числа скрытых переменных (2 скрытые переменные для меди и никеля и 3 для кобальта). Образцы 1-9 предназначались для сравнения предсказательной способности моделей с использованием исходных РФА – спектров и конвертированных в формат РФА оптических спектров.

На втором этапе оптические спектры образцов 1-9 были преобразованы в формат РФА спектров с использованием процедуры прямой стандартизации. Для конвертации данных было выбрано два переносных набора по три образца из градуировочных образцов 10-29. Первый переносной набор включал в себя образцы, в которых определяемые элементы содержались в малых, средних и высоких концентрациях (образцы № 12, 13 и 23). Элементы в образцах второго переносного набора содержались в области средних концентраций (образцы # 14,

15, 17). Форма оптических спектров, преобразованных в формат РФА, хорошо согласовывалась с исходными РФА спектрами. Эти спектры были использованы для определения концентрации Cu, Ni и Co с помощью соответствующих ПЛС моделей, построенных на основе РФА данных. Значения СКОП, рассчитанные для результатов определения концентраций анализируемых элементов как с использованием исходных РФА спектров, так и оптических спектров преобразованных в РФА формат с помощью разных переносных наборов, приведены в таблице 5.3. Кроме того, в этой таблице приведены значения СКОП рассчитанные для результатов определения элементов с использованием исходных оптических спектров с помощью ПЛС-моделей, построенных на основе оптических спектров градуировочных образцов (10-29) и первого переносного набора (образцы №12, 13, 23). Предсказательная способность ПЛС-моделей, в которых в качестве данных используются исходные спектры, близка для обоих типов данных (РФА и оптических). С помощью РФА спектров меньшая погрешность наблюдается при определении никеля (значение СКОП 19 для РФА и 28 для оптической спектрометрии) и кобальта (СКОП 19 для РФА против 21 для оптической спектрометрии). Для меди лучшее качество демонстрирует модель, основанная на оптических спектрах. В случае использования для преобразования данных переносного набора из образцов с близкими значениями концентраций аналитов, полученные конвертированные спектры не позволяют получить приемлемых погрешностей определения содержаний анализируемых элементов в проверочном наборе – СКОП для анализируемых элементов увеличился в 1 более чем в 10 раз. СКОП, полученный для конвертированных в формат РФА оптических спектров с первым (равно распределенным по концентрационному диапазону) переносным набором, незначительно (не более чем на 40%) превышает СКОП для исходных РФА данных. Следует отметить, что ПЛС-модель, построенная с использованием исходных оптических спектров этого переносного набора не позволяет получить удовлетворительной точности в определении большинства элементов – СКОП для никеля увеличился в 3 раза по сравнению со СКОП конвертированных в формат РФА спектров, а для кобальта в 13 раз.

Таблица 5.3. Значения СКОП ПЛС моделей, построенных с использованием исходных и перенесенных данных.

	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>
ПЛС модель, основанная на РФА спектрах градуировочного набора (образцы №10-29)	28	19	19
Оптические спектры образцов 1-9 преобразованные в формат РФА (равномерно-распределенный переносной набор, образцы №12, 13, 23)	19	33	27
Оптические спектры образцов 1-9 преобразованные в формат РФА (переносной набор с близкими концентрациями элементов №14,15,17)	252	362	235
ПЛС модель, основанная на оптических спектрах (образцы №12, 13, 23)	32	129	289
ПЛС модель, основанная на оптических спектрах градуировочного набора (образцы №10-29)	15	28	21

Полученные результаты преобразования как модельных, так и реальных спектральных данных демонстрируют, что метод прямой стандартизации может быть использован для конвертации аналитических сигналов между двумя различными аналитическими методами. Предложенная процедура позволяет

использовать регрессионные модели, построенные с использованием данных одного метода, совместно с данными, полученными другим методом (например, использовать ПЛС-модель, построенную на РФА данных для определения содержаний аналитов по оптическим спектрам). При этом погрешности определения увеличиваются незначительно. Данный подход был также апробирован при переносе между другими спектроскопическими и электрохимическими методами[101,265], где также было достигнуто незначительное изменение качества моделей, построенных на исходных и перенесенных данных. Так как предложенная процедура преобразовывает данные (а не модель), то ее можно использовать не только для решения задач количественного анализа, но и для задач классификации или идентификации. Важно отметить, что для успешной конвертации данных крайне важен выбор переносного набора образцы которого должны отражать все возможные изменения в анализируемых объектах (например полностью покрывать концентрационные диапазоны всех компонент пробы). Применение предложенной процедуры преобразования данных позволит создавать глобальные градуировочные модели не только в рамках конкретного аналитического метода, но в контексте конкретного аналитического объекта, и эти глобальная модель смогут быть применена к данным различных аналитических методов, доступных в различных лабораториях.

## **Глава 6. Применение хемометрических методов для обработки РФА данных с целью определения степени окисления аналита**

Рентгенофлуоресцентный анализ традиционно используется для проведения элементного анализа, однако при решении многих задач материаловедения, геологии, аналитической химии и т.д., помимо знания элементного состава вещества необходимо иметь информацию о степени окисления элементов входящих в состав объекта исследования. Эта информация важна, например, при создании новых катализаторов [197,198], элементов питания[199], ионных жидкостей [200], композитных материалов [201] и т.д.

В большинстве случаев степень окисления определяют либо с помощью дорогостоящих или труднодоступных инструментальных методов анализа, таких как спектроскопия тонкой структуры края поглощения рентгеновского излучения (XANES), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) или мессбауэровская спектроскопия; либо с использованием химических или физико-химических методов, требующих растворения образца, что может приводить к изменению степени окисления во время анализа и увеличению погрешностей.

С другой стороны известно, что энергии (длины волн) определенных рентгенофлуоресцентных линий зависят от энергетических уровней атома, заселенных электронами, участвующими в образовании химических связей. Это приводит к тому, что изменение химического окружения или степени окисления приводит к энергетическому сдвигу этих линий. Теоретическая и экспериментальная возможность применения сдвигов рентгенофлуоресцентных линий для определения степени окисления была продемонстрирована многими исследователями [202,203]. Однако широкое распространение в аналитической химии данный подход не нашел. Развитие метода сдерживалось неоднозначностью получаемых результатов и низким энергетическим разрешением рентгенофлуоресцентных спектрометров. Например, в работе[204] для определения степени окисления U по сдвигам рентгено-флуоресцентных линий использовался уникальный спектрометр, позволяющий проводить

измерения энергий спектральных линий U с точностью до единиц мэВ. Благодаря такому разрешению авторам удалось разделить между собой различные химические формы урана. Другой пример использования РФА для определения степени окисления описан в работе [205]. Авторы определяли отношение  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  в горных породах с использованием интенсивностей флуоресцентных линий  $K_{62,5}$  и  $K_{61,3}$ . Для решения этой задачи была построена линейная регрессионная модель, связывающая содержание формы FeO и отношение линий  $K_{62,5}$  и  $K_{61,3}$ . Относительное стандартное отклонение определения доли FeO варьировалось в диапазоне 0.05 – 0.16.

Современные серийные рентгенофлуоресцентные спектрометры с волновой дисперсией позволяют получать достаточное разрешение для наблюдения сдвигов рентгенофлуоресцентных линий в зависимости от степени окисления аналитов. В связи с этим поиск новых методов математической обработки экспериментальных рентгеноспектральных данных для получения надежных результатов о содержании различных форм определяемых элементов методом РФА является актуальной задачей. Применение хемометрических подходов является одним из возможных путей решения этой задачи. Так в работе [206] продемонстрирована возможность прямого определения содержания Cr(VI) в почвах с применением ПЛС регрессии, где в качестве данных использовалась спектральная область, содержащая  $K_{\beta}$  линии. Использование флуоресцентных линий, возникающих при переходе электронов на энергетические уровни более близких к валентным уровням (например, линии L серии для переходных элементов четвертого периода) в сочетании с методами обработки многомерных данных позволит надежно определять химические формы анализируемых элементов и долю этих элементов, находящихся в различной степени окисления методом РФА.

Возможности такого подхода были оценены на примере определения степени окисления железа. Для этого были измерены РФА спектры Fe-L серии соединений железа, в которых оно находится в различных степенях окисления:  $\alpha\text{-Fe}(0)$ ,  $\text{FeCl}_2(2+)$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4(2+)$ ,  $\text{FeSO}_4(2+)$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(3+)$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(3+)$ ,  $\text{FeF}_3(3+)$ ,  $\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3(3+)$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(3+)$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6](2+)$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](3+)$  и  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}](2+)$ .

Выбор  $L$ -серии железа обусловлен тем, что наиболее интенсивные линии этой серии ( $Fe_{L\alpha}$  и  $Fe_{L\beta}$ ) образуются при переходе с валентных уровней, электроны которых участвуют в образовании химической связи. Следует отметить, что в большинстве работ, посвященных использованию рентгенофлуоресцентной спектроскопии для решения этой задачи, использовались РФА линии  $K$  серии железа ( $K_{\beta 1-3}$  и  $K_{\beta 5}$ ) [94,205,206]. Однако интенсивность линии  $K_{\beta 5}$  на несколько порядков меньше интенсивности  $K_{\beta 1-3}$  линий и при небольшом содержании определяемого элемента становится соизмерима с шумом, что вносит существенные погрешности в определении ее параметров (положения и амплитуды). Кроме того, различие в энергии уровней и, следовательно, энергии линии различных форм железа на 5-6 порядков меньше энергии  $K_{\beta}$  линий. С этим связано требование к высокой точности измерения энергии этих линий и, как следствие, использовании специализированных рентгено-оптических схем эксперимента. Энергии флуоресцентных линий  $L$  серии на 3 порядка меньше энергий линий  $K$  серии и разрешение современных спектрометров с волновой дисперсией, оснащенных кристалл-анализатором с большим межплоскостным расстоянием, обеспечивает надежную регистрацию химических сдвигов флуоресцентных линий  $L$ -серии.

РФА спектры анализируемых соединений были получены на рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией Shimadzu XRF-1800. Для этого соответствующие порошкообразные образцы массой  $\sim 50$  мг были запрессованы в таблетки с борной кислотой диаметром 30 мм. Борная кислота обеспечивала прочность таблеток и не влияла на интенсивность спектральных линий. Спектры были измерены в диапазоне длин волн:  $1.690 \div 1.788$  нм с кристаллом-анализатором из кислого фталата талия (TAP). Источником излучения служила рентгеновская трубка с родиевым анодом. Напряжение и ток рентгеновской трубки составляли 45 кВт и 90 мА, соответственно. Полученные спектры были сглажены фильтром Савицкого-Голея с шириной окна 25 точек и вторым порядком полинома. Из каждого спектра была вычтена базовая линия, после чего спектр был нормирован на интенсивность  $L_{\alpha}$  линии путем деления

значения каждой экспериментальной точки на интенсивность этой линии. На рис.6.1 приведены РФА спектры исследуемых в работе соединений в диапазоне длин волн  $1.690 \div 1.788$  нм, соответствующей области, содержащей рентгенофлуоресцентные линии  $L$  серии железа. Из рисунка видно, что интенсивности флуоресцентных линий и их положения (на рисунке отмечены двумя вертикальными линиями) отличаются для различных соединений, которые отличаются между собой по степени окисления входящего в них железа и типа его химической связи. Наименьшая относительная интенсивность линии  $FeL_{\beta}$  наблюдается для металлического железа, а наибольший сдвиг  $FeL_{\alpha}$  в  $FeF_3$ .

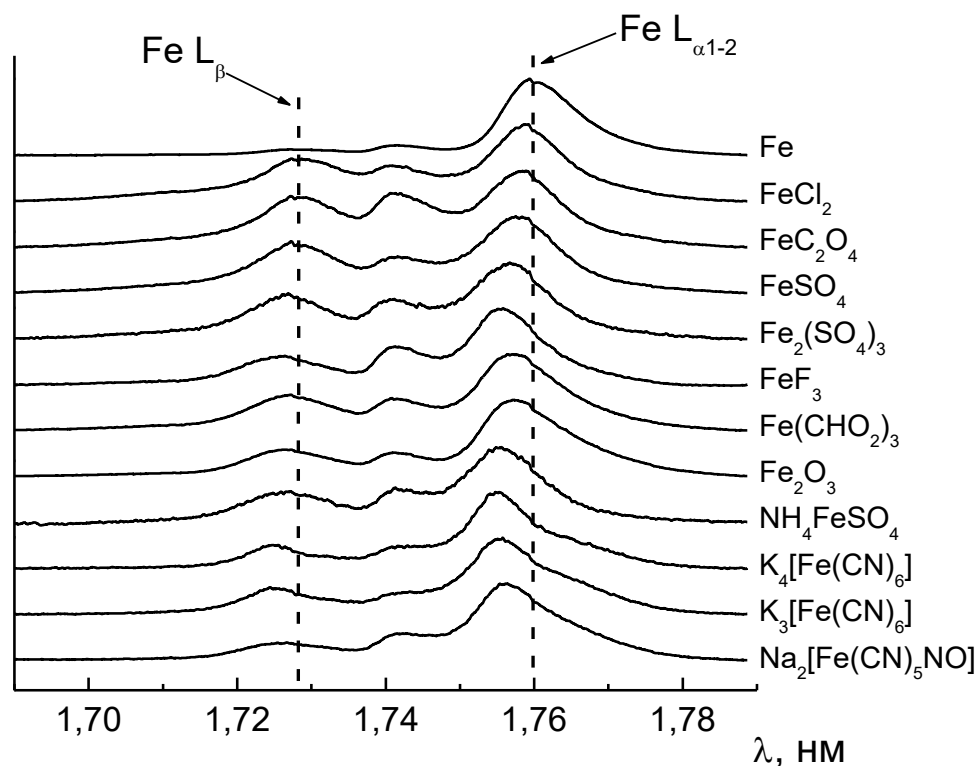


Рисунок 6.1. РФА спектры  $L$  серии железа образцов исследуемых соединений железа[266].

Для дальнейшего математического анализа были определены параметры рентгенофлуоресцентных линий железа в РФА спектров исследуемых соединений. Каждый спектр был обработан набором псевдо-функции Фойгта с долей функции



Гаусса равной 0.3. Подгонка модельных линий к экспериментальным точкам спектра осуществлялась методом наименьших квадратов. В таблице 6.1 приведены полученные в результате подгонки параметры линий: относительная интенсивность  $L_\beta$  линии (отношение интенсивности  $L_\beta$  к  $L_\alpha$  линии), положения  $L_\beta$  и  $L_\alpha$  линий.

Таблица 6.1. Параметры линий L серии атомов Fe

Соединение (степень окисления Fe)	Положение линии $L_\beta$ , нм. ( $L_\beta$ )	Положение линии $L_\alpha$ , нм ( $L_\alpha$ )	Интенсивнос ть $L_\beta$ , отн.ед.
$\alpha$ -Fe(0)	1.7283648	1.760266	0.078032
FeCl <sub>2</sub> (2+)	1.7285646	1.758834	0.507265
FeSO <sub>4</sub> (2+)	1.7277987	1.757069	0.644407
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2+)	1.7282649	1.757935	0.653979
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3+)	1.7269329	1.757469	0.327173
Fe(CHO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (3+)	1.7272326	1.757136	0.426729
FeF <sub>3</sub> (3+)	1.7260671	1.755971	0.347053
NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (3+)	1.7266998	1.755271	0.408451
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (3+)	1.7267331	1.756304	0.564928
Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	1.7260671	1.756170	0.207527
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	1.7255676	1.755638	0.282198
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	1.7255010	1.756104	0.323921

Положение (энергия) линий Fe  $L_\alpha$  и Fe  $L_\beta$  увеличивается с уменьшением степени окисления Fe, а относительная интенсивность Fe  $L_\beta$  для соединений с Fe<sup>+2</sup> выше по сравнению с соединениями с Fe<sup>+3</sup> и металлическим железом (Fe<sup>0</sup>). Параметры цианидных комплексов близки между собой и отличаются от значений параметров в других соединениях.

Различия в значениях любого из этих параметров не позволяет надежно разделить соединения по степеням окисления железа из-за близости их значений для различных классов ( $Fe^0$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Fe$  в цианидных комплексах). Например, положения  $Fe L_\beta$  линий в соединениях  $Fe^{+2}$  отличаются от соединений  $Fe^{+3}$ , но для металлического железа ( $Fe^0$ ) принимают близкие значения. С другой стороны положение  $Fe L_\alpha$  в  $Fe^0$  существенно отличается от соединений с  $Fe^{+3}$  и  $Fe^{+2}$ , для которых значения этого параметра близки. Более надежное разделение образцов по степени окисления железа достигается путем совместного использования параметров. На рис.6.2 представлены парные проекции параметров рентгенофлуоресцентных спектров. Каждая точка на такой проекции соответствует определенному соединению, а проекции на оси показывают параметры линий  $FeL_\beta$  и  $FeL_\alpha$  этого соединения. Овалами на рисунке показаны области, в которых находятся образцы с одинаковой степени окисления или типом химической связи железа. Например, на рис.6.2а (слева на право) отмечены области, к которым принадлежат: железо в цианидных комплексах (CN), железо со степенью окисления +3 ( $Fe^{+3}$ ), железо со степенью окисления +2 ( $Fe^{+2}$ ) и  $\alpha$ -Fe ( $Fe^0$ ).

Во всех проекциях классы  $Fe^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$  и  $Fe^0$  отделяются друг от друга, а цианидные комплексы незначительно перекрывается с классом  $Fe^{+3}$ .

Дальнейшая классификация образцов осуществлялась с помощью метода  $K$  - ближайших соседей. В данном методе рассчитываются расстояния между классифицируемым образцом и образцами, принадлежащими различным классам в пространстве выбранных параметров. Решение о принадлежности образца к классу принимается на основе наименьшего расстояния до  $K$  образцов этого класса.

Расчет расстояния осуществлялся по выражению:

$$D^{class} = \sqrt{\left(\frac{\lambda_{La}^{class} - \lambda_{La}^{sample}}{\Delta\lambda_{La}}\right)^2 + \left(\frac{\lambda_{Lb}^{class} - \lambda_{Lb}^{sample}}{\Delta\lambda_{Lb}}\right)^2 + \left(\frac{(I_{Lb}/I_{La})^{class} - (I_{Lb}/I_{La})^{sample}}{\Delta(I_{Lb}/I_{La})}\right)^2}, \quad (6.1)$$

где  $D^{class}$  - расстояние до класса,  $\lambda_{La(Lb)}^{class(sample)}$  - положение  $L_\alpha$  ( $L_\beta$ ) линии образца класса (class) или неизвестного образца (sample),  $\Delta\lambda_{La(Lb)}$  - размах положений  $L_\alpha$  ( $L_\beta$ )

линий во всех классах,  $(I_{L_b} / I_{L_a})^{class(sample)}$  - относительная интенсивность линии  $L_b$  образца класса (class) или неизвестного образца (sample),  $\Delta(I_{L_b} / I_{L_a})$  - размах относительной интенсивности линии  $L_b$  во всех классах. В таблице 6.2 приведены рассчитанные значения расстояний между соединениями и классами.

Таблица 6.2. Результаты определения степени окисления с помощью метода К-ближайших соседей

Соединение	$D^{Fe(0)}$	$D^{Fe(3)}$	$D^{Fe(2)}$	$D^{Fe(CN)}$	Класс
a-Fe	0	1.16	1.05	1.42	Fe(0)
FeCl <sub>2</sub>	1	0.58	0.32	1.08	Fe(2)
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.1	0.42	0.22	0.92	Fe(2)
FeSO <sub>4</sub>	1.2	0.33	0.26	0.73	Fe(2)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.13	0.2	0.39	0.48	Fe(3)
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.37	0.23	0.49	0.38	Fe(3)
<b>FeF<sub>3</sub></b>	<b>1.44</b>	<b>0.25</b>	<b>0.72</b>	<b>0.18</b>	<b>Fe(CN)</b>
Fe(CHO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1.18	0.19	0.29	0.54	Fe(3)
NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.46	0.23	0.63	0.37	Fe(3)
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	1.54	0.29	0.91	0.16	Fe(CN)
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	1.52	0.3	0.88	0.17	Fe(CN)
Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	1.32	0.26	0.76	0.23	Fe(CN)

Из таблицы видно, что анализируемые образцы, были правильно отнесены к соответствующему классу, кроме FeF<sub>3</sub>, которое было ошибочно отнесено к классу цианидных комплексов. Вместе с тем расстояние между FeF<sub>3</sub> и соединениями Fe<sup>+3</sup>, меньше, чем до образцов классов Fe<sup>0</sup> и Fe<sup>+2</sup> и, соответственно, при исключении из модели цианидных комплексов FeF<sub>3</sub> будет правильно отнесен к классу Fe<sup>+3</sup>.

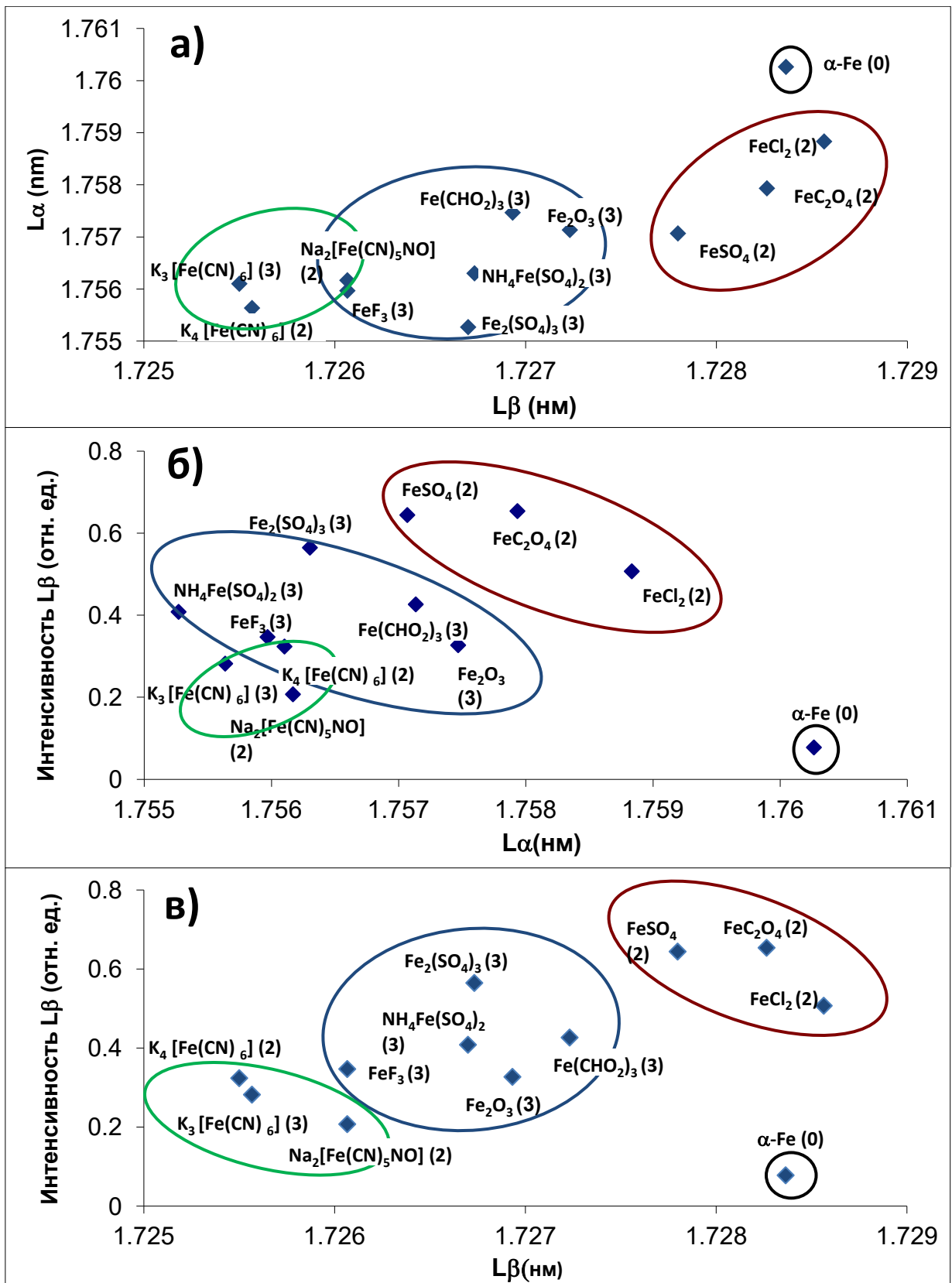


Рисунок 6.2. Парные проекции параметров рентгенофлуоресцентных линий железа: а) положение  $FeL_\alpha$  и  $FeL_\beta$  б) положение  $FeL_\alpha$  и относительная интенсивность  $FeL_\beta$  в) положение  $FeL_\beta$  и относительная интенсивность  $FeL_\beta$ . В скобках при соединении указана степень окисления железа.

Описанный выше способ определения степени окисления включает в себя процедуру разложения спектра на отдельные линии с целью извлечения их параметров. При изменении степени окисления железа и его химического окружения форма линий может измениться, что приведет к увеличению погрешности при определении ее параметров и, как следствие, уменьшению точности определения степени окисления. Использование проекционных методов позволяет исключить эту процедуру для классификации образцов и определения доли железа в той или иной степени окисления. На рис.6.3 приведен график счетов, полученный с помощью разложения методом МГК.

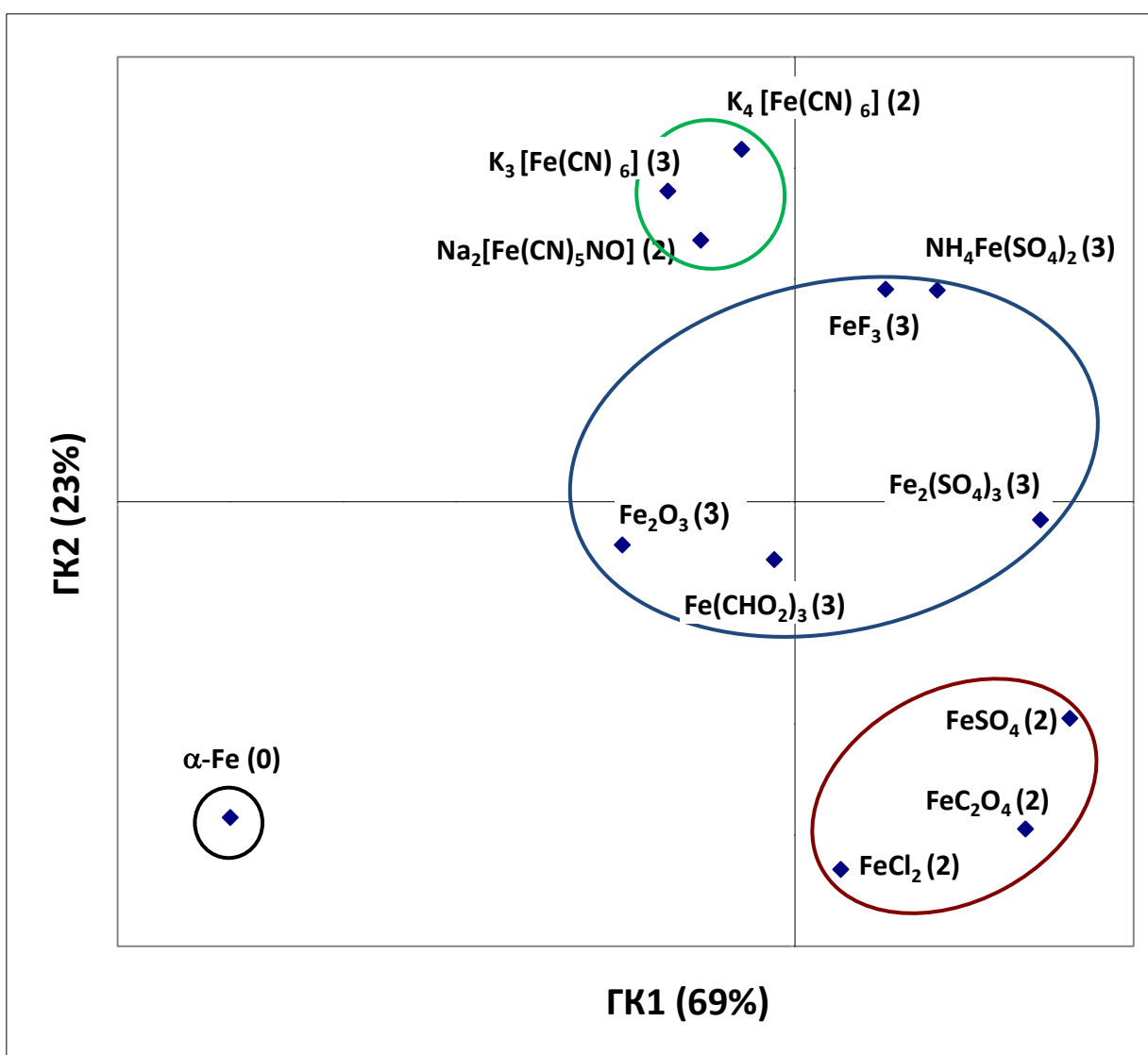


Рисунок 6.3. График МГК счетов монофазных образцов

В качестве исходных данных были использованы содержащие линии  $FeL_a$  и  $FeL_b$  области нормированных РФА спектров соединений железа. Данные были центрированы для МГК моделирования. Первые две компоненты объясняют 92% дисперсии и позволяют разделить образцы, принадлежащие различным классам между собой. Следует отметить, что расстояние в пространстве ГК между соединениями железа в различных степенях окисления больше, по сравнению с расстояниями на парных проекциях отдельных параметров спектральных линий (рисунок 2). Кроме того, значения счетов первых двух ГК цианидных комплексов значительно отличаются от счетов соединений других классов.

Для идентификации степени окисления железа в исследуемых образцах с использованием МГК использовался метод мягкого моделирования аналогии классов (SIMCA)[86]. В основе метода лежит МГК разложение класса, к которому определяется принадлежность анализируемого образца. Далее анализируемый образец проецируется на полученную МГК модель и рассчитываются две величины - расстояние до центра класса, определяемое как квадрат расстояния Махаланобиса ( $h$ ) и расстояние до границы класса ( $v$ ). Для принятия решения о принадлежности анализируемого образца к классу дополнительно рассчитываются критические значения этих величин для самого класса ( $h_0$  и  $v_0$ ) и статистический критерий  $f$  по формуле:

$$f = N_h \frac{h}{h_0} + N_v \frac{v}{v_0}, \quad (6.2)$$

где  $N_v$  и  $N_h$  – число степеней свободы для  $h$  и  $v$  соответственно.

Если  $f$  для определяемого образца меньше  $f_{crit}$ , рассчитанного с использованием распределения  $\chi$ -квадрат для выбранного уровня значимости и числа степеней свободы, то образец принадлежит классу, в противном случае не принадлежит[267]. Данная процедура была применена для идентификации степени окисления железа в исследуемых образцах. Для этого были построены МГК модели для трех классов – Fe(3), Fe(2) и Fe в цианидных комплексах. Все образцы были спроецированы на каждую МГК модель и для них были рассчитаны

соответствующие значения  $f$ . Сравнение этих значений с  $f_{crit}$  показало, что все анализируемые образцы были правильно классифицированы (Таблица 6.3).

Таблица 6.3. Результаты SIMCA классификации для исследуемых образцов

	Класс Fe(3), ГК=2, $f_{crit}=22$		Класс Fe(2), ГК=2, $f_{crit}=17$		Класс Fe(CN), ГК=2, $f_{crit}=17$		Класс
	$f$	Принадл ежность (0-нет, 1- да)	$f$	Принадл ежность (0-нет, 1- да)	$f$	Принад лежност ь (0-нет, 1- да)	
$\alpha$ -Fe	196	0	182	0	346	0	Fe(0)*
FeCl <sub>2</sub>	62	0	6	1	151	0	Fe(2)
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90	0	6	1	233	0	Fe(2)
FeSO <sub>4</sub>	46	0	6	1	226	0	Fe(2)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	1	73	0	52	0	Fe(3)
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	11	1	19	0	160	0	Fe(3)
FeF <sub>3</sub>	10	1	57	0	46	0	Fe(3)
Fe(CHO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	5	1	34	0	50	0	Fe(3)
NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10	1	54	0	72	0	Fe(3)
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	42	0	108	0	6	1	Fe(CN)
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	42	0	117	0	6	1	Fe(CN)
Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	32	0	100	0	6	1	Fe(CN)

(\*Принадлежность  $\alpha$ -Fe к классу Fe(0) определялась по отсутствию его принадлежности к моделируемым классам)

Если железо в соединении присутствует в различных степенях окисления, то возникает задача определения доли железа в той или иной степени окисления. Для решения этой задачи была использован ПЛС-регрессия. Для проверки возможности применения этого метода был приготовлены модельные образцы, представляющие собой смеси соединений Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (степень окисления железа +3) и

металлического  $\alpha$ -Fe (степень окисления железа 0) с различными содержаниями. В таблице 6.4 приведены массовые концентрации смесей ( $w_{Fe(+3)}$  введено -  $Fe_2O_3$  и  $w_{Fe(0)}$  введено -  $\alpha$ -Fe). Тестирование моделей осуществлялось методом полной перекрестной проверки, в результате которой были определены значения содержаний железа в различных степенях окисления методом ПЛС, которые приведены в таблице 4 ( $w_{Fe(+3)}$  и  $w_{Fe(0)}$  найдено). Символом  $\Delta$  обозначена разность между введенными и найденными значениями.

Таблица 6.4. Результаты определения концентрации  $Fe^{+3}$  и  $Fe^0$  в смеси соединений  $Fe_2O_3 + \alpha$ -Fe.

Образец	$w_{Fe(+3)}$ введено (%)	$w_{Fe(+3)}$ найдено (%)	$\Delta$ , %	$w_{Fe(0)}$ введено, (%)	$w_{Fe(0)}$ найдено, (%)	$\Delta$ , %
1	100	100	0	0	0	0
2	85	85	0	15	15	0
3	70	69	1	30	28	2
4	50	46	4	50	54	4
5	35	35	0	65	65	0
6	20	18	2	80	82	2
7	0	3	3	100	97	3

Для оценки средней погрешности определения содержания железа в различных степенях окисления использовалось среднее квадратичное отклонение прогнозирования (СКОП), которое для модельных образцов составило 2.2%.

Предложенный подход был апробирован при анализе образцов сложного состава – семи железосодержащих руд (далее образцы будут нумероваться как: 811, 814, 815, 817, 818, 819, 822). Все образцы были проанализированы методом Мессбауэровской спектроскопии, с помощью которой было установлено, что железо в исследуемых рудах находилось в двух степенях окисления: +2 и +3. В



образцах 811, 814, 815, 817, и 822 железо входило в силикаты, магнетит и гематит. В образцах 818 и 819 железо присутствовало только в виде силикатов.

Содержание железа в степенях окисления +2 и +3 было определено методом бихроматометрического титрования (БТ) со вскрытием пробы в инертной атмосфере (азота). ПЛС модели для определения содержания железа в этих рудах на основе РФА спектров L-серии железа были построены с использованием найденных бихроматометрическим титрованием содержаний железа в степенях окисления +2 и +3. СКОП перекрестной проверки составил 2.5%. Результаты определения содержаний железа с различными степенями окисления в анализируемых образцах приведены в таблице 6.5.

*Таблица 6.5. Результаты определения концентрации  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ . Погрешности результатов, полученных бихроматометрическим титрованием рассчитаны с использованием t-распределения Стьюдента, погрешности РФА оценены с помощью СКОП перекрестной проверки ПЛС модели.*

№ руды	W(%) $Fe^{2+}$ (Б.Т.) P=0.95; N=3	w(%) $Fe^{2+}$ (РФА)	w(%) $Fe^{3+}$ (Б.Т.) P=0.95; N=3	w(%) $Fe^{3+}$ (РФА)
<b>811</b>	38.2±1.0	39.5±2.5	61.8±1.0	60.5±2.5
<b>814</b>	33.3±0.9	32.9±2.5	66.7±0.9	67.1±2.5
<b>815</b>	53.0±1.3	53.0±2.5	46.5±1.3	47.0±2.5
<b>817</b>	49.6±1.0	49.1±2.5	50.4±1.0	50.9±2.5
<b>818</b>	47.5±1.0	48.8±2.5	52.5±1.0	51.2±2.5
<b>819</b>	66.9±1.9	63.6±2.5	33.1±1.9	36.4±2.5
<b>822</b>	78.5±2.2	80.2±2.5	21.5±2.2	20.8±2.5

Статистическая обработка результатов анализа, полученных обоими методами заключалась в их сравнении по воспроизводимости с помощью теста Фишера и оценивалась сходимость результатов между методами с использованием t-теста Стьюдента. Рассчитанные значения F-критерия Фишера между выборками, полученными для всех образцов, не превышали 5.4, что существенно меньше

табличного значения (9.6 при уровне значимости 0.05). Таким образом методы сравнимы по воспроизводимости. Расчитанные значения t-критерия Стьюдента между средними значениями, полученными обоими методами для всех образцов не превышало 1.1, что так же меньше табличного значения (2.02 при уровне значимости 0.05). Следовательно результаты определения концентрации предложенным подходом, основанным на построении ПЛС модели с РФА спектром L-серии железа в качестве переменных, совпадают с результатами анализа традиционным методом – бихроматометрическим титрованием, при сравнимых погрешностях.

Основным ограничением предложенного подхода для практического применения является необходимость использования адекватных образцов сравнения (образцов близких по составу к анализируемым образцам) для построения ПЛС-модели. При решении некоторых аналитических задач такие образцы могут быть труднодоступны (например, при анализе объектов искусства или сложных по составу материалов). В этом случае для построения соответствующих ПЛС-моделей могут быть использованы модельные спектры смесей соединений железа с различными содержаниями железа в определяемых степенях окисления. В настоящей работе был использован этот подход для определения доли железа с различными степенями окисления в исследуемых рудах. Моделирование РФА спектров заключалось в сложении с определенными весами спектров соединений железа со степенями окисления +2 и +3. Веса при сложении спектров определялись как содержание железа в соответствующей степени окисления. Всего было смоделировано 99 спектров смесей состоящих из различных соединений Fe со степенями окисления +2 ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ) и +3 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ). В таблице 6 приведены примеры состава таких смесей. Для некоторых смесей ( $0.30\text{FeSO}_4+0.70\text{FeF}_3$ ;  $0.20\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)+0.80\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $0.65\text{FeCl}_2+0.35\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) были измерены реальные РФА спектры и рассчитана разница между модельными и экспериментальными спектрами (рис.6.4). Из рисунка видно что модельные спектры находятся в хорошем согласии с измеренными спектрами. Наибольшие различия между

модельными и экспериментальными спектрами наблюдаются в области длин волн от 1.735 до 1.748 нм, которая не содержит сигналы от железа. Эта область была исключена из дальнейшей обработки.

Модельные спектры были использованы в качестве исходных данных при построении ПЛС моделей для определения содержания железа со степенью окисления +2 и +3 в рудах. СКОП перекрестной проверки по модельным образцам составил 10 массовых процентов. Большая погрешность по сравнению с моделью, построенной с использованием спектров образцов руд (2.5%), объясняется значительным различием параметров линий (положения и их относительные интенсивности) в РФА спектрах различных соединений, в которые железо входит в одной и той же степени окисления (см. разброс образцов на рис.6.2). Тем не менее следует отметить что такая ПЛС-модель, построенная на смесях различных соединений может быть использована для анализа широкого круга объектов. Данная ПЛС-модель была применена для определения содержания  $Fe^{+2}$  и  $Fe^{+3}$  в рудах (Таблица 6.7)

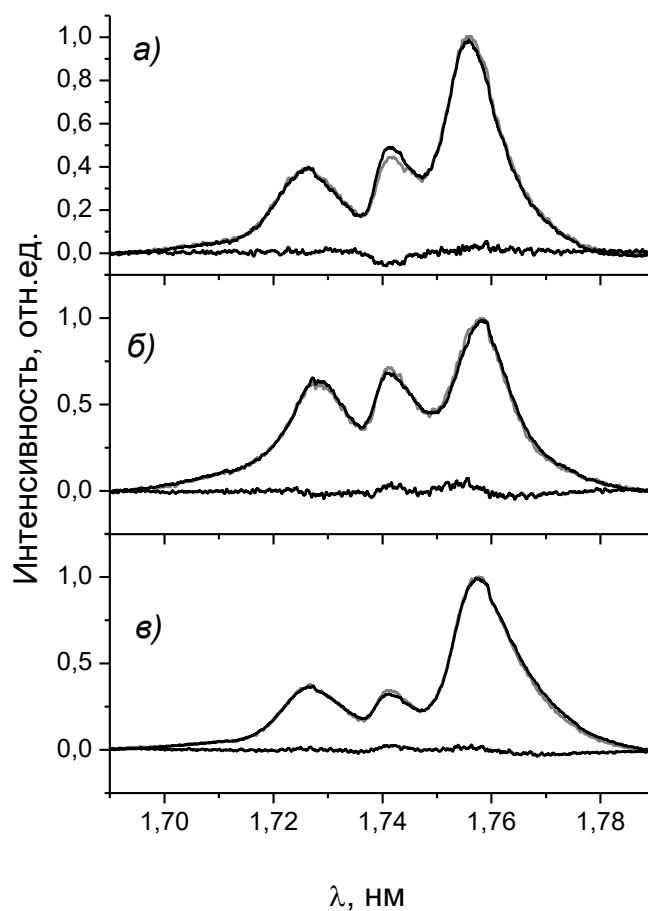


Рисунок 6.4. Модельные (темный цвет), экспериментально измеренные (светлый цвет) спектры и их разность (линия под спектром) смесей  
 а)  $0.30\text{FeSO}_4+0.70\text{FeF}_3$ , б)  $0.20\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)+0.80\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , в)  $0.65\text{FeCl}_2+0.35\text{Fe}_2\text{O}_3$

Таблица 6.6. Составы модельных смесей для построения ПЛС моделей  $\text{Fe}^{+2}$  и  $\text{Fe}^{+3}$

$w(\%)\text{Fe}^{2+}$	$w(\%)\text{Fe}^{3+}$	Состав
0	100	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeF}_3, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Fe}(\text{CHO}_2)_3,$ $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$
1	99	$0.01\text{FeCl}_2 + 0.99\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
2	98	$0.02\text{FeC}_2\text{O}_4 + 0.98\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$
3	97	$0.03\text{FeSO}_4 + 0.97\text{FeF}_3$
4	96	$0.04\text{FeC}_2\text{O}_4 + 0.96\text{Fe}_2\text{O}_3$
5	95	$0.05\text{FeCl}_2 + 0.95\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3$

.....	.....	.....
96	4	$0.96\text{FeC}_2\text{O}_4 + 0.04\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3$
97	3	$0.97\text{FeCl}_2 + 0.03\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$
98	2	$0.98\text{FeSO}_4 + 0.02\text{Fe}_2\text{O}_3$
99	1	$0.99\text{FeCl}_2 + 0.01\text{FeF}_3$
100	0	$\text{FeCl}_2, \text{FeC}_2\text{O}_4, \text{FeSO}_4$

Таблица 6.7. Результаты определения концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  с помощью бихроматометрического титрования и ПЛС модели, построенной по модельным РФА спектрам.  $t_{\text{Б.Т.- РФА}}$  - рассчитанное значение критерия теста Стьюдента для оценки отклонения результатов бихроматометрического титрования от РФА.

№ руды	$w(\%) \text{Fe}^{2+}$			$w(\%) \text{Fe}^{3+}$		
	(Б.Т.) $P=0.95,$ $N=3$	(РФА) ПЛС	$t_{\text{Б.Т.- РФА}}$	(Б.Т.) $P=0.95,$ $N=3$	(РФА) ПЛС	$t_{\text{Б.Т.- РФА}}$
<b>811</b>	$38.2 \pm 1.0$	$32 \pm 10$	1.56	$61.8 \pm 1.0$	$70 \pm 10$	2.01
<b>814</b>	$33.3 \pm 0.9$	$31 \pm 10$	0.58	$66.7 \pm 0.9$	$70 \pm 10$	0.83
<b>815</b>	$53.0 \pm 1.3$	$53 \pm 10$	0.04	$47.0 \pm 1.3$	$47 \pm 10$	0.06
<b>817</b>	$49.6 \pm 1.0$	$42 \pm 10$	1.91	$50.4 \pm 1.0$	$57 \pm 10$	1.66
<b>818</b>	$47.5 \pm 1.0$	$33 \pm 10$	3.65	$52.5 \pm 1.0$	$68 \pm 10$	3.90
<b>819</b>	$66.9 \pm 1.9$	$52 \pm 10$	3.75	$33.1 \pm 1.9$	$45 \pm 10$	3.00
<b>822</b>	$78.5 \pm 2.2$	$73 \pm 10$	1.39	$21.5 \pm 2.2$	$27 \pm 10$	1.39

В большей части образцов содержание железа, найденное с использованием предложенного подхода, находится в согласии с результатами анализа традиционным подходом (бихроматометрическом титровании) – рассчитанное по t-тесту Стьюдента значение  $t$  между бихроматометрическим титрованием и РФА меньше табличной величины (2.02 при уровне значимости 0.05, см. табл. 6.7.). Тем

не менее, в образцах 818 и 819, содержания  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  найденные с помощью ПЛС-моделей, основанных на РФА спектрах L-линий железа существенно отличаются от содержаний, определенных путем БТ (рассчитанное значение  $t$  превышает табличную величину 2.02 при уровне значимости 0.05, см. табл. 6.7.). Такое большое отклонение объясняется различием состава соединений железа в этих рудах по сравнению с составом модельных смесей - по данным мессбауэровской спектроскопии в рудах 818 и 819 железо присутствовало только в виде силикатов, спектры которых не использовались при построении ПЛС модели. В остальных рудах большая часть железа входила в состав магнетита и гематита, спектр которого использовался при построении ПЛС-моделей. Тем не менее, основным преимуществом предложенного подхода следует отнести значительно меньшее число измерений рентгенофлуоресцентных спектров по сравнению с подходом, основанным на использовании адекватных образцов сравнения. Кроме того с использованием подхода, основанного на использовании модельных спектров возможно создание "универсальной" модели для анализа широкого круга соединений. Таким образом, подход, основанный на построении ПЛС-моделей с модельными спектрами различных смесей, отличных по составу от анализируемых образцов, может быть рекомендован для оценочного или полуколичественного анализа содержания железа, находящегося в различных степенях окисления в сложных по составу образцах, в то время как подход, основанный на использовании адекватных образцов сравнения, позволяет количественно определять содержание железа, находящегося в различных степенях окисления.

В заключении можно отметить, что предложенная процедура позволяет проводить идентификацию степени окисления железа как с помощью параметров  $L_{\alpha}$  и  $L_{\beta}$  флуоресцентных линий, так и с помощью счетов, полученных методом главных компонент (МГК). При этом использование счетов МГК дает лучшее разделение между классами и, следовательно, позволяют проводить более надежную идентификацию по сравнению с параметрами линий. В качестве методов идентификации предложено использования метода K-ближайших соседей или метода мягкого моделирования аналогии классов. Для определения

концентрации железа, находящихся в различных степенях окисления предложено два подхода, основанные на ПЛС регрессии. В первом подходе для построения модели используются образцы сравнения с близким составом к анализируемым образцам. Второй подход заключается в использовании модельных спектров, полученных из спектров легкодоступных соединений железа, отличных по составу от анализируемых образцов. Погрешность определения содержания железа при использовании второго подхода в несколько раз выше, однако, этот подход более универсальный и менее трудоемкий по сравнению с первым. Предложенные подходы были апробированы на анализе модельных смесей и реальных объектов сложного состава (силикатных руд).

Следует отметить, что разработанные в работе подходы можно распространить и на другие элементы.

## **Глава 7. Многомерная градуировка на основе метода MCR-ALS для анализа сложных смесей с малым числом градуировочных образцов.**

При построении многомерных моделей (например, ПЛС или МЛР) особое внимание уделяется градуировочным образцам – образцам, на основе которых определяются регрессионные коэффициенты модели. Число таких градуировочных образцов должно быть достаточно велико и содержания определяемого параметра в них (например, концентрации аналита) должны репрезентативно перекрывать весь диапазон содержаний, как основного, так и мешающих компонентов для обеспечения надежности и стабильности модели. Уменьшение числа градуировочных образцов приводит к снижению точности моделей и их эффективности при определении величины искомого параметра в анализируемых образцах. Кроме того, построение моделей с малым числом образцов может приводить к смещению оценки ее прогностической ошибки [191].

В разделе 4.1 описана процедура выбора содержаний компонентов в градуировочных образцах обеспечивающая наибольшую надежность многомерной модели при заданном числе образцов. В отсутствие существенных ограничений на число образцов при построении модели, как правило, дополнительно используются независимые проверочные образцы, к которым предъявляются те же требования, что и к градуировочным. С помощью таких проверочных образцов определяются параметры модели (например, число скрытых переменных в ПЛС-регрессии) и оценивается средняя погрешность прогнозирования моделью. В случае ограниченных выборок образцов приходится полагаться на процедуры перекрестной проверки[268]. Основным недостатком таких алгоритмов является получение слишком оптимистических оценок качества модели из-за того, что градуировка и проверка выполняются с использованием одного и того же набора образцов[269].

В практических задачах не всегда существует возможность получения необходимого числа градуировочных и проверочных образцов для надежного построения ПЛС или МЛР моделей. В зависимости от аналитической задачи такое



ограничение может быть связано с дороговизной образцов и реактивов для их приготовления, сложной и долгой пробоподготовкой или уникальностью образцов. Таким образом разработка новых способов построения многомерных моделей для определения искомым параметров при существенного ограниченном числе градуировочных образцов представляется актуальной задачей.

Несмотря на то, что традиционно MCR-ALS, упомянутый выше, используется для разделения сложных спектральных профилей на отдельные компоненты, в работах[192,193] этот метод был применен для построения многомерной градуировки. Для этой цели было использовано так называемое ограничение корреляции (CC-MCR), основная идея которого состоит в том, что MCR модель оптимизируется с учетом концентрационного профиля определяемого компонента в градуировочном наборе. Данный подход позволяет получать количественную и качественную информацию об определяемом компоненте (его концентрацию и чистый спектр), а также оценить наличие спектральных помех. Строго говоря, MCR не является множественной регрессионной моделью, предназначенной для связи величины определяемого параметра с исходными данными, однако применение корреляционных ограничений в MCR позволяют использовать этот метод для количественного анализа многокомпонентных смесей[192]. В CC-MCR расчет неизвестных содержаний в неизвестных образцах осуществляется путем MCR разложения, при котором в процессе оптимизации фиксируются значения содержаний в градуировочных образцах. Локальная градуировочная модель строится между концентрацией, рассчитанной методом чередующихся наименьших квадратов (Alternating Least Squares, ALS), известными значениями определяемого параметра (концентрации аналита) в градуировочных образцах. Определенная таким образом модель впоследствии используется для расчета концентрации определяемого компонента смеси в неизвестных образцах путем повторения алгоритма ALS до тех пор, пока разложение не будет соответствовать заданному критерию сходимости. Таким образом, преодолевается проблема неоднозначности решений в MCR, и такая процедура приводит к уникальным

значениям концентрации для определяемого компонента[193], что используется для количественного анализа многокомпонентных смесей.

Несмотря на то, что точность ПЛС и MCR с ограниченной корреляцией с точки зрения прогнозирования концентраций определяемых компонентов[194] как правило близка, последний метод обеспечивает лучшее описание целевого компонента при наличии спектральных помех [195,196], так как используемые в СС-MCR разрешенные спектральные профили обеспечивают более надежную оценку содержания отдельного компонента в смеси по сравнению с абстрактными регрессионными коэффициентами, получаемыми в ПЛС-регрессии. Эта же особенность СС-MCR (использование спектральных профилей отдельного компонента вместо регрессионных коэффициентов) позволит существенно повысить точность прогнозирования содержания определяемого компонента по сравнению с ПЛС-регрессией в условиях малого количества градуировочных образцов. Предлагаемый подход – использование СС-MCR для определения содержания компонента в сложных многокомпонентных смесях при малом (от трех) числе градуировочных образцов – была апробирована на двух наборах модельных данных смесей, в которых спектральные линии индивидуальных компонент перекрываются в различной степени, а так же на реальных РФА-ПВО данных, полученных при анализе смеси лантанидов. Результаты определения целевых компонентов сравнивались с результатами, полученными методом ПЛС-регрессии на тех же наборах данных.

Для оценки эффективности СС-MCR использовались следующие величины: относительная ошибка прогнозируемой концентрации (RE%), определяемая согласно уравнению 7.1 и среднеквадратичная ошибка прогнозирования (СКОП).

$$RE(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \hat{c}_i)^2}{\sum_{i=1}^n c_i^2}}, \quad (7.1)$$

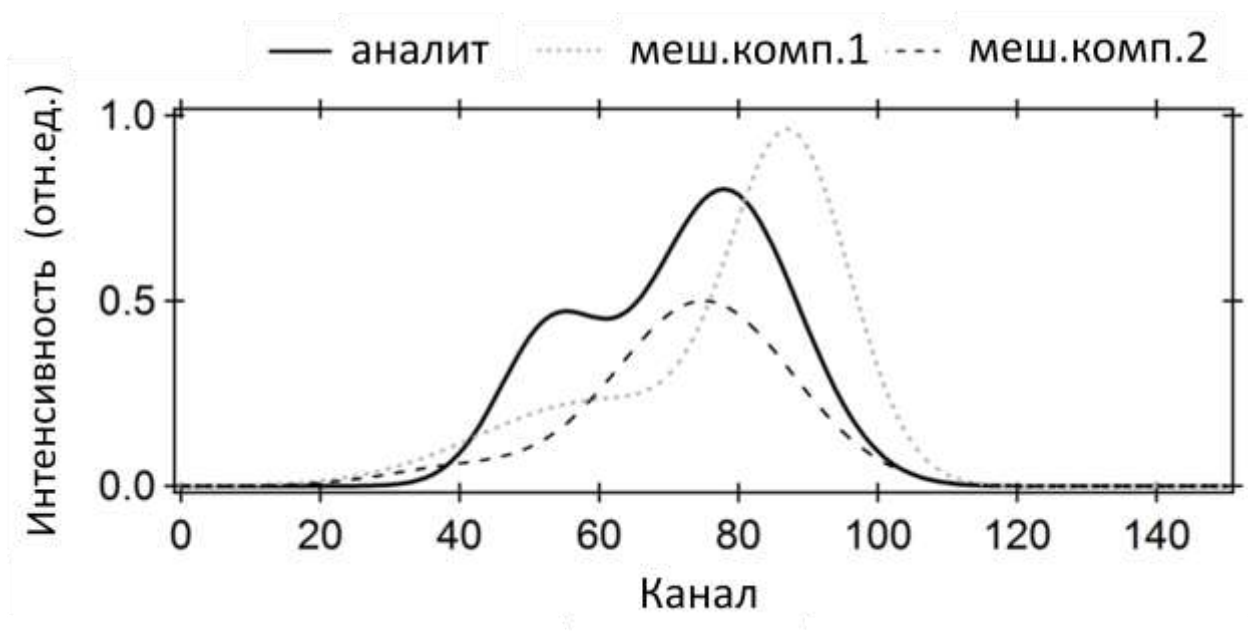
где  $c_i$  и  $\hat{c}_i$  известное и предсказанное с помощью модели содержание определяемого компонента соответственно;  $n$  – общее число образцов в проверочном наборе.

Качество разложения MCR было оценено с помощью параметра “остаток подгонки” (lack of fit, lof%), рассчитанного по формуле 3.2.

В качестве модельных спектров для проверки предложенного подхода использовалось два набора данных, каждый из которых представлял собой сумму гауссиан разной амплитуды и ширины. К каждому спектру был добавлен нормально-распределенный шум с дисперсией, составляющей 1% от максимальной амплитуды сигнала. Первый набор данных ( $D_1$ ) симулирует ситуацию, когда спектр аналита перекрывается со спектрами двух других компонент. На рис.7.1а приведены спектры аналита и мешающих компонент. Результирующие спектры образцов содержали 151 точку (переменную) и представляли собой сумму подспектров всех трех компонент со своими весами, варьирующимися в диапазоне 0-1. Эти веса соответствуют содержаниям каждого компонента в смеси. Всего было смоделировано 35 спектров смесей, содержание отдельных компонент в которых приведено на рис. 7.1б.

Второй набор данных ( $D_2$ ) соответствует более сложной модели, в которой спектр одного аналита существенно перекрывается со спектрами трех мешающих компонент. Этот набор данных использовался для апробации подхода конвертации экспериментальных данных между различными аналитическими инструментами (раздел 5.2). Сорок спектров смесей этого набора содержали по 500 переменных, а содержание каждого компонента в смеси варьировалось от 1 до 5. На рис. 2 приведены спектры отдельных компонент и их содержания в каждом образце. Типичные модельные спектры смесей наборов  $D_1$  и  $D_2$  приведены на рис.7.3.

а)



б)

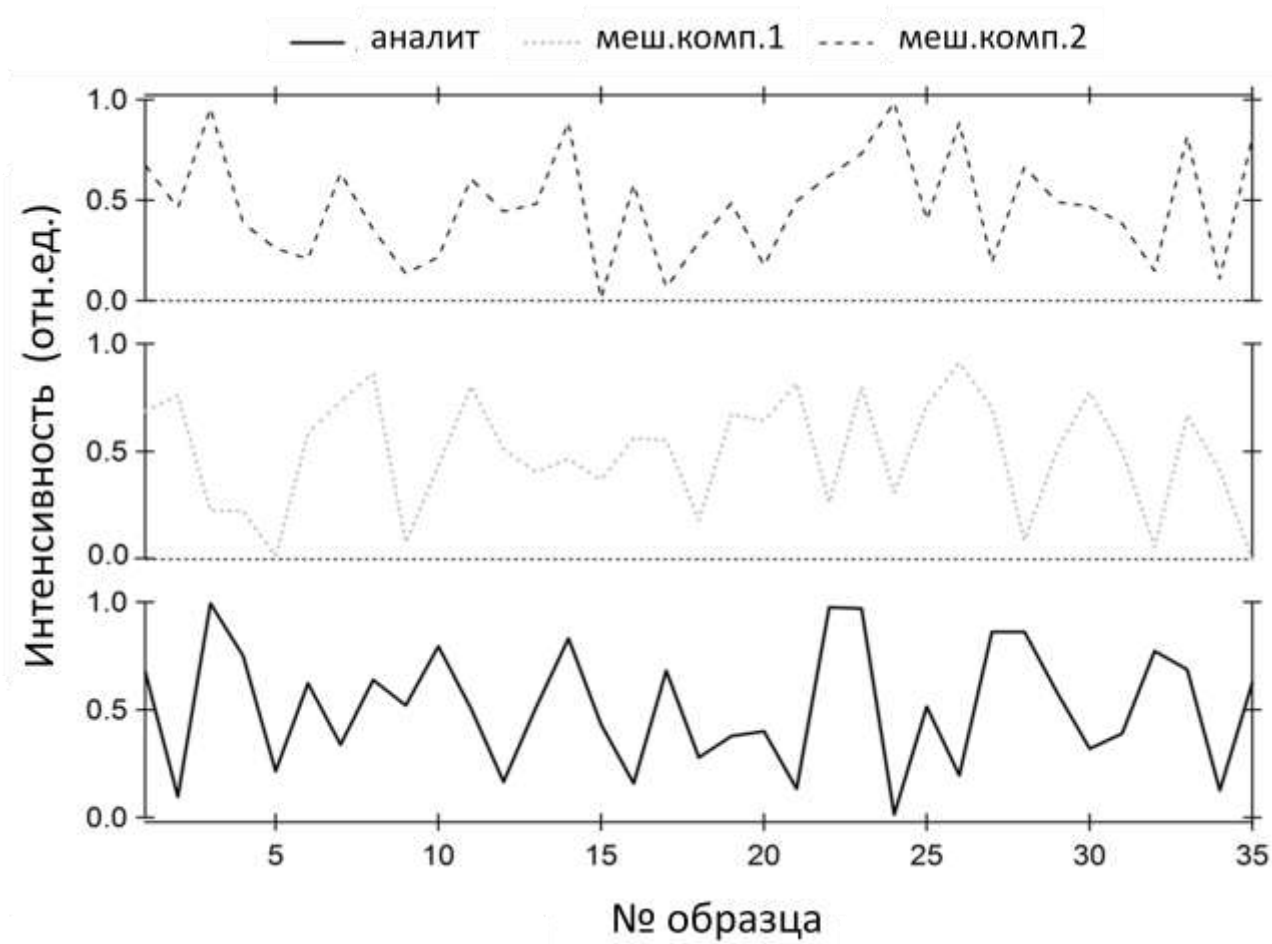


Рисунок 7.1. Спектры отдельных компонент (а) и содержание этих компонент в образцах(б) модельного набора  $D_1$ . [270]

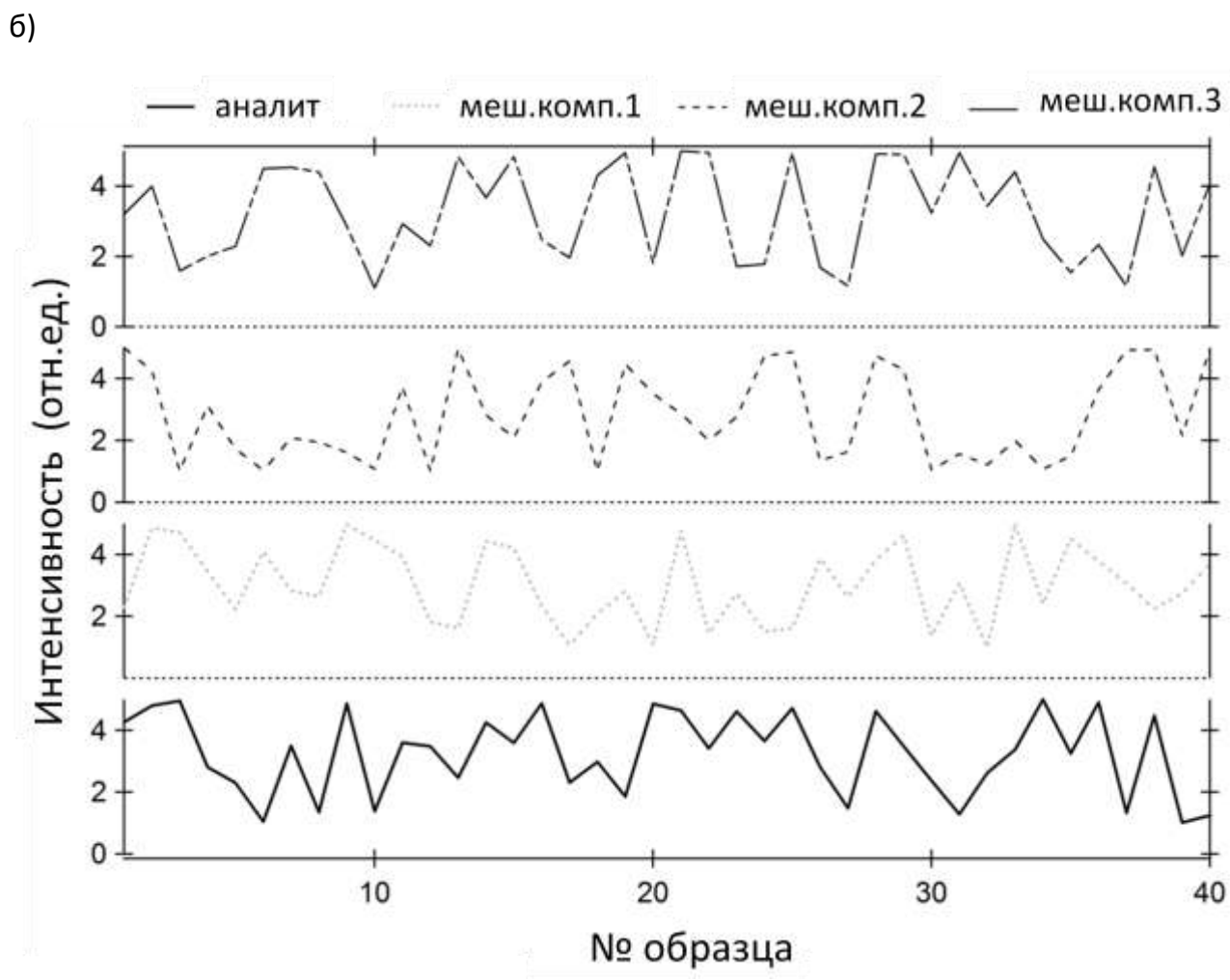
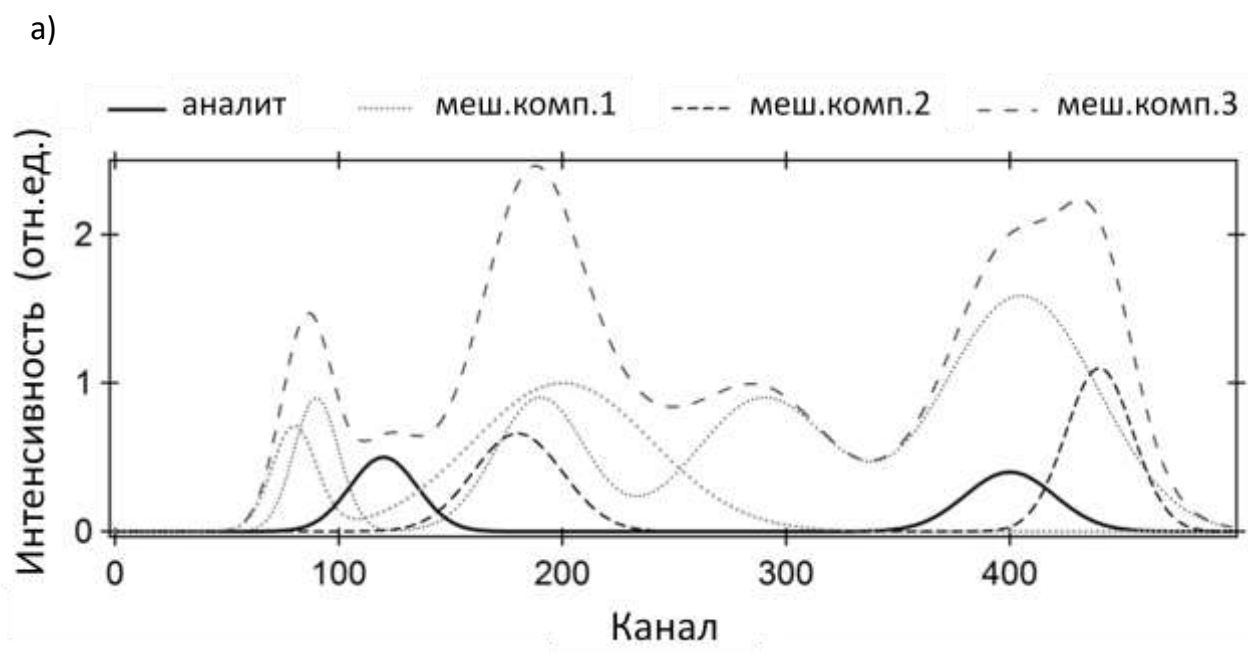


Рисунок 7.2. Спектры отдельных компонент (а) и содержание этих компонент в образцах(б) модельного набора  $D_2$ . [270]

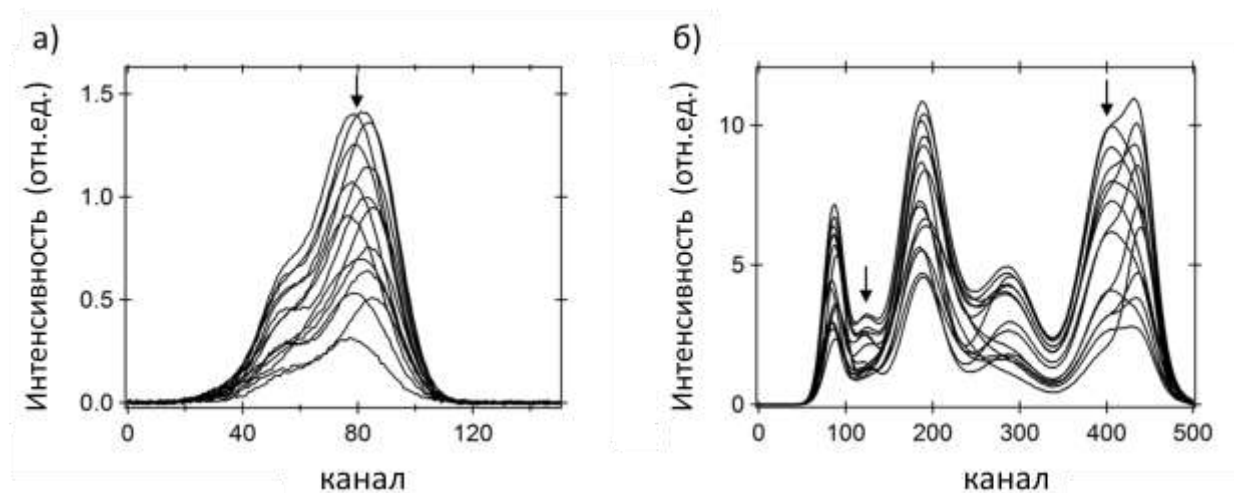


Рисунок 7.3. Модельные спектры набора а)  $D_1$  (15 спектров из 35) и б)  $D_2$  (15 спектров из 40). Стрелками показаны положения максимума аналита. [270]

Из каждого набора  $D_1$  и  $D_2$  были выбраны три спектра с наименьшим, средним и наибольшим содержанием аналита для построения трехточечных градуировок методом СС-MCR. Высокая точность MCR разложения обоих наборов подтверждается тем, что показатель их несоответствия (lof) не превышает 1%, а общая объясненная дисперсия составляет не менее 99,8%. Полученные трехточечные градуировочные модели были использованы для определения содержания аналитов в остальных образцах наборов  $D_1$  и  $D_2$ , на основе которых рассчитывались параметры качества градуировки (СКОП, RE (%) и  $R^2$  - коэффициент корреляции между известными и найденными с помощью градуировок значениями содержания аналита). Качество СС-MCR трех-точечных градуировочных моделей сравнивалось с качеством ПЛС-моделей, построенных с использованием большого числа образцов из соответствующих наборов данных. Кроме того для возможности прямого сравнения качества ПЛС и MCR моделирования были построены дополнительные СС-MCR градуировочные модели с теми же образцами, которые были использованы при построении ПЛС-моделей. ПЛС и СС-MCR дают близкие показатели качества при большом числе градуировочных образцов в обоих наборах (таблица 7.1). Для простой многокомпонентной смеси  $D_1$  средняя относительная погрешность в определяемых с помощью модели концентрациях составляет менее 1% при

высокой точности модели. Худшие результаты определения содержаний аналита получены для набора данных D2 - относительная погрешность составила 7,2% в случае СС-MCR модели и 6.24 при использовании ПЛС-моделирования. Лучшее качество ПЛС моделирования в этом случае объясняется четырьмя скрытыми переменными, необходимыми для построения регрессионной модели для учета влияния мешающих компонентов.

Таблица 7.1. Показатели качества ПЛС и СС-MCR градуировочных моделей для определения содержания аналита в наборах данных  $D_1$  и  $D_2$ .  $N_{cal}$  – число градуировочных образцов, использованных для построения соответствующей градуировочной модели.

Набор данных	Модель	$R^2$	СКОП	RE (%)	$N_{cal}$
$D_1$	PLS	0.999	$5.4 \times 10^{-3}$	0.64	20 pts
	СС-MCR	0.999	$5.3 \times 10^{-3}$	0.62	
	СС-MCR	0.998	$6.3 \times 10^{-3}$	0.73	3 pts
$D_2$	PLS	0.984	$2.0 \times 10^{-1}$	6.24	30 pts
	СС-MCR	0.950	$2.3 \times 10^{-1}$	7.17	
	СС-MCR	0.887	$4.4 \times 10^{-1}$	12.43	3 pts

СС-MCR градуировочные модели, построенные на трех точках (с минимальной, средней и высокой концентрации) обеспечивают меньшую точность определения концентраций по сравнению с моделями, построенными на большом числе образцов. Тем не менее, трех-точечные градуировочные модели все еще обеспечивают надежную точность определения в обоих наборах данных. Для более простого набора  $D_1$  среднеквадратичная ошибка прогнозирования увеличивается с 5,3 до  $6,3 \times 10^{-3}$  (a.u), а относительная погрешность с 0,62 до 0,73% (таблица 7.1). Для сравнения ПЛС модель, построенная на тех же трех образцах, дает значительно худшие показатели качества (СКОП составил  $3 \times 10^{-1}$ , а RE =

24,42%). Для более сложного набора  $D_2$  трехточечная регрессионная CC-MCR модель характеризуется разумными, с учетом аналитической сложности сигнала, значениями СКОП ( $4,4 \times 10^{-1}$ ) и относительной погрешности ( $RE = 12,43\%$ ). Следует отметить, что попытка построения ПЛС-модели с тем же набором градуировочных образцов, не увенчалась успехом.

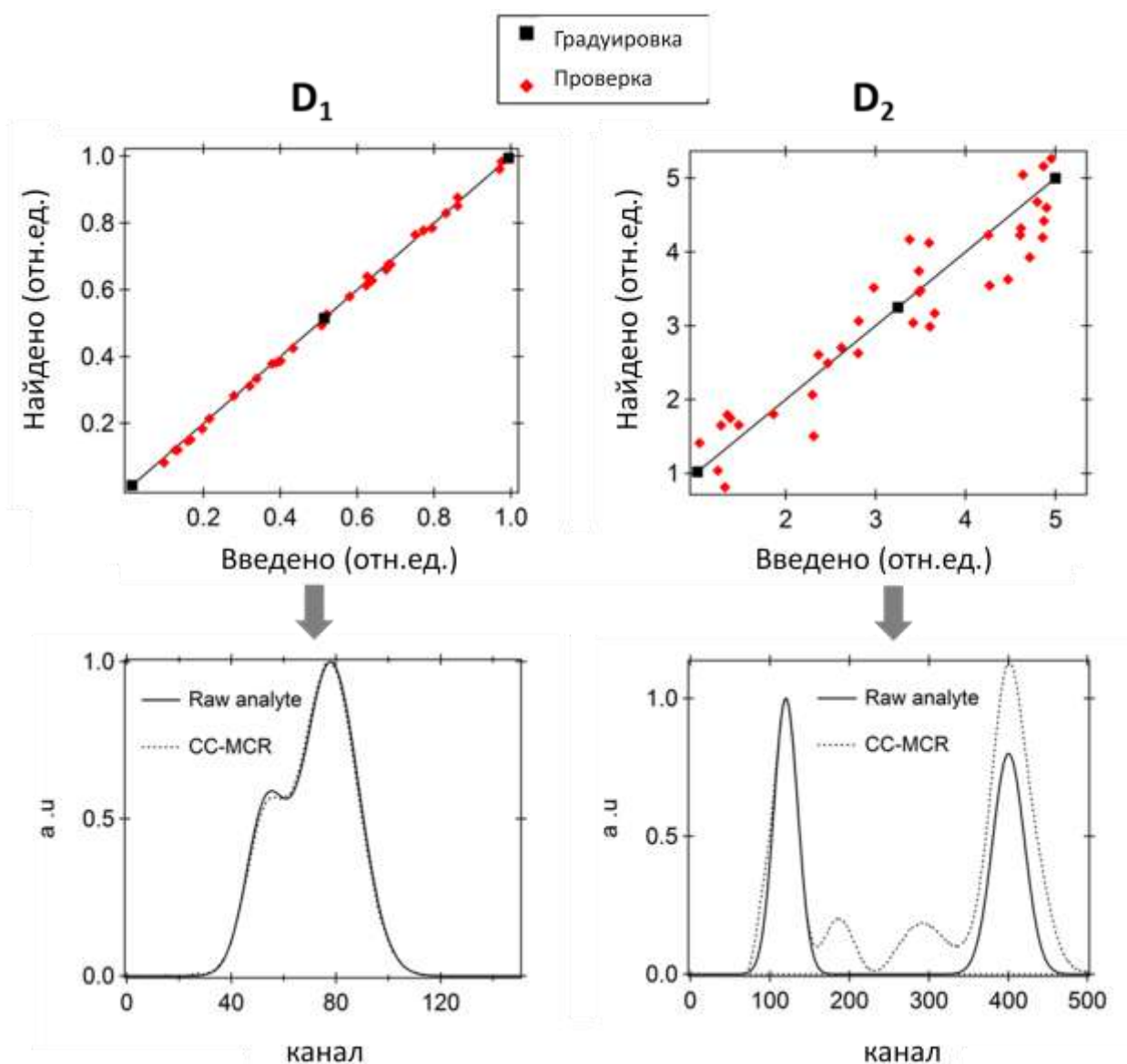


Рисунок 7.4. Графики введено-найдено для модельных наборов  $D_1$  и  $D_2$ , полученные с использованием трех-точечной CC-MCR модели (сверху) и спектральные профили аналитов полученные во время построения градуировочной модели и заданные при получении спектров[270]



Приведенные на рис.7.4. графики введено-найдено для трех-точечных СС-MCR моделей (черными квадратами показаны градуировочные образцы, красными кружками – проверочные) дополнительно подтверждают приемлемое их качество для обоих наборов данных. Построение надежных моделей на основе малого числа образцов возможно в связи с тем, что СС-MCR использует всю информацию, доступную в исходных данных  $D$  когда известны концентрации соответствующих образцов. В этом случае размер градуировочного набора не является критичным, в отличие от ПЛС.

Дополнительным преимуществом использования MCR в качестве градуировочной модели является возможность восстановления профилей спектров всех компонентов смеси, в то время как коэффициенты регрессии ПЛС модели дают информацию только о целевом анализе. Разрешенные спектры MCR для наборов данных  $D_1$  и  $D_2$  приведены на рис.7.5, а в нижней части рис.7.4 сравниваются спектральные профили целевых аналитов заданных при моделировании спектров (сплошная линия) и полученных в результате построения трех-точечной СС-MCR градуировочной модели.

Для простого набора  $D_1$  профиль аналита практически полностью совпадает с его заданным спектром (рис.7.4 нижний левый график). Для набора  $D_2$  наблюдаются некоторые отклонения полученного в ходе моделирования профиля от заданного профиля (рис. 7.4 нижний правый график). Эти отклонения в основном объясняется вращательной неоднозначностью в спектральной смеси и экспериментальным шумом. Полученные спектральные профили, тем не менее, в целом совпадают с заданными профилями для всех компонент в обоих наборах (рис.7.5) и могут рассматриваться как надежные оценки спектральных вкладов от различных химических компонентов.

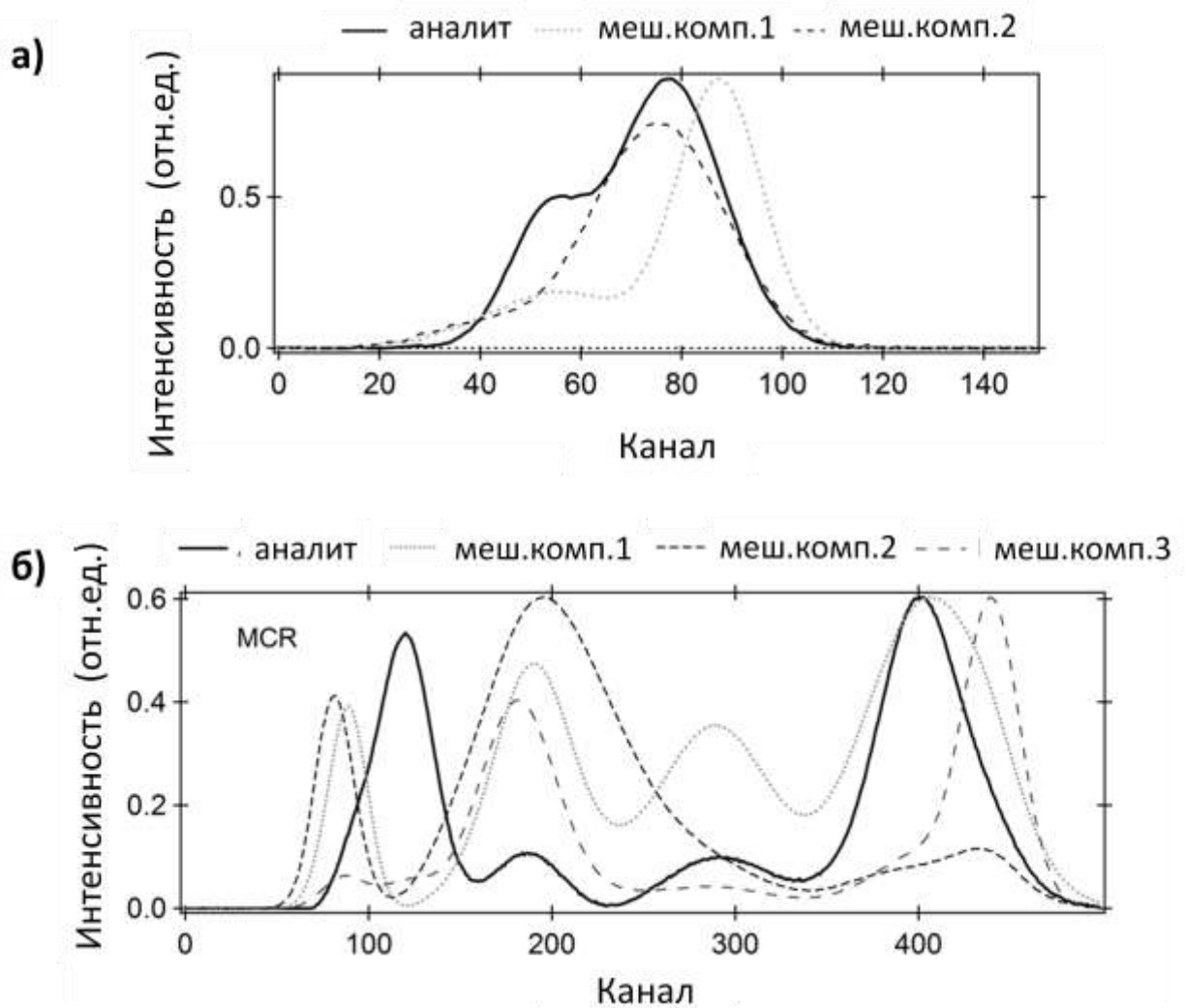


Рисунок 7.5. Разрешенные спектры отдельных компонент для наборов данных  $D_1(a)$  и  $D_2(b)$ , полученные во время построения трех-точечной СС-MCR градуировочной модели[270]

Несмотря на то, что модельные наборы данных могут не отражать реальных экспериментальных особенностей, полученные значения качества, графики введено-найдено и формы спектральных профилей отдельных компонент подтверждают возможность построения надежных СС-MCR градуировочных моделей, построенных с использованием всего трех образцов. Несмотря на незначительное увеличение относительной погрешности и снижение общей точности определения концентраций аналитов, данный подход может быть применен для анализа реальных образцов.

Предлагаемый подход был применен для обработки рентгенофлуоресцентных данных, полученных при анализе 40 смесей, содержащих 6 лантанидов (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) с различными концентрациями методом РФА-ПВО (см раздел 4.2.). РФА-ПВО спектры смесей и спектры индивидуальных лантанидов приведены на рис.4.7 раздела 4.2. Несмотря на высокую чувствительность РФА-ПВО, количественный анализ может быть затруднен при определении нескольких химических элементов флуоресцентные линии которых существенно перекрываются. В рассматриваемом примере флуоресцентные L-линии каждого лантанида перекрываются с линиями других лантанидов кроме линии Ce-La, которая свободна от интерференционных помех. Наиболее сильное наложение линий наблюдается для неодима и самария, эти элементы были выбраны для апробации предлагаемого подхода (см. рис.4.7 раздела 4.2). Для построения СС-MCR градуировочной модели было использовано три набора. Первый градуировочный набор, содержащий 30 образцов с равномерно распределенными содержаниями всех элементов был выбран в соответствии с процедурой, описанной в разделе 4.2. Второй набор включал в себя три образца с наибольшей, средней и наименьшей концентрацией Sm и использовался для построения трех-точечной СС-MCR градуировочной модели для определения самария. Третий набор содержал аналогичные три образца для построения трех-точечной СС-MCR модели для неодима. Первый градуировочный набор из 30 образцов был также использован для построения ПЛС модели и традиционной линейной регрессии (OLS), традиционно применяемой при РФА анализе. Построенные по различным градуировочным наборам модели использовались для определения содержания аналитов в проверочных образцах, на основе которых были рассчитаны показатели качества всех моделей. Эти показатели приведены в таблице 7.2.

Таблица 7.2. Показатели качества OLS, PLS и CC-MCR моделей для определения содержания Nd и Sm в смеси лантанидов на основе РФА ПВО спектров. N<sub>cal</sub> - количество градуировочных образцов, использованных для построения соответствующей модели.

Аналит	N <sub>cal</sub>	Модель	Параметр		
			R <sup>2</sup>	СКОП (mol/L)	RE (%)
Nd	28	OLS	0.755	1.6 × 10 <sup>-4</sup>	42.08
		PLS	0.978	4.5 × 10 <sup>-5</sup>	11.32
		CC-MCR	0.990	3.1 × 10 <sup>-5</sup>	8.50
Nd	3	CC-MCR	0.985	4.8 × 10 <sup>-5</sup>	13.02
Sm	28	OLS	0.887	1.4 × 10 <sup>-4</sup>	32.25
		PLS	0.954	7.2 × 10 <sup>-5</sup>	17.23
		CC-MCR	0.992	4.6 × 10 <sup>-5</sup>	13.79
Sm	3	CC-MCR	0.982	5.8 × 10 <sup>-5</sup>	14.88

Из таблицы 7.2 видно, что линейные регрессионные модели, построенные с помощью МНК, не позволяют определить содержание анализируемых лантанидов ниже 10<sup>-4</sup> моль/л. Кроме того средняя относительная погрешность составляет 32% для самария и 42% для неодима. Такая низкая точность является следствием спектрального перекрытия между целевыми аналитами и остальными компонентами пробы. Действительно, основная линия для определения Nd - La с энергией 5,26 кэВ перекрывается с линией Ce-Lβ1 Ce (5,29 кэВ). С другой стороны происходит перекрытие между линией Lα1 Sm (5,66 кэВ) и линией Lβ1 Nd (5,75 кэВ) и Pr (5,52 кэВ). В отсутствие свободных от спектральных помех флуоресцентных линий неодима и самария одномерная регрессия может дать только

ориентировочную оценку содержания этих лантанидов с большой относительной погрешностью.

Как и ожидалось при использовании градуировочного набора из 30 образцов, методы многомерной регрессии существенно превосходят линейную регрессию по точности определения исследуемых лантанидов - СКОП уменьшается до уровня  $10^{-5}$  моль/л для обоих определяемых лантанидов. MCR модель характеризуется удовлетворительными показателями качества с максимальным несоответствием 3,5% и общей объясненной дисперсией 99,6%. Количество скрытых переменных, использованных для построения ПЛС – моделей составило 4 для Nd и 3 для Sm. ПЛС и СС-MCR имеют схожую точность, однако относительная погрешность СС-MCR моделей меньше соответствующих ПЛС-моделей. Меньшая точность ПЛС-моделей объясняется тем, что алгоритм, лежащий в основе ПЛС моделирования, основан на использовании максимальной ковариации между исходными данными и концентрациями аналитов. В некоторых случаях этот алгоритм имеет тенденцию к связыванию дисперсии, которая не полностью отвечает спектральным вкладом чистого аналита. Таким образом, скрытые переменные, используемые для построения модели, содержат информацию не только от аналита, но и от мешающих компонентов. Это можно увидеть на графике регрессионных коэффициентов, полученных при ПЛС-моделировании (рис. 7.6). Наиболее примечательной особенностью является наличие отрицательных пиков, которые не соответствуют чистому сигналу аналита. Эта проблема решается в MCR путем наложения ограничений неотрицательности на спектральные профили отдельных компонент.

Графики введено-найдено для Nd и Sm, полученные при использовании трех-точечной СС-MCR градуировочной модели, приведены на рис.7.5 (сверху). MCR модели характеризуются хорошими показателями качества с  $lof$  и общей объясненной дисперсией 1,7 и 99,7% соответственно. Точность определения содержания неодима и самария с помощью этих моделей уменьшается по сравнению с моделями, построенными с использованием градуировочного набора

из 30 образцов (СКОП и RE увеличиваются в 1,5 и 1,3 раза для Nd и Sm соответственно).

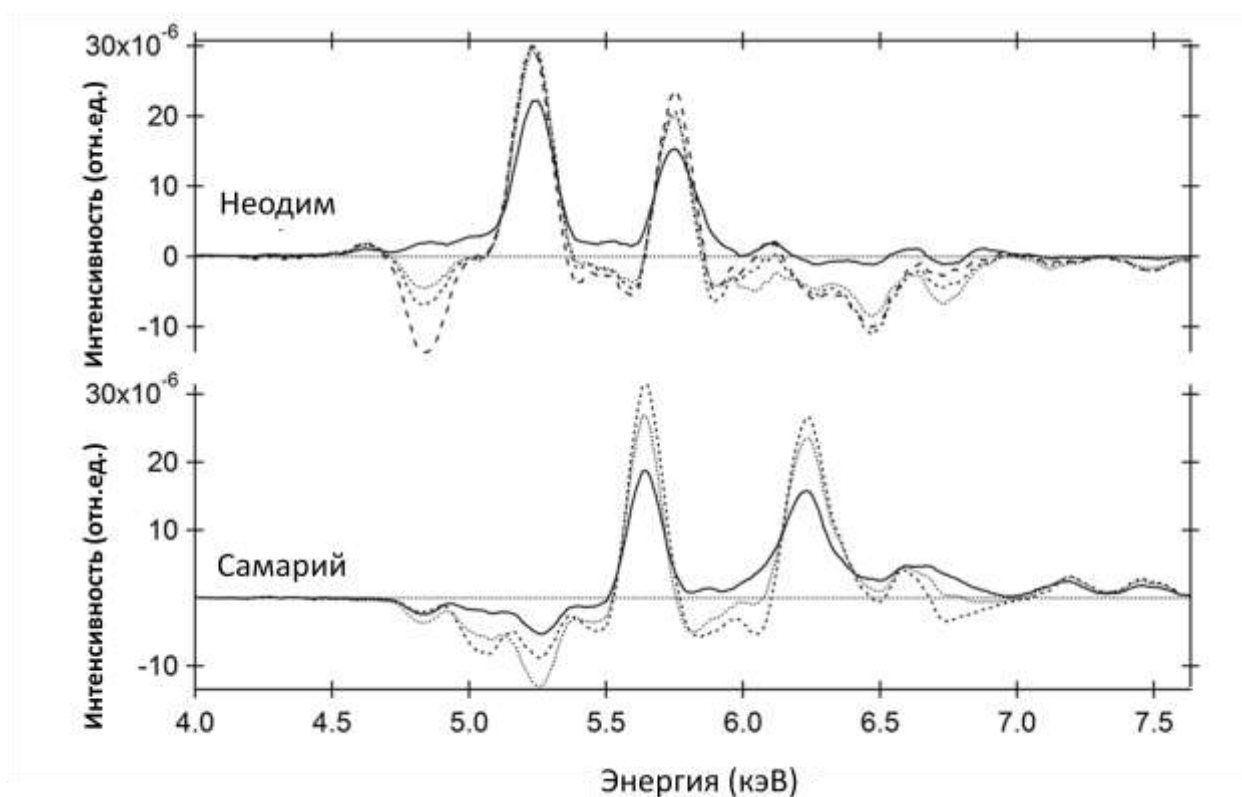


Рисунок 7.6. Регрессионные коэффициенты, полученные для количественного определения неодима и самария, при ПЛС моделировании ( $N_{cal} = 30$ ).

Приведенные результаты показывают, что даже для сложных многокомпонентных смесей размер градуировочного набора не существенно влияет на качество СС-MCR моделей. С точки зрения определяемых концентраций аналитов средняя относительная погрешность не превышает 15% как для Sm, так и для Nd, что можно считать приемлемым, принимая во внимание сложность данных. В определенной степени трехточечная СС-MCR градуировочная модель соответствует ПЛС-модели с большим числом градуировочных образцов и значительно превосходит по точности традиционный одномерный подход. Полученные в ходе построения трех-точечной СС-MCR градуировочной модели спектральные профили отдельных лантанидов (рис. 7.6 снизу) хорошо совпадают с теоретическими профилями РФА спектрами как для анализируемых лантанидов,

так и для мешающих компонентов. Это дополнительно подтверждает корректность применения СС-MCR моделей для определения содержаний исследуемых лантанидов.

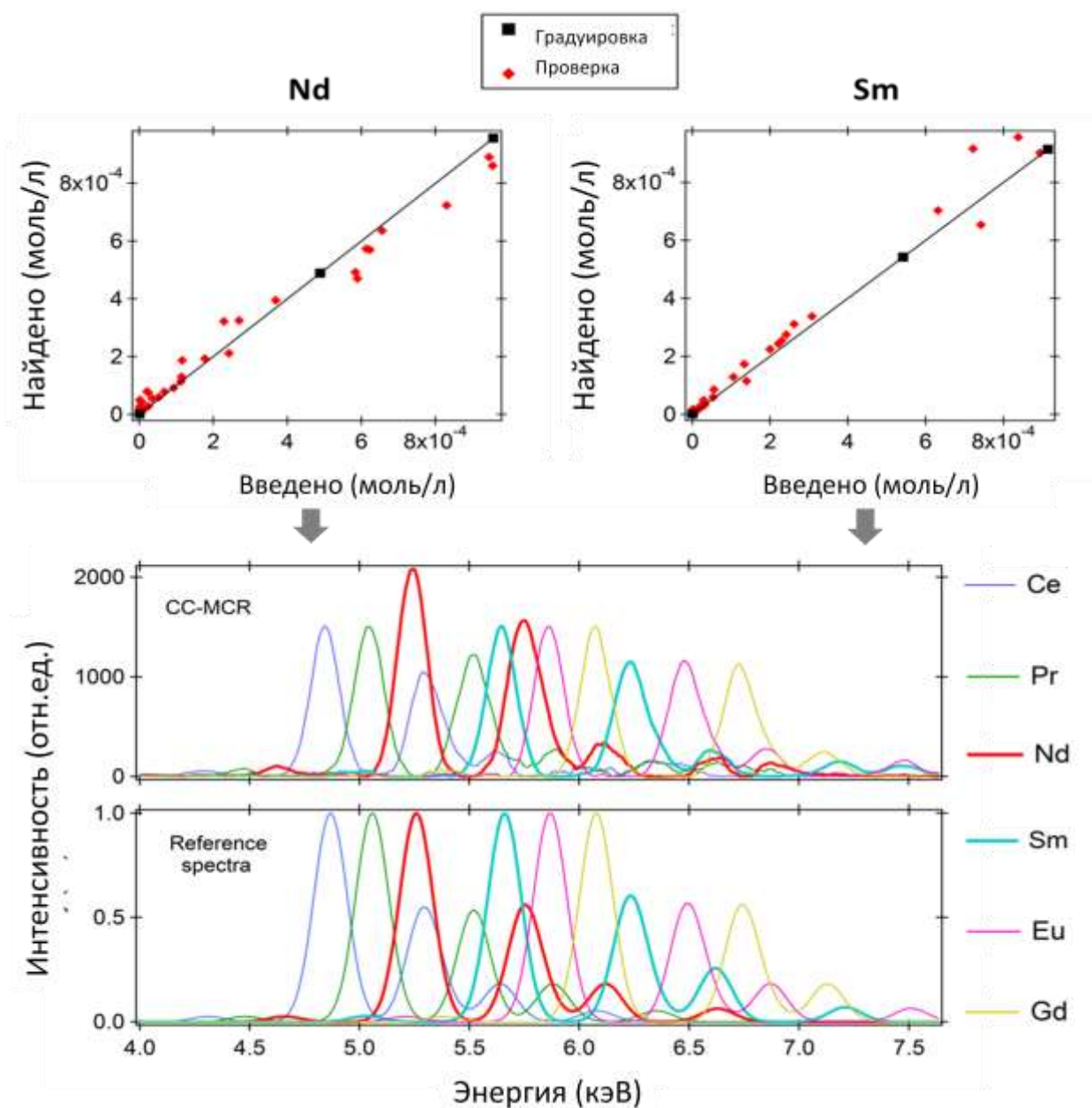


Рисунок 7.6. Графики введено-найдено для Nd and Sm полученные с помощью СС-MCR модели при  $N_{cal} = 3$  (сверху), спектральные профили, полученные при построении СС-MCR модели и теоретические спектры лантанидов (снизу)

Таким образом, на основе модельных и реальных РФА данных продемонстрирована возможность применения метода СС-MCR для построения градуировочных моделей с малым (до трех) числом градуировочных образцов.

Показано, что такие модели могут быть успешно применены для определения содержания аналитов в сложных объектах, где присутствует сильная интерференция между линиями определяемого и мешающими компонентами. Следует отметить некоторые преимущества предлагаемого подхода. Во-первых, для построения СС-MCR модели требуется значительно меньшее число образцов, чем, например, для построения наиболее распространенной ПЛС-регрессии. Во-вторых, МСR обеспечивает надежную оценку содержания аналита в присутствии неизвестных спектральных помех, характеризующихся значительным перекрытием линий с целевыми аналитами, при условии использования известных концентраций в качестве дополнительного ограничения при моделировании. Еще одним преимуществом трехточечных СС-MCR градуировочных моделей является возможность восстановления спектральной информации об аналите и мешающих компонентах. В случае ПЛС регрессионные коэффициенты не имеют строгий физический или химический смысл, так как их значения основаны преимущественно на математических предположениях. Различные ограничения, применяемые при оптимизации ALS в МСR, позволяют придать спектральным профилям физический или химический смысл и поэтому такие профили могут использоваться для целей идентификации отдельных аналитов в смеси или выявления неочевидных спектральных помех. Полученные результаты показывают, что точность определения аналитов с помощью СС-MCR близка к точности ПЛС независимо от числа градуировочных образцов. Даже с тремя образцами, используемыми для построения модели, может быть достигнута разумная точность в определении аналитов, что делает подход привлекательным при дороговизне, ограниченной доступности градуировочных образцов или сложности процедуры их анализа. Следует отметить, что предложенный подход может быть применен для обработки любого типа данных, в которых присутствует отклик от определяемого компонента.



## **Глава 8. Метод сглаживания спектральных данных, основанный на ПЛС-регрессии.**

Фильтрация данных является одним из важнейших этапов предварительной обработки спектральных данных. Цель этой процедуры заключается в увеличении соотношения сигнал/шум в спектре, что позволяет повысить качество спектра и впоследствии получить более точные и воспроизводимые результаты при окончательной обработке спектров в ИК-спектроскопии[271], масс-спектроскопии[272], рентгено-флуоресцентной спектроскопии[74] и т.д.

Несмотря на то, что в настоящее время существует достаточно большое число методов фильтрации спектральных данных, их количество постоянно растет. Это связано с тем, что во всех этих методах так или иначе происходит искажение параметров линий при этом, как правило, при увеличении соотношения сигнал/шум эти искажения становятся более существенными. В зависимости от задач, решаемых с помощью обработки спектральных данных (например, получение качественной или количественной информации в химическом анализе или определении свойств вещества с помощью спектральных методов исследования) к методу фильтрации предъявляются различные требования. В том случае, если для последующей обработки важна преимущественно интенсивность или площадь линии (например, в количественном химическом анализе), то при фильтрации искажение амплитуды и ширины линии должно быть сведено к минимуму, для решения задач качественного анализа помимо интенсивности и ширины важным параметром является положение линии. При обработке плохо разрешенных спектров, в которых наблюдается существенное перекрытие линий, выбирают такие фильтры, которые позволяют максимально точно воспроизвести форму линий. Для увеличения эффективности фильтрации с сохранением параметров линий иногда применяют последовательно несколько фильтров. Большинство из наиболее часто используемых методов фильтрации можно условно отнести к нескольким типам. Первый из них основан на усреднении в некой области спектра (окне). Такое усреднение позволяет

существенно снизить величину шума и тем самым повысить соотношение сигнал/шум. При этом ширина окна является основным параметром фильтра, при увеличении которого происходит повышение соотношения сигнал/шум, однако при этом увеличивается и искажение спектральных линий. К этому типу фильтров можно отнести фильтр скользящего среднего, медианный фильтр[225], фильтр Савицкого-Голлея[226] и т.д. Другая группа методов основана на аппроксимации экспериментальных данных определенной теоретической функцией. К этому типу фильтров относятся сплайн-сглаживание и фильтр на основе дискретного метода наименьших квадратов со штрафными критериями[227]. Группа методов фильтрации основана на частотном представлении спектра. В таком представлении предполагается, что, гармоники, относящиеся к высоким частотам, отвечают за шум, низкие частоты описывают базовую линию, а средние полезный сигнал. Реализация этих методов заключается в переводе исходного спектра в частотное пространство, как правило, с помощью Фурье или Вейвлет преобразования, обрезании низких и высоких частот (фильтр низких и высоких частот) и восстановлении исходного спектра с помощью обратного преобразования. Полученный таким образом спектр содержит значительно меньшую долю шумов по сравнению с исходным спектром. На этом принципе основана Фурье-фильтрация[228], Вейвлет-фильтры[229], фильтр Винера[230] и т.д. Основным недостатком такого подхода является то, что реальные сигналы содержат в себе высокие частоты, фильтрация которых приводит к искажению формы линии. В настоящей главе предлагается подход к улучшению качества (увеличение соотношения сигнал/шум и спектрального разрешения) зашумленных спектральных данных, основанный на алгоритме проекций на латентные структуры (ПЛС). ПЛС является одним из наиболее популярных методов хемометрики и относится к группе проекционных методов. Эти методы основаны на переводе данных в новую систему координат, каждая ось которой выбирается в направлении наибольшей дисперсии. Проекция на начальные оси будут отвечать данным с наибольшей дисперсией, а на последние с наименьшей дисперсией. Таким образом, математический аппарат этих методов предоставляет

возможность анализа структуры дисперсии данных, что может быть использовано для улучшения качества аналитического сигнала – наибольшая дисперсия (различие в данных) будет отвечать сигналу, а наименьшая шумам, так как отклонение сигнала от базовой линии как правило больше, чем отклонение шумов. Таким образом, выбор оптимального фильтра и его параметров зачастую является сложной задачей. В мессбауэровской спектроскопии проблема улучшения соотношения сигнал/шум без увеличения времени проведения эксперимента является актуальной задачей, так как существенным ограничением метода, реализуемого в лабораториях с использованием источников радиоактивного излучения, является длительное время накопления экспериментального спектра. В зависимости от природы исследуемого объекта, для достижения приемлемого отношения сигнал/шум может потребоваться до нескольких недель регистрации спектра. Разработка способа сглаживания спектра без существенных искажений формы линии позволит существенно сократить время анализа. Предложенный подход был апробирован при фильтрации шума в Мессбауэровских и рентгенофлуоресцентных (РФА) спектрах.

### **8.1. Математическое описание процедуры фильтрации, основанной на методе проекций на латентные структуры.**

Предлагаемый способ фильтрации данных основан ПЛС-регрессии. Традиционно ПЛС-регрессии применяется для количественного анализа в том случае, если аналит описывается набором переменных (сигналов). Метод основан на совместном разложении двух наборов данных – переменных обучающего набора и их целевых параметров в новое пространство скрытых переменных ( $LV$ ). Независимые предикторы представляются в виде матрицы  $X$ , где в каждой строке содержатся значения переменных для отдельного образца градуировочного набора, а целевые параметры в виде вектора  $Y$ , каждый элемент представляет собой значение параметра для соответствующего набора переменных матрицы  $X$  (см рисунок 1.5 и 1.6. главы 1). При количественном анализе в качестве независимых предикторов выступают аналитические сигналы градуировочных

образцов, а в качестве целевых параметров их концентрации. Скрытые переменные определяются в соответствии с направлением дисперсии в данных  $X$ , коррелированных с изменением данных в  $Y$ . Во время такого разложения определяется вектор регрессионных коэффициентов ( $B$ ), который преобразует независимые аналитические сигналы в целевые параметры как градуировочных, так и анализируемых образцов:

$$Y=B \cdot X \quad (5.1)$$

Вектор  $B$  зависит от числа скрытых переменных, используемых для его вычисления. Первые  $LV$  связаны с наибольшими источниками дисперсии, а следующие с меньшими. В случае спектральных данных шум можно рассматривать как источник незначительной дисперсии, а спектральные линии с наибольшей дисперсией, так как сигналы, как правило, выше шума. Таким образом, варьируя количество  $LV$  для расчета  $B$ , можно отделить спектральный шум от сигнала. Основная идея предлагаемого подхода фильтрации шума с использованием ПЛС-регрессии проиллюстрирована на рисунке 8.1.

Вектор  $Y$  представляет собой исходный сглаживаемый спектр. Матрица  $X$  представляет собой декомпозиционный базис, состоящий из одиночных модельных сигналов. Каждая строка матрицы содержит единичную спектральную линию, положение которой линейно меняется с номером строки. Каждая отдельная спектральная линия матрицы  $X$  связана с соответствующей точкой экспериментального спектра через вектор регрессионных коэффициентов  $B_{LV}$ . Вектор  $B_{LV}$  находится с помощью алгоритма ПЛС-регрессии. Сглаженный спектр воспроизводится путем произведения  $X$  на  $B_{LV}$ . Несколько точек в начале и в конце сглаженного спектра могут быть искажены, так как начальные и конечные строки в декомпозиционном базисе содержат только часть модельных линий (первая и последняя строки только половину спектральной линии).  $B_{LV}$  и, следовательно, сглаженный спектр зависят от числа скрытых переменных  $LV$ , формы и параметров одиночных модельных линий, используемых в  $X$ .

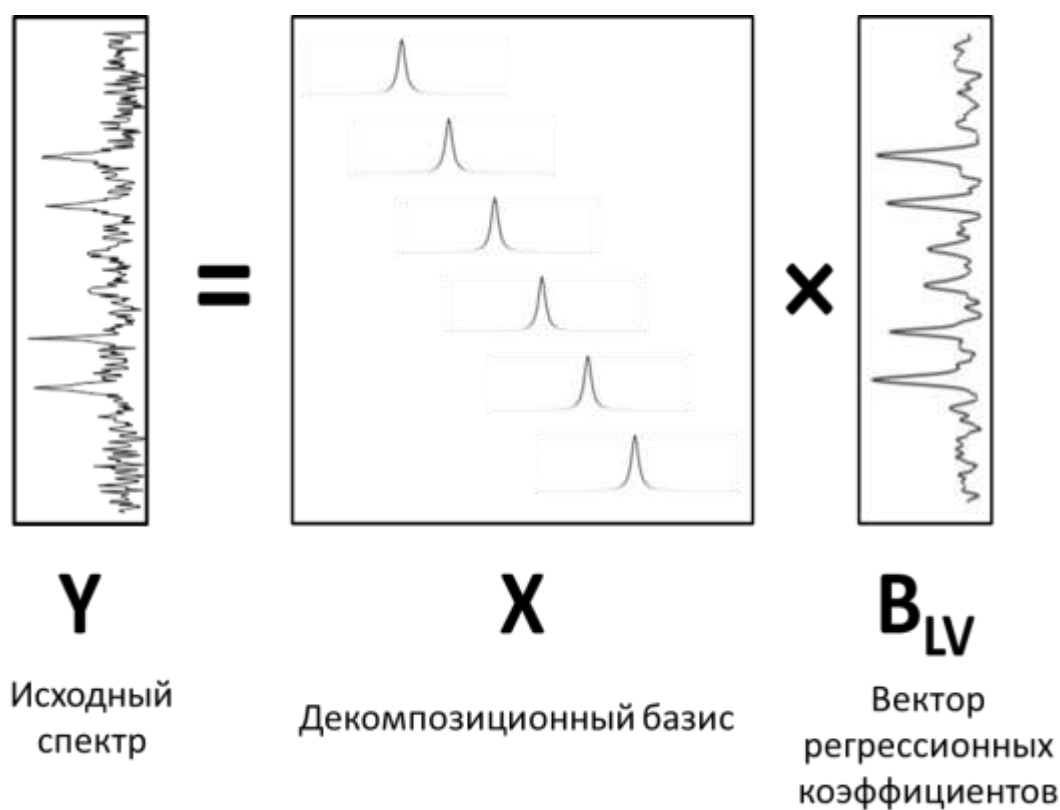


Рисунок 8.1. Принцип ПЛС фильтрации шума.

Выбор этих параметров, включая число  $LV$ , зависит от конкретной задачи предварительной обработки. В том случае, если целью является как можно более полное подавление шума, то используется малое число  $LV$ . Если целью является как можно более точное восстановление формы спектральной линии, то следует использовать большее число  $LV$ . Различные методы валидации, применяемые для определения оптимального числа скрытых переменных в моделях ПЛС, по-видимому, не могут быть использованы при решении этой задачи. Это связано с тем, что матрица  $X$  состоит из отдельных спектральных линий, связанных с соответствующими точками экспериментального спектра. В этом случае традиционно применяемые методы валидации (полная или сегментарная перекрестная проверка, и подобные им методы) приведут к прогнозированию отдельной точки экспериментального спектра с использованием усеченной матрицы  $X$ , в которой будут отсутствовать модельные линии, соответствующие этим точкам. Форма и параметры модельной линии декомпозиционного базиса также зависят от задачи. Увеличение ширины модельной линии будет приводить к

уменьшению шума в сглаженном спектре. В то же время узкие модельные линии позволяют уменьшить искажение формы спектральной линии в сглаженных спектрах - чем шире модельная линия, тем больше подавление шума, но ценой этого является искажение спектральных линий. В качестве первоначальной оценки ширины модельной линии может быть использована ширина линии в спектре (или естественная ширина линии, если она известна для сглаживаемых спектров). Высота пика модельной линии влияет только на масштаб коэффициентов регрессии и не влияет на качество фильтрации.

Реализацию предложенного подхода ПЛС фильтрации шума можно разделить на три этапа. На первом этапе создается декомпозиционный базис в виде матрицы  $X$ . Число строк этой матрицы определяется числом точек экспериментального спектра. Число колонок - шагом изменения положения модельной спектральной линии. Если число колонок равно числу строк, то каждой точке экспериментального спектра будет соответствовать одна спектральная линия (шаг 1 точка). Увеличение шага (уменьшение числа строк) приведет к ухудшению спектрального разрешения сглаженного спектра (увеличению ширин спектральных линий), но при этом будет увеличиваться быстродействие расчетов для всего алгоритма. Уменьшение шага (увеличение числа строк) может позволить более точно восстановить спектральную линию ценой увеличения времени расчетов. На втором этапе осуществляется построение ПЛС модели. В качестве предикторов используется матрица  $X$ , а в качестве целевых параметров вектор  $Y$ . В результате разложения рассчитывается вектор регрессионных коэффициентов  $B_{LV}$  с заданным числом латентных переменных  $LV$ . На заключительном этапе осуществляется восстановление сглаженного спектра путем перемножения матрицы  $X$  на вектор  $B_{LV}$ . Для реализации этого алгоритма была разработана программа на языке программирования C# с использованием стандартного алгоритма NIPALS (нелинейные итерационные дробные наименьшие квадраты)[92].

## **8.2. Влияние параметров ПЛС-фильтра на результаты сглаживания мессбауэровских спектров.**

На примере мессбауэровских спектров было изучено влияние параметров фильтра (количество  $LV$ , вид и ширина модельной линии) на качество сглаживания экспериментального спектра. Выбор мессбауэровских спектров для демонстрации возможностей фильтра обусловлен тем, что с одной стороны повышение соотношения сигнал/шум в мессбауэровской спектроскопии является актуальной задачей. Это связано с тем, что из-за низкой светосилы эксперимента время мессбауэровских измерений достаточно велико, а спектральные линии зачастую сильно перекрываются друг с другом, что при искажении формы линии может приводить к существенным ошибкам, как в качественном, так и в количественном анализе. С другой стороны в мессбауэровской спектроскопии имеется возможность получения спектров с заданным отношением сигнал/шум путем изменения времени их накопления. Кроме того форма спектральных линий, в условиях отсутствия насыщения, с хорошей точностью описывается зависимостью Лоренца. Эти особенности мессбауэровских спектров дают возможность оценить влияние параметров фильтра, как на степень фильтрации шума, так и на искажение спектральных линий в сглаженных спектрах.

Возможность применения ПЛС-фильтра для улучшения количественной градуировки было показано на примере определения церия методом рентгенофлуоресцентного анализа. На примере РФА спектров было проведено сравнение качества фильтрации предложенного подхода с наиболее распространенными методами сглаживания (фильтр Савицкого-Голея, Фурье-фильтрации, метод штрафованных наименьших квадратов).

Мессбауэровские спектры исследуемых образцов были получены на спектрометре WissEl (Wissenschaftliche Elektronik GmbH) в режиме постоянного ускорения с источником  $^{57}\text{Co}$  (Rh) при комнатной температуре. Спектры измерялись в абсорбционной геометрии, оптимизированной в соответствии с рекомендациями раздела 2.1. Спектры обрабатывались путем их подгонки набором одиночных Лоренцевых линий с помощью алгоритма Левенберга-

Марквардта. В результате подгонки для каждой линии были получены следующие параметры: амплитуда (в относительных единицах), ширина и положение линии (в числе каналов).

Для апробации предлагаемого подхода фильтрации шумов были измерены следующие образцы: фольга-Fe толщиной 6 мкм; магнетит ( $Fe_3O_4$ ) и железосодержащая руда. Чтобы исключить возможность искажения формы линии при проведении содержание порошковых образцов (магнетит и руда) не превышало  $10 \text{ мг / см}^2$  по железу [231]. Для получения спектров с разным соотношением сигнал/шум (3, 8, 14, 27, > 30 по наименее интенсивной линии) каждый образец был измерен в течение различного времени. На рис.8.2 для примера приведены Мессбауэровские спектры исследуемых в работе образцов, полученных с соотношением сигнал/шум 3, 8 и >30. Мессбауэровский спектр  $\alpha$ -Fe состоит из шести неперекрывающихся линий (секстет). Спектр  $Fe_3O_4$  представляет собой суперпозицию двух секстетов, в которых все линии в большей или меньшей степени перекрываются. Спектр железосодержащей руды состоит из трех сильно перекрывающихся дублетов. Ширины линий в спектре руды значительно превышают ширины в спектрах  $\alpha$ -Fe и  $Fe_3O_4$ . Спектры с соотношением сигнал/шум > 30 использовались для оценки «истинных» параметров наименее интенсивной линии (т.е. параметров линии, которые могли бы быть получены при отсутствии шума). В таблице 8.1 приведены значения «истинных» параметров для этих образцов.

*Таблица 8.1. Параметры наименее интенсивной линии в мессбауэровских спектрах  $\alpha$ -Fe-фольги, магнетита ( $Fe_3O_4$ ) и железосодержащей руды, измеренных с отношением сигнал/шум > 30*

	<b>Амплитуда, A (отн.ед.)</b>	<b>Ширина, w (канал)</b>	<b>Положение, IS (канал)</b>
<b><math>\alpha</math>-Fe</b>	$0.0236 \pm 0.0002$	$4.776 \pm 0.005$	$185.184 \pm 0.002$
<b><math>Fe_3O_4</math></b>	$0.039 \pm 0.0001$	$5.628 \pm 0.004$	$156.536 \pm 0.003$
<b>Руда</b>	$0.1338 \pm 0.0104$	$26.843 \pm 2.328$	$230.286 \pm 0.834$



Основными параметрами ПЛС-фильтра, определяющими качество сглаженного спектра, являются количество  $LV$ , используемых для расчета вектора регрессионных коэффициентов при ПЛС регрессии, форма и ширина модельной линии. Для иллюстрации влияния этих параметров на форму линии, на рис.8.3 приведены Мессбауэровские спектры  $\alpha$ -Fe (SNR = 3), сглаженные с различным числом  $LV$  и различной шириной  $w$  модельной линии с формой лоренцианы.

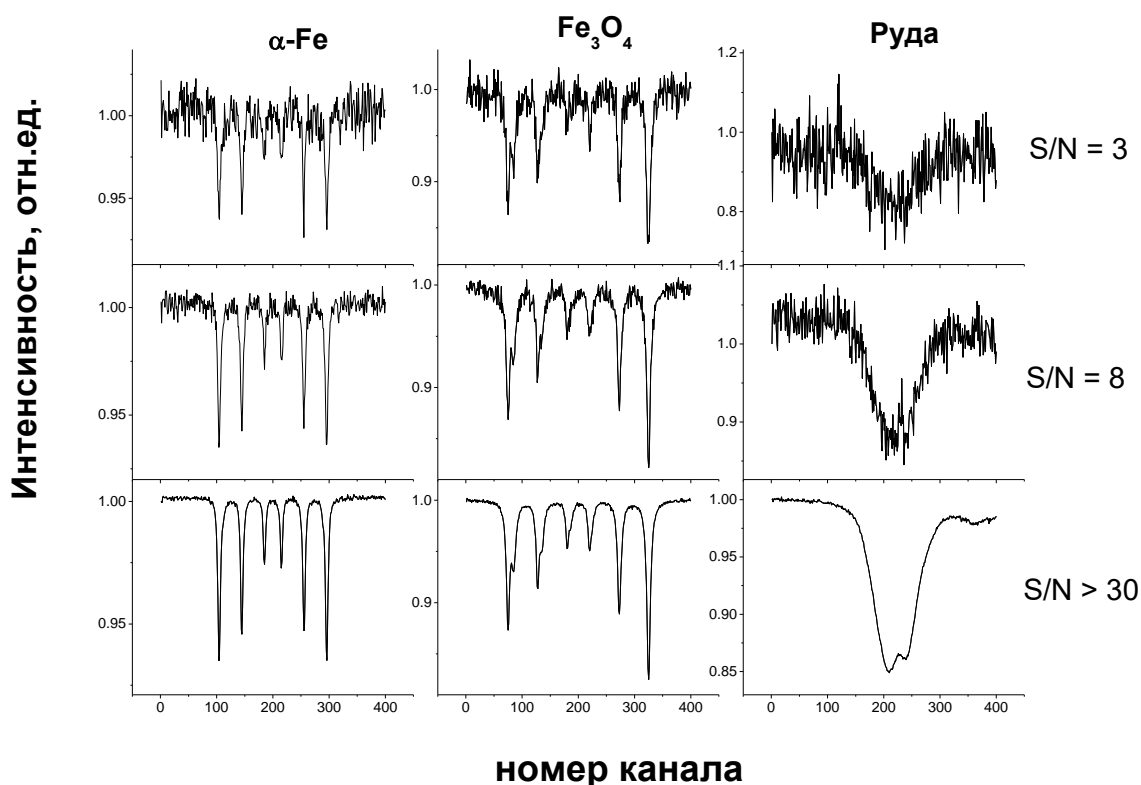


Рисунок 8.2. Мессбауэровские спектры 6 мкм  $\alpha$ -Fe-фольги, магнетита ( $Fe_3O_4$ ) и железосодержащей руды, полученные с различным соотношением сигнал/шум

При числе  $LV = 1$  в сглаженном спектре наблюдается значительное занижение амплитуд линий и увеличение их ширин по сравнению с исходным спектром, при этом происходит максимальное увеличение соотношения сигнал/шум. При увеличении числа  $LV$  ( $LV = 2, 5$ ) уменьшается как искажение параметров линии, так и соотношения сигнал/шум. При  $LV = 20$  сглаженные спектры приближаются к исходному спектру. Эта тенденция обусловлена тем, что начальные скрытые переменные связаны с наибольшей дисперсией данных (со спектральными линиями), тогда как более высокие  $LV$  определяются

незначительной долей дисперсии, в основном связанной со спектральным шумом. Вместе с тем первая  $LV$  не может учитывать все особенности спектральной линии, поэтому наблюдается значительное искажение формы сигнала. Обратная тенденция наблюдается с изменением ширины модельной линии – чем она больше, тем сильнее искажен сглаженный спектр. При ширине 1 канал сглаженный спектр становится практически идентичен исходному спектру. Таким образом, каждая конкретная задача требует тщательного выбора параметров ПЛС-фильтра.

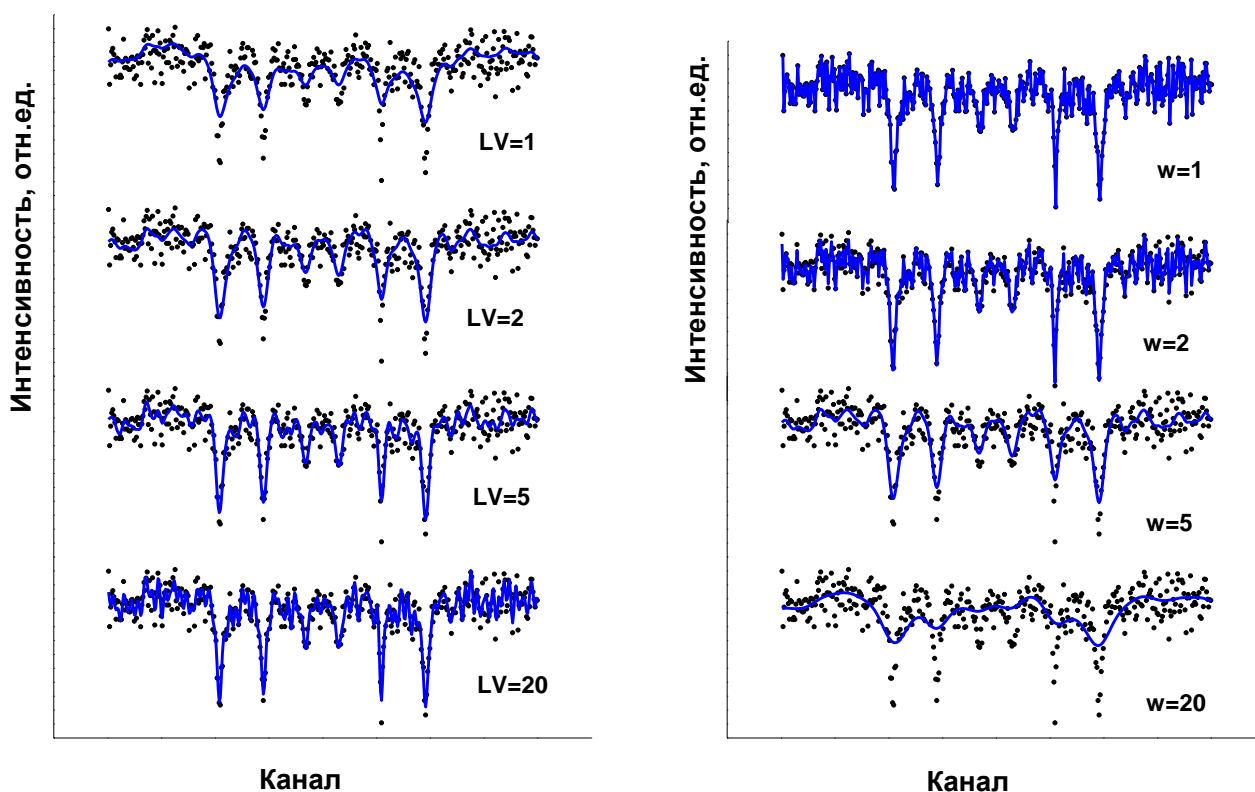


Рисунок 8.3. Мессбауэровские спектры  $\alpha$ -Fe ( $S/N = 3$ ), сглаженные различным числом  $LV$  (ширина = 5 каналов) и различной шириной базисной лоренцевой линии ( $LV = 2$ ).

В Мессбауэровской спектроскопии при сглаживании важной задачей (помимо увеличения соотношения сигнал/шум) является сохранение параметров спектральной линии (амплитуды, ширины и положения), которые несут основную информацию об анализируемом объекте. Таким образом, оптимальные

параметры ПЛС-фильтра должны обеспечивать максимальное увеличение соотношения сигнал/шум при минимальном искажении параметров спектральных линий. Для более детального исследования влияния параметров фильтра на параметры спектральных линий была проведена процедура сглаживания спектра  $\alpha$ -Fe с исходным соотношением сигнал/шум = 8 с различными параметрами фильтра (вид модельной линии – Лоренциана и Гауссиана, ширина модельной линии 2,5-10 канала, число  $LV$  – 1-10). Форма модельной линии Для сглаживания применялись формы линии Лоренца и Гаусса. В таблице 8.2 приведены соотношения сигнал/шум и отклонения параметров минимальной по амплитуде спектральной линии сглаженного при различных параметрах фильтра спектра от истинных значений, приведенных в таблице 8.1. Из таблицы видно, что положение линии практически не изменяется при любых параметрах фильтра, а амплитуда и ширина сильно зависят от этих параметров. При одной  $LV$  наблюдается значительное уширение ширины сглаженной линии и занижение ее амплитуды. Эти эффекты увеличиваются при увеличении ширины модельной линии. Гауссиана обеспечивает меньшее уширение, чем Лоренциана несмотря на то, что экспериментальная мессбауэровская линия описывается функцией Лоренца. Это связано с тем, что линия Гаусса значительно быстрее сходится к нулю по сравнению с линией Лоренца и в большей степени сохраняет форму спектральной линии независимо от ее вида. Увеличение количества  $LV$  приводит к уменьшению отклонения параметров от истинных значений. В случае Гауссианы шириной 2,5 и 4 канала три  $LV$  уже обеспечивают отклонение ниже 10%, а при ширине 4 соотношение сигнал/шум выросло в два раза от исходного значения.

Дальнейшее увеличение числа  $LV$  не приводит к значительному уменьшению отклонения параметров спектральной линии, а только к уменьшению соотношения сигнал/шум вплоть до исходного значения. Увеличение ширины модельной линии больше ширины спектральной линии (которое составило 4,776, таблица 8.1) приводит к существенному росту отклонения параметров сглаженной линии. С использованием Лоренцианы тех же значений отклонения (<10%) можно достичь при большем числе  $LV$  и меньшей ширине модельной линии. При этом

соотношение сигнал/шум становится близким к исходному. Таким образом, оптимальными параметрами ПЛС-фильтра являются: Гауссова форма модельной линии с шириной, близкой к ширине спектральной линии, число  $LV=3$ . С этими параметрами были сглажены мессбауэровские спектры  $\alpha$ -Fe,  $Fe_3O_4$  и железосодержащей руды, измеренные с различным начальным соотношением сигнал/шум. В таблице 8.3 приведены соотношения сигнал/шум этих сглаженных спектров. Видно, что для всех спектров соотношение сигнал/шум выросло примерно в два раза.

Таблица 8.2. Соотношение сигнал/шум ( $S/N$ ) и отклонение (%) амплитуды ( $\Delta A$ ), ширины ( $\Delta w$ ), положения ( $\Delta IS$ ) спектральной линии сглаженного спектра  $\alpha$ -Fe с различными параметрами ПЛС-фильтра (форма модельной линии – Лоренциана или Гауссиана,  $G$  – ширина модельной линии,  $LV$  – число скрытых переменных).

	Лоренциана				Гауссиана			
	$G=2.5$	$G=4$	$G=5$	$G=10$	$G=2.5$	$G=4$	$G=5$	$G=10$
<b><math>LV=1</math></b>								
<b>S/N</b>	<b>25</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>23</b>	<b>18</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>27</b>
<b><math>\Delta w</math></b>	101	160	200	378	30	61	81	81
<b><math>\Delta A</math></b>	-31	-41	-47	-65	-12	-22	-28	-50
<b><math>\Delta IS</math></b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b><math>LV=2</math></b>								
<b>S/N</b>	<b>21</b>	<b>24</b>	<b>22</b>	<b>13</b>	<b>13</b>	<b>21</b>	<b>26</b>	<b>19</b>
<b><math>\Delta w</math></b>	25	49	60	153	0.5	19	31	90
<b><math>\Delta A</math></b>	-12	-28	-28	-53	0.3	-8	-13	-33
<b><math>\Delta IS</math></b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b><math>LV=3</math></b>								
<b>S/N</b>	<b>16</b>	<b>23</b>	<b>25</b>	<b>14</b>	<b>11</b>	<b>17</b>	<b>22</b>	<b>20</b>
<b><math>\Delta w</math></b>	13	39	59	146	-1.5	9	21	80
<b><math>\Delta A</math></b>	-4	-11	-14	-31	1.1	-5	-11	-28

<b>ΔIS</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>LV=4</b>								
<b>S/N</b>	<b>13</b>	<b>20</b>	<b>24</b>	<b>19</b>	<b>8</b>	<b>14</b>	<b>17</b>	<b>17</b>
<b>Δw</b>	3	9	20	66	-0.3	4	15	70
<b>ΔA</b>	1	-15	-17	-30	0.4	-1	-7	-31
<b>ΔIS</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>LV=5</b>								
<b>S/N</b>	<b>11</b>	<b>18</b>	<b>23</b>	<b>15</b>	<b>8</b>	<b>13</b>	<b>16</b>	<b>24</b>
<b>Δw</b>	4	17	30	77	-1.7	0.8	11	66
<b>ΔA</b>	2	-6	-12	-23	0.0	-0.3	-5	-23
<b>ΔIS</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>LV=10</b>								
<b>S/N</b>	<b>8</b>	<b>11</b>	<b>14</b>	<b>20</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>24</b>	<b>30</b>
<b>Δw</b>	1	0	7	38	-0.7	0.0	2	39
<b>ΔA</b>	-2	2	-2	-17	0.4	-0.27	2	-19
<b>ΔIS</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Таблица 8.3. Значения соотношения сигнал/шум мессбауэровских спектров после ПЛС-фильтрации.

Исходное соотношение сигнал/шум	Соотношение сигнал/шум после фильтрации		
	$\alpha$ -Fe	Fe O <sub>3 4</sub>	Ore
<b>3</b>	5	8	6
<b>8</b>	17	14	19
<b>14</b>	23	25	29
<b>27</b>	52	60	55

Модификация регрессионных коэффициентов **В** полученных из ПЛС-моделирования, позволяет дополнительно уменьшить шум в сглаженных спектрах. В качестве примера на рис. 8.4 (снизу) показаны сглаженные спектры  $\alpha$ -Fe, в которых перед восстановлением спектра были обнулены регрессионные коэффициенты со значениями меньшими уровня шума (прямоугольник на нижнем левом спектре регрессионных коэффициентов). Как видно из рис. 8.4г эта процедура позволяет полностью исключить шум из сглаженного спектра. Очевидно, что такой способ коррекции регрессионных коэффициентов приводит к определенному искажению амплитуды и ширины пика, но положение линий, которое лежит в основе качественного анализа, остается неизменным.

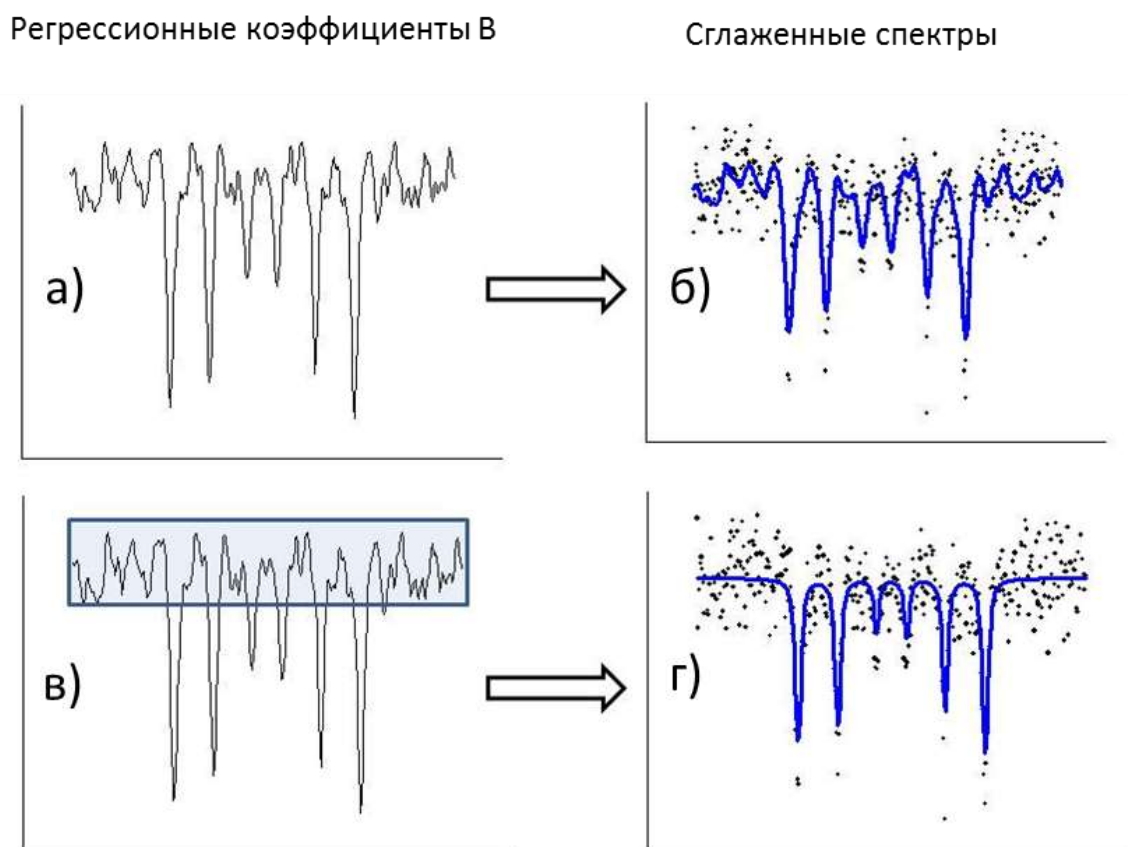


Рисунок 8.4. Регрессионные коэффициенты (а,в) и сглаженные спектры  $\alpha$ -Fe, восстановленные без (б) обнуления регрессионных коэффициентов и с удалением коэффициентов (г) значения которых меньше уровня шума (прямоугольник на рис. в.)

Сами коэффициенты регрессии могут также использоваться в качестве сглаженного спектра. Однако при этом основной эффект достигается не в уменьшении шума, а в повышении спектрального разрешения за счет использования большего числа скрытых переменных. Для иллюстрации этой возможности на рис. 8.5 приведены регрессионные коэффициенты с различным числом  $LV$ , полученные при ПЛС-фильтрации спектра  $Fe_3O_4$ , в котором наблюдалось сильное перекрытие линий.

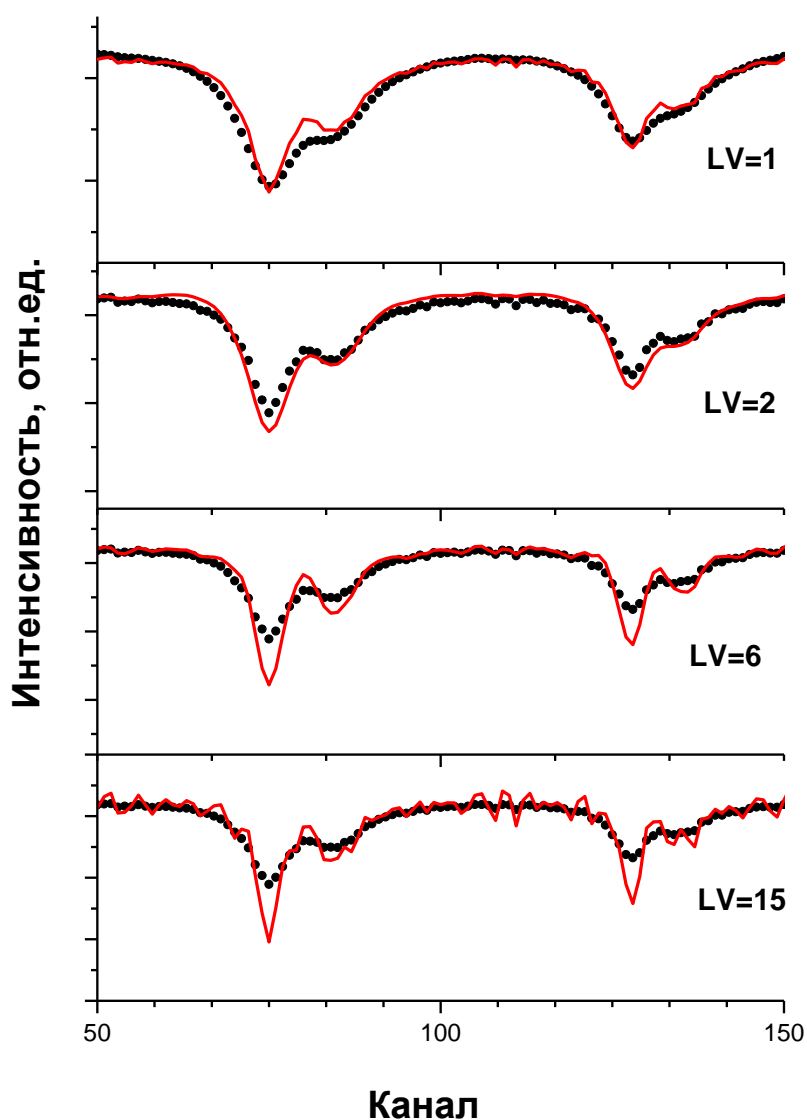


Рисунок 8.5. Регрессионные коэффициенты (сплошная линия) и область экспериментального спектра (точки)  $Fe_3O_4$

Спектральное разрешение оценивалось как отношение расстояния между двумя соседними пиками к ширине линии. При малом числе  $LV$  (1,2) спектральное разрешение было меньшим или равным разрешению в исходном спектре. При увеличении числа  $LV$  разрешение увеличивалось ( $LV=6$ ), однако при дальнейшем увеличении  $LV$  в регрессионных коэффициентах начинает увеличиваться уровень шума ( $LV=15$ ). Этот подход был применен для улучшения разрешения спектров  $Fe_3O_4$  и руды. В случае  $Fe_3O_4$  разрешение было увеличено на 20%, а для железосодержащей руды - более 40%.

### **8.3. Применение ПЛС фильтра для повышения точности количественного анализа на примере рентгено-флуоресцентного анализа.**

Для демонстрации возможности применения ПЛС-фильтрации в количественном анализе, были использованы сильно зашумленные РФА-ЭД спектры, полученные при исследовании возможностей применения ПЛС-регрессии для определения содержания смеси лантаноидов: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd (см раздел 4.2). Концентрации лантанидов в смесях варьировались в пределах от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  моль / л. Содержание лантанидов было близко к пределу определения используемого спектрометра, по этой причине в спектрах наблюдалось низкое значение отношения сигнал/шум. Спектральные линии лантанидов существенно перекрывались, кроме  $La$  линии церия (4,84 кэВ). В связи с этим возможности ПЛС-фильтрации шумов для увеличения точности количественного анализа были продемонстрированы на определении содержания церия по этой линии.

Для сравнения РФА спектры были сглажены широко применяемыми в настоящее время методами фильтрации: Фильтр Савицкого-Голлея (SG), Фурье-фильтр (FFT) и метод штрафovaných наименьших квадратов (PenLS)[227]. Ширина естественной спектральной линии для данных EDX составляет около восьми каналов. В случае ПЛС-фильтра были найдены оптимальные параметры: модельная линия – Гауссиана с шириной 5 каналов и  $LV = 3$ . Параметры фильтра Савицкого-Голлея: полиномиальная функция второго порядка с шириной окна 5 каналов. Параметры Фурье фильтра - “фильтр низких частот” с частотой отсечки 8



Гц. Для фильтра PenLS параметр  $\lambda$  был равен двум. На рис. 6 приведены исходные и сглаженные различными фильтрами РФА спектры (слева) и разность между исходными и сглаженными спектрами. Визуально худшие результаты сглаживания показал фильтр Савицкого-Голлея. Кроме того, на разностном спектре этого фильтра отчетлива видна структура данных (увеличение разностного сигнала в области спектральных линий). Это свидетельствует о существенном искажении спектральных линий.

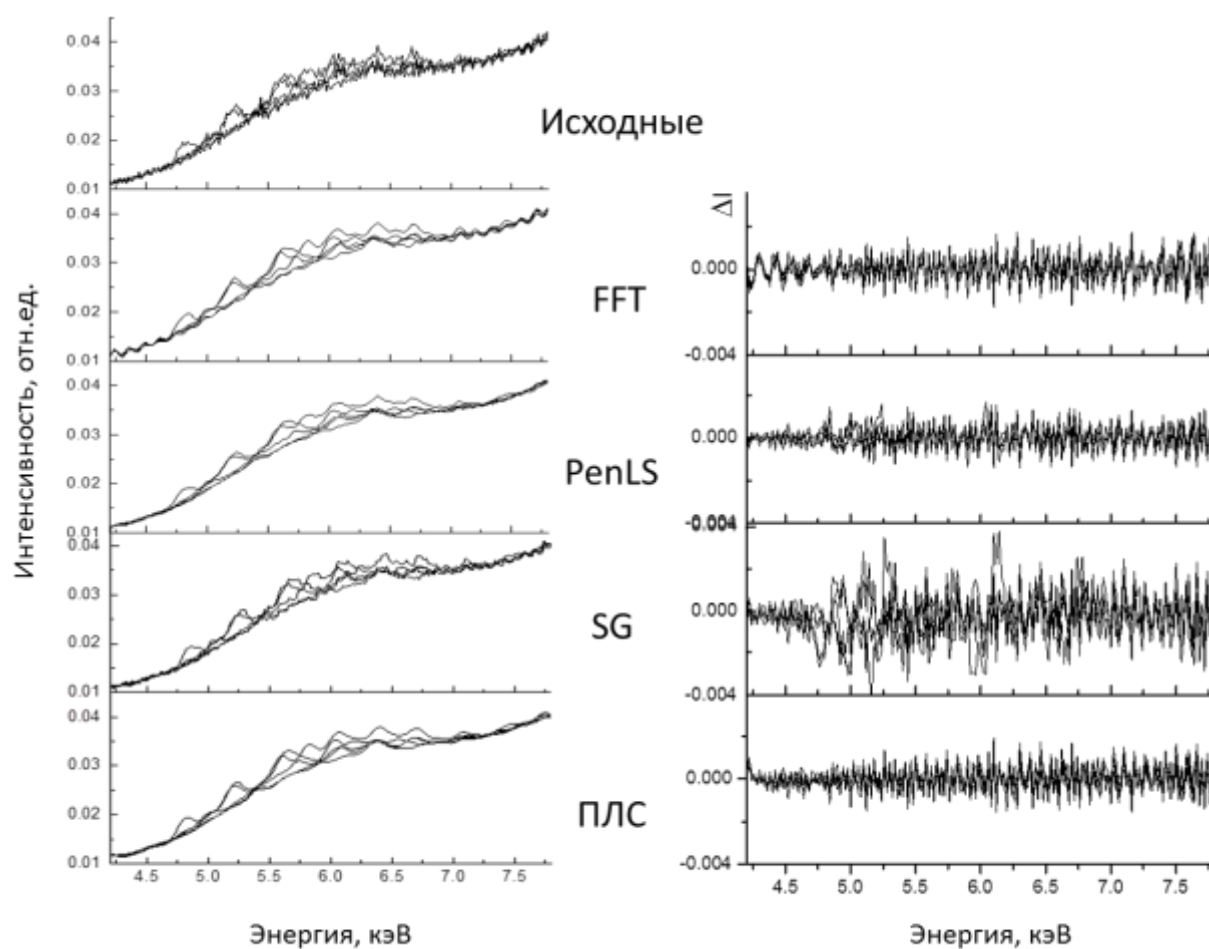


Рисунок 8.6. Исходные и сглаженные различными фильтрами РФА спектры смесей лантанидов (слева) и разность между исходными и сглаженными спектрами (слева).

FFT, PenLS и PLS существенно не искажают спектральные данные (в разностных спектрах отсутствует структура в областях спектральных линий), однако в случае FFT проявляется периодическая структура в начале и конце спектра.

Фильтры PenLS и ПЛС дают близкие результаты, вместе с тем спектральный фон в области линий при ПЛС-фильтре немного более однороден.

Сглаженные и исходные спектры использовались для количественного определения церия. В качестве аналитического сигнала была выбрана линия  $L\alpha$  церия (4,84 кэВ), связь между интенсивностью которой и содержанием церия осуществлялась путем линейной регрессии методом наименьших квадратов. Для двух концентрационных интервалов (весь концентрационный диапазон  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  моль/л и область низких концентраций  $10^{-6}$  до  $1,7 \times 10^{-4}$  моль/л) были построены отдельные регрессионные модели. На рис.8.7 для примера приведены градуировочные зависимости для этих интервалов с использованием интенсивностей  $L\alpha$ -линии церия, определенных из сглаженных ПЛС-фильтром и фильтром Савицкого-Голлея спектров.

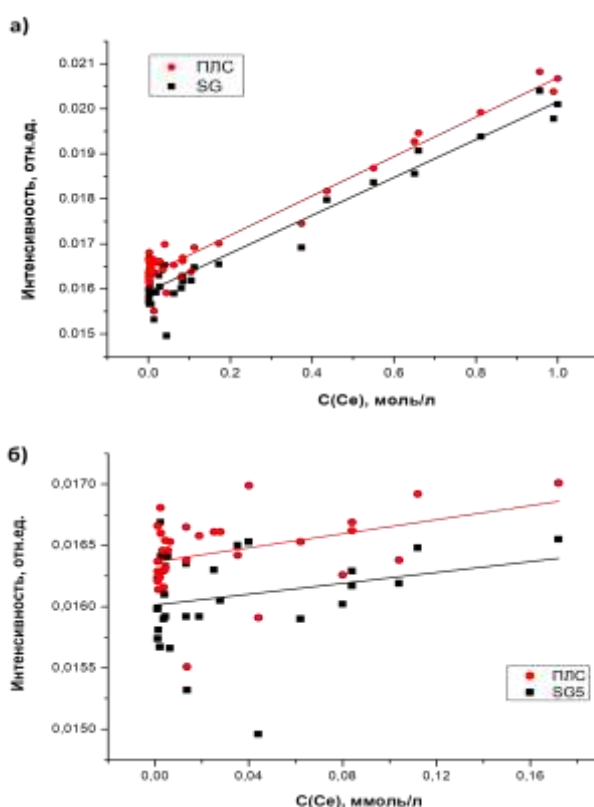


Рисунок 8.7. Регрессионные модели для определения содержания церия: а) в концентрационном интервале  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  моль / л ; б) в области низких концентраций ( $10^{-6}$  -  $1,7 \times 10^{-4}$  моль / л). Круглыми точками показаны значения интенсивностей, извлеченные из спектров после ПЛС-фильтра, круглыми после фильтра Савицкого-Голлея.

Градуировочные зависимости в случае ПЛС-фильтра выше, чем после фильтра Савицкого-Голлея. Это связано с занижением интенсивности линий после его применения. На рис.8.8 показаны градуировочные графики для всех исследованных фильтров в концентрационном диапазоне  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  моль / л. Наименьшее искажение интенсивности линии было обнаружено после применения Фурье фильтра, а после PenLS фильтра наблюдалось уменьшение угла наклона градуировочной зависимости.

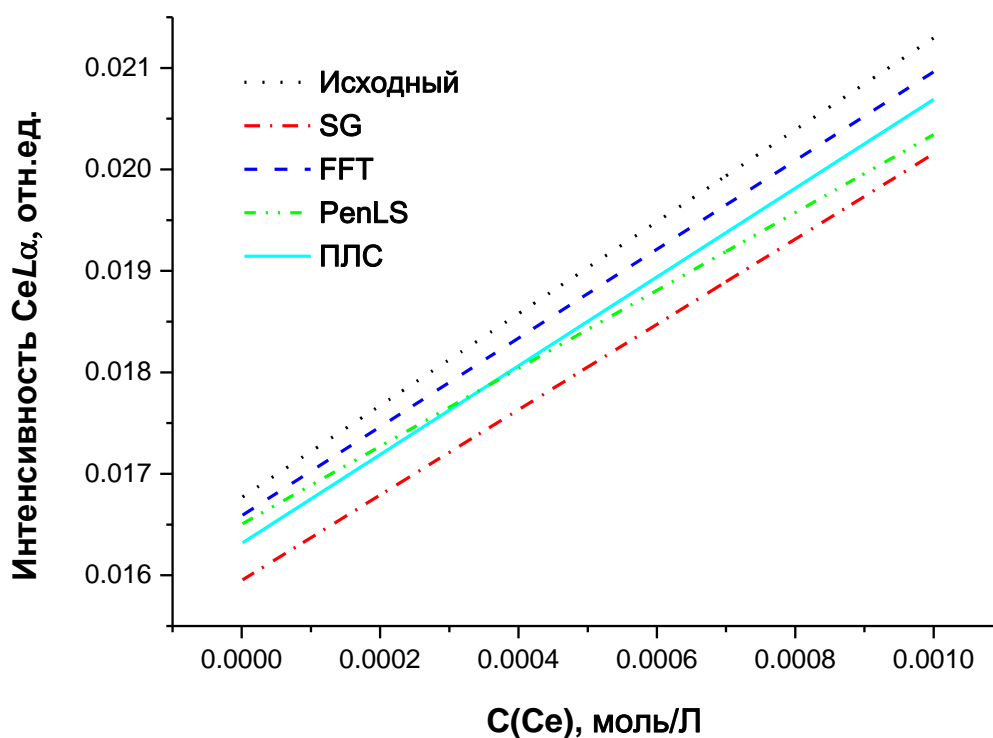


Рисунок 8.8. Регрессионные модели для определения содержания церия в концентрационном интервале  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  моль / л полученные с использованием интенсивностей извлеченных из исходных спектров и спектров после применения различных фильтров.

Общее качество регрессионных моделей оценивалось с использованием коэффициента корреляции Пирсона (r-Pearson) и остаточной суммы квадратов отклонений (RSS). Эти параметры для исследуемых фильтров приведены в таблице 8.6.

Таблица 8.6. Значения коэффициента корреляции Пирсона (*r*-Pearson) и остаточной суммы квадратов отклонений (RSS) для градуировочных зависимостей, построенных с использованием исходных и сглаженных спектров.

	Исходных	SG	FFT	PenLS	ПЛС
<b>Весь концентрационный диапазон (<math>10^{-6}</math>-<math>10^{-3}</math> моль / л)</b>					
<b>r-Pearson</b>	0.96	0.96	0.98	0.97	0.98
<b>RSS</b>	$6.7 \times 10^{-6}$	$5.0 \times 10^{-6}$	$2.8 \times 10^{-6}$	$3.2 \times 10^{-6}$	$3.1 \times 10^{-6}$
<b>Область низких концентраций (<math>10^{-6}</math> - <math>1,7 \times 10^{-4}</math> моль / л)</b>					
<b>r-Pearson</b>	0.38	0.25	0.38	0.29	0.39
<b>RSS</b>	$4.3 \times 10^{-6}$	$3.9 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{-6}$	$2.6 \times 10^{-6}$	$2.4 \times 10^{-6}$

Для всех регрессионных моделей, построенных с использованием сглаженных спектров, в полном концентрационном диапазоне наблюдается улучшение качества градуировочной зависимости. При этом наибольшее улучшение (увеличение *r*-Pearson и уменьшение RSS) дает применение Фурье-фильтра, а наименьшее – фильтра Савицкого-Голлея. Значения обоих показателей регрессионных моделей после применения PenLS и ПЛС фильтров близко и не существенно отличается от показателей Фурье-фильтра. Улучшение RSS в случае низких концентраций имеет ту же тенденцию (лучшие результаты показывает Фурье-фильтр, худшие – фильтр Савицкого-Голлея). Значение RSS для ПЛС-фильтра сравнимо со значением RSS Фурье-фильтра. Коэффициенты корреляции регрессионных моделей для области низких концентраций сильно варьируются для разных фильтров (от 0.25 до 0.38), однако следует отметить, что само значение коэффициента достаточно мало, поскольку определяемые концентрации  $C_e$  в этом случае находятся вблизи предела обнаружения метода.

Предложена процедура сглаживания сигналов на основе ПЛС-регрессии. Общая идея этого типа фильтрации заключается в сортировке сигналов в соответствии с дисперсией, которую содержат экспериментальные спектры. На месбауэровских спектрах показано, что ПЛС-фильтрация шумов позволяет

значительно улучшить отношение сигнал / шум без существенного искажения параметров линии (ширина, положение, амплитуда) и может быть успешно применена для предварительной обработки данных в этом методе. Кроме того, сглаживание спектров предложенным подходом позволяет улучшить спектральное разрешение. Особенности ПЛС фильтрации в количественном анализе были продемонстрированы на примере РФА спектров. Результаты были сопоставлены с другими распространенными методами фильтрации шума. Следует отметить, что модельная линия, используемая при ПЛС разложении, может иметь любой вид (например, асимметричный или иметь мультиплетную структуру), таким образом, предложенный фильтр может быть адаптирован для решения широкого круга реальных задач, связанных с обработкой спектральных данных.

## **Заключение**

В настоящем исследовании продемонстрированы новые подходы для расширения аналитических и улучшения метрологических характеристик мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии. Предлагаемые подходы основаны на применении современных математических методов.

Разработана общая методология проведения количественного анализа в мессбауэровской спектроскопии, включающая в себя оптимизацию условий измерения мессбауэровских спектров, позволяющую получать спектры с максимальным соотношением сигнал/шум за заданное время без искажения спектральной информации; а также способ определения содержания аналитов с использованием распространенных и легкодоступных образцов сравнения, которые могут отличаться по составу от анализируемых образцов. Предложенная методология позволяет проводить количественный анализ в спектроскопии ЯГР с меньшими погрешностями по сравнению с ранее предложенными способами.

Метод многомерного разрешения кривых может быть использован для серийной обработки мессбауэровских спектров с целью извлечения качественной (путем восстановления профилей отдельных компонент) и количественной информации о локально неоднородных состояниях резонансных атомов в анализируемом образце.

Применение метода ПЛС-регрессии для обработки РФА спектров может существенно увеличить точность анализа следовых количеств аналита в многоэлементных образцах с сильными интерференционными помехами по сравнению с традиционно-применяемыми методами обработки данных. Разработанный дизайн многокомпонентных градуировочных образцов позволяет выполнять такой анализ с минимальным числом стандартов.

Разработан способ переноса градуировочных моделей между различными аналитическими методами. Такой подход позволит расширить применимость многомерных градуировочных моделей за счет возможности использования в моделировании данных, полученных различными инструментами.

Продемонстрирована возможность идентификации степени окисления железа и определении его доли путем хемометрической обработки РФА-спектров исследуемых образцов.

Метод СС-MCR для построения градуировочных моделей с малым (до трех) числом градуировочных образцов может быть успешно применен для определения содержания аналитов в сложных объектах, где присутствует сильная интерференция между линиями определяемого и мешающими компонентами.

Предложена процедура фильтрации спектральных сигналов на основе ПЛС регрессии. Общая идея этого типа фильтрации заключается в сортировке сигналов в соответствии с дисперсией, которую содержат экспериментальные спектры. На мессбауэровских спектрах показано, что ПЛС фильтрация шумов позволяет значительно улучшить отношение сигнал / шум без существенного искажения параметров линии (ширина, положение, амплитуда). Продемонстрировано, что в количественном анализе применение процедуры ПЛС фильтрации позволяет уменьшить погрешность при определении содержания аналита.

**Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:**

A1. Debus B. On the potential and limitations of multivariate curve resolution in Mössbauer spectroscopic studies / Debus B., **Panchuk V.**, Gusev B., Savinov S., Popkov V., Legin A., Semenov V., Kirsanov D. // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. - 2020. - V. 198. - статья № 103941. – Режим доступа: <https://www.sciencedirect.com/journal/chemometrics-and-intelligent-laboratory-systems>

A2. **Panchuk V.** Application of chemometric methods to XRF-data – A tutorial review / Panchuk V., Yaroshenko I., Legin A., Semenov V., Kirsanov D. // Analytica Chimica Acta. - 2018. –V. 1040. - P. 19-32.

A3. Popkov V.I. Effect of spatial constraints on the phase evolution of YFeO<sub>3</sub>-based nanopowders under heat treatment of glycine-nitrate combustion products / Popkov V.I., Almjasheva O.V., Nevedomskiy V.N., **Panchuk V.V.**, Semenov V.G., Gusarov V.V. // Ceramics International. - 2018. - V. 44 (17). - P. 20906-20912.

A4. **Panchuk V.** Signal Smoothing with PLS Regression / Panchuk V., Semenov V., Legin A., Kirsanov D. // Analytical Chemistry. - 2018. - V. 90(9). - P. 5959-5964.

- A5. Khaydukova M. Multivariate Calibration Transfer between two Potentiometric Multisensor Systems / Khaydukova M. , **Panchuk V.**, Kirsanov D., Legin A. // *Electroanalysis*. - 2017. - V. 29(9). - P. 2161-2166.
- A6. **Panchuk V.** Calibration transfer between different analytical methods / Panchuk V., Kirsanov D., Oleneva E., Semenov V., Legin A. // *Talanta*. - 2017. - V.170. - P. 457-463.
- A7. **Panchuk V.V.** Determination of the oxidation state of iron by X-ray fluorescence spectroscopy using chemometric approaches / Panchuk V.V., Rabdano N.O., Goidenko A.A., Grebenyuk A.V., Irkaev S.M., Semenov V.G. // *Journal of Analytical Chemistry*. - 2017. - V.72(6). - P. 662-670.
- A8. Debus B. Three-point multivariate calibration models by correlation constrained MCR-ALS: A feasibility study for quantitative analysis of complex mixtures / Debus B., Kirsanov D.O., **Panchuk V.V.**, Semenov V.G., Legin A. // *Talanta*. - 2017. - V.163. - P.39-47.
- A9. Khaydukova M. Multivariate calibration transfer between two different types of multisensor systems / Khaydukova M., Medina-Plaza C., Rodriguez-Mendez M.L., **Panchuk V.**, Kirsanov D., Legin A. // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. - 2017. - V.246. - P.994-1000.
- A10. Гребенюк А.В. Оптимизация геометрических условий проведения абсорбционного мёссбауэровского эксперимента / Гребенюк А.В., Иркаев С.М., **Панчук В.В.**, Семенов В.Г. // *Научное приборостроение*. - 2017. - Т.27. - № 1. - С.66-71.
- A11. **Panchuk V.** Extending electronic tongue calibration lifetime through mathematical drift correction: Case study of microcystin toxicity analysis in waters / Panchuk V., Lvova L., Kirsanov D., Gonçalves C.G., Di Natale C., Paolesse R., Legin A. // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. - 2016. - V.237. - P.962-968.
- A12. Попков В.И. Роль предзародышевых образований в процессах формирования нанокристаллического ортоферрита иттрия / Попков В.И., Альмяшева О.В., **Панчук В.В.**, Семенов В.Г., Гусаров В.В. // *Доклады Академии наук*. - 2016. - Т.471. - №4. - С.439-443.
- A13. Гребенюк А.В. Расчет из первых принципов оптимальной толщины поглотителя в мёссбауэровской спектроскопии / Гребенюк А.В., Иркаев С.М., **Панчук В.В.**, Семенов В.Г. // *Научное приборостроение*. - 2016. - Т.26. - №1. - С.47-53.
- A14. Бутаева Е.В. Новый алгоритм количественного анализа в мёссбауэровской спектроскопии / Бутаева Е.В., Гребенюк А.В., Иркаев С.М., **Панчук В.В.**, Семенов В.Г. // *Научное приборостроение*. - 2016. - Т.26. - №2. - С.54-59.
- A15. Kirsanov D. Improving precision of X-ray fluorescence analysis of lanthanide mixtures using partial least squares regression / Kirsanov D., **Panchuk V.**, Goydenko A.,



Khaydukova M., Semenov V., Legin A. // Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy. - 2015. - V.113. - P.126-131.

A16. Kirsanov D. A sample-effective calibration design for multiple components / Kirsanov D., **Panchuk V.**, Agafonova-Moroz M., Khaydukova M., Lumpov A., Semenov V., Legin A. // Analyst. - 2014. - V.139(17). - P.4303-4309.

A17. Семенов В.Г. Оптимальная дискретизация скоростной шкалы при измерении мессбауэровских спектров / Семенов В.Г., Иркаев С.М., **Панчук В.В.** // Научное приборостроение. - 2013. - Т.23. - №3. - С.36-43.

A18. Алферов П.В. Применение мессбауэровской спектроскопии для количественного анализа фазового состава наноразмерных частиц / Алферов П.В., Каргин Н.И., Иркаев С.М., **Панчук В.В.**, Семенов В.Г. // Ядерная физика и инжиниринг. - 2012. - Т.3. - №2. - С.146.

A19. Беляев А.А. Методологические проблемы количественного анализа в мессбауэровской спектроскопии / Беляев А.А., Володин В.С., Иркаев С.М., **Панчук В.В.**, Семенов В.Г. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. - 2010. - Т.74. - №3. - С.355-359.

A20. **Panchuk V.** Response Standardization for Drift Correction and Multivariate Calibration Transfer in "Electronic Tongue" Studies. / Panchuk V., Semenov V., Lvova L., Legin A., Kirsanov D. // Methods in Molecular Biology. - 2019. - P.181–194.

## Список цитируемой литературы

1. West M. Atomic spectrometry update—X-ray fluorescence spectrometry / M. West, A.T. Ellis, P.J. Potts, C. Strelis, C. Vanhoof, D. Wegrzynek, P. Wobrauschek // J. Anal. At. Spectrom. - 2012. - Vol. 27. - № 10. - P. 1603.
2. West M. 2013 Atomic spectrometry update - A review of advances in X-ray fluorescence spectrometry / M. West, A.T. Ellis, P.J. Potts, C. Strelis, C. Vanhoof, D. Wegrzynek, P. Wobrauschek // J. Anal. At. Spectrom. - 2013. - Vol. 28. - № 10. - P. 1544–1590.
3. West M. 2014 Atomic Spectrometry Update-a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry / M. West, A.T. Ellis, P.J. Potts, C. Strelis, C. Vanhoof, P. Wobrauschek // J. Anal. At. Spectrom. - 2014. - Vol. 29. - № 9. - P. 1516–1563.
4. West M. 2015 Atomic Spectrometry Update-a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and their applications / M. West, A.T. Ellis, P.J. Potts, C. Strelis, C. Vanhoof, P. Wobrauschek // J. Anal. At. Spectrom. - 2015. - Vol. 30. - № 9. - P. 1839–1889.
5. West M. 2016 Atomic Spectrometry Update-a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its applications / M. West, A.T. Ellis, P.J. Potts, C. Strelis, C. Vanhoof, P. Wobrauschek // J. Anal. At. Spectrom. - 2016. - Vol. 31. - № 9. - P. 1706–1755.
6. West M. 2017 atomic spectrometry update-a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications / M. West, A.T. Ellis, C. Strelis, C. Vanhoof, P. Wobrauschek // J. Anal. At. Spectrom. - 2017. - Vol. 32. - № 9. - P. 1629–1649.
7. Vanhoof C. 2019 atomic spectrometry update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications / C. Vanhoof, J.R. Bacon, A.T. Ellis, U.E.A. Fittschen, L. Vincze // J. Anal. At. Spectrom. - 2019. - Vol. 34. - № 9. - P. 1750–1767.
8. Sharma V. Applications of Mossbauer Spectroscopy in Chemistry, Biology, Nanotechnology, and Industry / V. Sharma. - 2013.
9. Seto M. Evolution of synchrotron-radiation-based Mössbauer absorption spectroscopy for various isotopes / M. Seto, R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, S. Hosokawa, H. Ishibashi, T. Mitsui, Y. Yoda, Y. Yoda, K. Mibu // Hyperfine Interact. - 2017. - Vol. 238. - № 1.
10. Ying J. Magnetic phase diagram of  $\epsilon$ -FeH / J. Ying, J. Zhao, W. Bi, E.E. Alp, Y. Xiao, P. Chow, G. Shen, V. V. Struzhkin // Phys. Rev. B. - 2020. - Vol. 101. - № 2. - P. 020405.
11. Amir M. Mössbauer Studies and Magnetic Properties of Cubic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Nanoparticles / M. Amir, H. Gungunes, Y. Slimani, N. Tashkandi, H.S. El Sayed, F. Aldakheel, M. Sertkol, H. Sozeri, A. Manikandan, I. Ercan, A. Baykal // *J. Supercond. Nov. Magn.* - 2019. - Vol. 32. - № 3. - P. 557–564.

12. Della Ventura G. The dynamics of Fe oxidation in riebeckite: A model for amphiboles / G. Della Ventura, B. Mihailova, U. Susta, M. Cestelli Guidi, A. Marcelli, J. Schlüter, R. Oberti // *Am. Mineral.* - 2018. - Vol. 103. - № 7. - P. 1103–1111.

13. Zhang H. L. Determination of Fe<sup>3+</sup>/ΣFe of XANES basaltic glass standards by Mössbauer spectroscopy and its application to the oxidation state of iron in MORB / H.L. Zhang, E. Cottrell, P.A. Solheid, K.A. Kelley, M.M. Hirschmann // *Chem. Geol.* - 2018. - Vol. 479. - P. 166–175.

14. Olzon-Dionysio M. Corrosion resistance of AISI 316L plasma nitrided at different temperatures and times / M. Olzon-Dionysio, D. Olzon-Dionysio, M. Campos, W.T. Shigeyosi, S.D. de Souza, S. de Souza // *Hyperfine Interact.* - 2019. - Vol. 240. - № 1.

15. Semenov V. G. Analytical potential of Mössbauer spectroscopy / V.G. Semenov, L.N. Moskvina, A.A. Efimov, X. Li, K. Zhu, J. Pang, M. Tian, J. Liu, A.I. Rykov, M. Zheng, X. Wang, X. Zhu, Y. Huang, B. Liu, J. Wang, W. Yang, T. Zhang // *Russ. Chem. Rev.* - 2006. - Vol. 75. - № 4. - P. 317–327.

16. Wofford J. D. Mössbauer Spectra of Mouse Hearts Reveal Age-dependent Changes in Mitochondrial and Ferritin Iron Levels / J.D. Wofford, M. Chakrabarti, P.A. Lindahl // *J. Biol. Chem.* - 2017. - Vol. 292. - № 13. - P. 5546–5554.

17. Panchuk V. Feasibility study of Mössbauer spectroscopy as a tool to explore PVC-plasticized potentiometric sensor membranes / V. Panchuk, V. Semenov, J. Ashina, A. Legin, K. Mikhelson, D. Kirsanov // *Sensors Actuators, B Chem.* - 2019. - Vol. 298.

18. Valeev D. Reductive smelting of neutralized red mud for iron recovery and produced pig iron for heat-resistant castings / D. Valeev, D. Zinoveev, A. Kondratiev, D. Lubyanoi, D. Pankratov // *Metals (Basel)*. - 2020. - Vol. 10. - № 1.

19. Xu W. Mineralogical and geochemical characteristics of hydrocarbon-bleached rocks in Baiyanggou mud volcanoes, Xinjiang, NW China / W. Xu, G. Zheng, G. Martinelli, X. Ma, D. Fortin, Q. Fan, Z. Chen // *Appl. Geochemistry*. - 2020. - Vol. 116. - P. 104572.

20. Magalhães V. M. A. Clay-based catalyst synthesized for chemical oxidation of phenanthrene contaminated soil using hydrogen peroxide and persulfate / V.M.A. Magalhães, G.P. Mendes, J.D.B. Costa-Filho, R. Cohen, C.S.M. Partiti, M.M.G.R. Vianna, O. Chiavone-Filho // *J. Environ. Chem. Eng.* - 2020. - Vol. 8. - № 2. - P. 103568.

21. Kubíčková L. Zn-substituted iron oxide nanoparticles from thermal decomposition and their thermally treated derivatives for magnetic solid-phase extraction / L. Kubíčková, J. Koktan, T. Kořínková, M. Klementová, T. Kmječ, J. Kohout, A. Weidenkaff, O. Kaman // *J. Magn. Magn. Mater.* - 2020. - Vol. 498. - P. 166083.

22. Tatarchuk T. Structure, morphology and adsorption properties of titania shell immobilized onto cobalt ferrite nanoparticle core / T. Tatarchuk, I. Mironyuk, V. Kotsyubynsky, A. Shyichuk, M. Myslin, V. Boychuk // *J. Mol. Liq.* - 2020. - Vol. 297.
23. Guda L. V Comprehensive Investigation of Some Ordinary Chondrites Based on X-Ray Methods and Mössbauer Spectroscopy / L. V Guda, A.N. Kravtsova, A.A. Guda, S.P. Kubrin, M.I. Mazuritskiy, A. V Soldatov // *J. Surf. Investig.* - 2019. - Vol. 13. - № 6. - P. 995–1004.
24. Ramírez H. Synthesis of coal fly ash zeolite for the catalytic wet peroxide oxidation of Orange II / H. Ramírez, M.M.G. Núñez, A.B. Bogoya, D.F.B. Gomez, C. Ramos, C. di Luca, N. Inchaurredo, P. Haure // *Environ. Sci. Pollut. Res.* - 2019. - Vol. 26. - № 5. - P. 4277–4287.
25. Majumdar S. Applications of synchrotron  $\mu$ -XRF to study the distribution of biologically important elements in different environmental matrices: A review / S. Majumdar, J.R. Peralta-Videa, H. Castillo-Michel, J. Hong, C.M. Rico, J.L. Gardea-Torresdey // *Anal. Chim. Acta.* - 2012. - Vol. 755. - P. 1–16.
26. Cherkashina T. Y. Determination of Rb, Sr, Cs, Ba, and Pb in K-feldspars in small sample amounts by total reflection X-ray fluorescence / T.Y. Cherkashina, S. V Panteeva, A.L. Finkelshtein, V.M. Makagon // *X-Ray Spectrom.* - 2013. - Vol. 42. - № 4. - P. 207–212.
27. Cherkashina T. Y. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence spectrometry for multielement analysis of geological and environmental objects / T.Y. Cherkashina, S. V Panteeva, G. V Pashkova // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* - 2014. - Vol. 99. - P. 59–66.
28. Разномазов В. М. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ подземных вод с помощью спектрометра на основе полного внешнего отражения / В.М. Разномазов, Н.М. Новиковский, В.О. Пономаренко, А.В. Блажевич, Ю.И. Величко, А.В. Латышев, О.А. Бессонов // *Экология промышленного производства.* - 2009. - Vol. 4. - P. 2–7.
29. Крупская Т. К. Возможности рентгенофлуоресцентного анализа в исследовании микроэлементного состава пищевых продуктов и сырья / Т.К. Крупская, Л.П. Лосева, С.С. Ануфрик, А.Г. Мойсеёнок // *Пищевая промышленность наука и технологии.* - 2013. - Vol. 4. - № 22. - P. 36–44.
30. Carvalho M. L. Trace elements distribution and post-mortem intake in human bones from Middle Age by total reflection X-ray fluorescence / M.L. Carvalho, A.F. Marques, M.T. Lima, U. Reus // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* - 2004. - Vol. 59. - № 8. - P. 1251–1257.
31. Sávoly Z. Study of bioaccumulation and biotransformation by microanalytical X-ray techniques: Investigation of distribution and speciation of Cu and Cr in the body of

the plant-feeding nematode, *Xiphinema vuittenezi* / Z. Sávoly, G. Záray // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* - 2014. - Vol. 101. - P. 342–350.

32. Hönicke P. Depth-profiling of vertical sidewall nanolayers on structured wafers by grazing incidence X-ray fluorescence / P. Hönicke, B. Beckhoff, M. Kolbe, S. List, T. Conard, H. Struyff // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* - 2008. - Vol. 63. - № 12. - P. 1359–1364.

33. Andreeva M. A. Fluorescence analysis of a multilayer (Zr(10 nm)/[Fe(1.6 nm)/Cr(1.7 nm)]<sup>26</sup>/Cr(50 nm)/glass) structure under grazing incidence conditions / M.A. Andreeva, E.E. Odintsova, V.G. Semenov, S.M. Irkaev, V.V. Panchuk // *J. Surf. Investig.* - 2008. - Vol. 2. - № 4.

34. Belyaev A. A. Application of resonant detectors in Mössbauer spectroscopy / A.A. Belyaev, V.S. Volodin, S.M. Irkaev, V.V. Panchuk, V.G. Semenov // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* - 2010. - Vol. 74. - № 3.

35. Беляев А. А. Особенности резонансного детектирования в мёссбауэровской спектроскопии / А.А. Беляев, В.С. Володин, С.М. Иркаев, В.В. Панчук, В.Г. Семенов // *Научное приборостроение.* - 2009. - Vol. 19. - № 3. - P. 41–50.

36. Irkaev S. M. Grazing incidence Mössbauer spectroscopy: a new method for surface layer analysis Part III. Interpretation of experimental data / S.M. Irkaev, M.A. Andreeva, V.G. Semenov, G.N. Belozerskii, O. V Grishin // *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* - 1995. - Vol. 103. - № 3. - P. 351–358.

37. Irkaev S. M. Grazing incidence Mössbauer spectroscopy: new method for surface layers analysis. Part I. Instrumentation / S.M. Irkaev, M.A. Andreeva, V.G. Semenov, G.N. Belozerskii, O. V Grishin // *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* - 1993. - Vol. 74. - № 4. - P. 545–553.

38. Irkaev S. M. Grazing incidence Mössbauer spectroscopy: new method for surface layers analysis. Part II. Theory of grazing incidence Mössbauer spectra / S.M. Irkaev, M.A. Andreeva, V.G. Semenov, G.N. Belozerskii, O. V Grishin // *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* - 1993. - Vol. 74. - № 4. - P. 554–564.

39. Irkaev S. M. Multipurpose spectrometer TERLAB for depth selective investigation of surface and multilayer / S.M. Irkaev, V.G. Semenov, V.V. Panchuk, N.A. Makarov // *Hyperfine Interact.* - 2006. - Vol. 167. - № 1–3.

40. Иркаев С. М. Многофункциональный спектрометр для исследования поверхности и объема конденсированных сред. I. Функциональные возможности / С.М. Иркаев, В.Г. Семенов, В.Е. Курочкин, Н.А. Макаров, В.В. Панчук, А.Л. Тер-Мартirosян, К.П. Чернэцану // *Научное приборостроение.* - 2004. - Vol. 14. - № 3. - P. 3–10.

41. Иркаев С. М. Многофункциональный спектрометр для исследования

поверхности и объема конденсированных сред. II. Система управления движением и накопления спектрометрической информации / С.М. Иркаев, В.Г. Семенов, В.Е. Курочкин, Н.А. Макаров, В.В. Панчук, А.Л. Тер-Мартirosян, К.П. Чернэуцану // Научное приборостроение. - 2005. - Vol. 15. - № 1. - P. 46–55.

42. Иркаев С. М. Многофункциональный спектрометр для исследования поверхности и объема конденсированных сред. III. Методика проведения измерений и результаты экспериментальных исследований / С.М. Иркаев, В.Г. Семенов, В.Е. Курочкин, Н.А. Макаров, В.В. Панчук, А.Л. Тер-Мартirosян, К.П. Чернэуцану // Научное приборостроение. - 2007. - Vol. 17. - № 2. - P. 3–19.

43. Панчук В. В. Комбинированный метод анализа поверхности на принципах малоугловой мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия / В.В. Панчук. - Санкт-Петербург: СПбГУ, - 2005. - P. 144.

44. Marguí E. Liquid phase microextraction strategies combined with total reflection X-ray spectrometry for the determination of low amounts of inorganic antimony species in waters / E. Marguí, M. Sagué, I. Queralt, M. Hidalgo // Anal. Chim. Acta. - 2013. - Vol. 786. - P. 8–15.

45. Kallithrakas-Kontos N. TXRF cation analysis by anion membrane collection / N. Kallithrakas-Kontos, V. Hatzistavros // X-Ray Spectrom. - 2009. - Vol. 38. - № 3. - P. 229–233.

46. Staniszewski B. A solid phase extraction procedure for the simultaneous determination of total inorganic arsenic and trace metals in seawater: Sample preparation for total-reflection X-ray fluorescence / B. Staniszewski, P. Freimann // Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. - 2008. - Vol. 63. - № 11. - P. 1333–1337.

47. Romero V. Silver nanoparticle-assisted preconcentration of selenium and mercury on quartz reflectors for total reflection X-ray fluorescence analysis / V. Romero, I. Costas-Mora, I. Lavilla, C. Bendicho // J. Anal. At. Spectrom. - 2014. - Vol. 29. - № 4. - P. 696–706.

48. Charitou G. Study of iron complexes in visceral organs and brain from a <sup>57</sup>Fe enriched  $\beta$ -thalassaemia mouse model via Mössbauer spectroscopy / G. Charitou, C. Tsertos, Y. Parpottas, M. Kleanthous, C.W. Lederer, M. Phylactides // J. Mol. Struct. - 2020. - Vol. 1215.

49. Esbensen K. Multivariate analysis in practice / K. Esbensen, S. Schönkopf, T. Midtgaard // Multivar. Anal. Pract. - 1994.

50. Otto M. Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry, 3rd Edition / M. Otto - 3rd ed. - Weinheim: Wiley-VCH, - 2016. - 400 p.

51. Beckhoff B. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / B. Beckhoff, B. Kanngießner, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff. - Berlin: Springer, - 2006.
52. Van Grieken R. E. Handbook of X-Ray Spectrometry / R.E. Van Grieken, A.A. Markowicz - 2nd ed. - New York: Marcel Dekker, - 2002.
53. Hahn J. U. Determination of heavy metals in sediments by X-ray fluorescence in SEM (qualitative and quantitative evaluation) - Part 1: Technique [Qualitative und quantitative Röntgenanalyse von Schwermetallen in Sedimenten im REM durch Röntgenfluoreszenz-Anregung - / J.U. Hahn, H.F. Schöler // Fresenius' Zeitschrift für Anal. Chemie. - 1983. - Vol. 315. - № 8. - P. 679–682.
54. Selinus O. Factor and discriminant analysis to lithogeochemical prospecting in an area of central Sweden / O. Selinus // J. Geochemical Explor. - 1983. - Vol. 19. - № 1–3. - P. 619-628,631-642.
55. Wang Y. X-ray fluorescence calibration with partial least-squares / Y. Wang, X. Zhao, B.R. Kowalski // Appl. Spectrosc. - 1990. - Vol. 44. - № 6. - P. 998–1002.
56. Panchuk V. Application of chemometric methods to XRF-data – A tutorial review / V. Panchuk, I. Yaroshenko, A. Legin, V. Semenov, D. Kirsanov // Anal. Chim. Acta. - 2018. - Vol. 1040. - P. 19–32.
57. Wold S. Principal component analysis / S. Wold, K. Esbensen, P. Geladi // Chemom. Intell. Lab. Syst. - 1987. - Vol. 2. - № 1–3. - P. 37–52.
58. Papachristodoulou C. A study of ancient pottery by means of X-ray fluorescence spectroscopy, multivariate statistics and mineralogical analysis / C. Papachristodoulou, A. Oikonomou, K. Ioannides, K. Gravani // Anal. Chim. Acta. - 2006. - Vol. 573–574. - P. 347–353.
59. Sakalis A. J. Study of Neolithic pottery from Polyplatanos (Imathia) using micro X-ray fluorescence spectroscopy, stereoscopic microscopy and multivariate statistical analysis / A.J. Sakalis, N.A. Kazakis, N. Merousis, N.C. Tsirliganis // J. Cult. Herit. - 2013. - Vol. 14. - № 6. - P. 485–498.
60. Renson V. Lead isotopic analysis within a multiproxy approach to trace pottery sources. The example of White Slip II sherds from Late Bronze Age sites in Cyprus and Syria / V. Renson, A. Martínez-Cortizas, N. Mattielli, J. Coenaerts, C. Sauvage, F. De Vleeschouwer, C. Lorre, F. Vanhaecke, R. Bindler, M. Rautman, K. Nys, P. Claeys // Appl. Geochemistry. - 2013. - Vol. 28. - P. 220–234.
61. Kazakis N. A. Island of andros pottery in argilos? Archaeometric study using  $\mu$ -XRF and multivariate statistical analysis / N.A. Kazakis, A.J. Sakalis, D. Tsiafakis, N.C. Tsirliganis // Mediterr. Archaeol. Archaeom. - 2015. - Vol. 15. - № 3. - P. 73–86.
62. Cui Y. Early ceramic trade in Gansu and Qinghai regions, northwest China: A comparative elemental analysis on sherds of Majiayao culture, Yangshao culture and

Qijia culture / Y. Cui, G. Dong, H. Li, T. An, X. Liu, J. Wang, H. Wang, X. Ren, X. Li, F. Chen // *J. Archaeol. Sci. Reports.* - 2015. - Vol. 3. - P. 65–72.

63. Amadori M. L. Archaeometric researches on the provenance of Mediterranean Archaic Phoenician and Punic pottery / M.L. Amadori, C. Del Vais, P. Fermo, P. Pallante // *Environ. Sci. Pollut. Res.* - 2017. - Vol. 24. - № 16. - P. 13921–13949.

64. Marini F. Application of near infrared spectroscopy (NIR), X-ray fluorescence (XRF) and chemometrics to the differentiation of marmora samples from the Mediterranean basin / F. Marini, M. Tomassetti, M. Piacentini, L. Campanella, P. Flamini // *Nat. Prod. Res.* - 2019. - Vol. 33. - № 7. - P. 1006–1014.

65. Barone G. Archaeometric evidences of the 4th-2nd century BC amphorae productions in north eastern Sicily / G. Barone, P. Mazzoleni, C. Ingoglia, M.G. Vanaria // *J. Archaeol. Sci.* - 2011. - Vol. 38. - № 11. - P. 3060–3071.

66. Bonizzoni L. XRF analysis without sampling of Etruscan depurata pottery for provenance classification / L. Bonizzoni, A. Galli, M. Milazzo // *X-Ray Spectrom.* - 2010. - Vol. 39. - № 5. - P. 346–352.

67. Papachristodoulou C. On the provenance and manufacture of red-slipped fine ware from ancient Cassope (NW Greece): Evidence by X-ray analytical methods / C. Papachristodoulou, K. Gravani, A. Oikonomou, K. Ioannides // *J. Archaeol. Sci.* - 2010. - Vol. 37. - № 9. - P. 2146–2154.

68. Calza C. XRF applications in archaeometry: Analysis of Marajoara pubic covers and pigments from the sarcophagus cartonage of an Egyptian mummy / C. Calza, M.J. Anjos, M.I.M.S. Bueno, S.M. De Souza, A. Brancaglioni Jr., T.A. Lima, R.T. Lopes // *X-Ray Spectrom.* - 2007. - Vol. 36. - № 5. - P. 348–354.

69. Tsolakidou A. Comparative analysis of ancient ceramics by neutron activation analysis, inductively coupled plasma-optical-emission spectrometry, inductively coupled plasma-mass spectrometry, and X-ray fluorescence / A. Tsolakidou, V. Kilikoglou // *Anal. Bioanal. Chem.* - 2002. - Vol. 374. - № 3. - P. 566–572.

70. Colao F. Quarry identification of historical building materials by means of laser induced breakdown spectroscopy, X-ray fluorescence and chemometric analysis / F. Colao, R. Fantoni, P. Ortiz, M.A. Vazquez, J.M. Martin, R. Ortiz, N. Idris // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* - 2010. - Vol. 65. - № 8. - P. 688–694.

71. Akyuz S. Archaeometric investigations of terra-cotta sarcophages from the excavations at Ainos (Enez) Turkey: An EDXRF Study / S. Akyuz, T. Akyuz, G. Kurap, S. Basaran, B. Ucar-Cakan, I. Kocabas // *Asian J. Chem.* - 2011. - Vol. 23. - № 7. - P. 3235–3239.

72. Thyrel M. Critical ash elements in biorefinery feedstock determined by X-ray spectroscopy / M. Thyrel, R. Samuelsson, M. Finell, T.A. Lestander // *Appl. Energy.* -



2013. - Vol. 102. - P. 1288–1294.

73. Ortiz R. S. Fingerprinting of sildenafil citrate and tadalafil tablets in pharmaceutical formulations via X-ray fluorescence (XRF) spectrometry / R.S. Ortiz, K.C. Mariotti, N. V Schwab, G.P. Sabin, W.F.C. Rocha, E.V.R. de Castro, R.P. Limberger, P. Mayorga, M.I.M.S. Bueno, W. Romão // *J. Pharm. Biomed. Anal.* - 2012. - Vol. 58. - № 1. - P. 7–11.

74. Appoloni C. R. Portable XRF and principal component analysis for bill characterization in forensic science / C.R. Appoloni, F.L. Melquiades // *Appl. Radiat. Isot.* - 2014. - Vol. 85. - P. 92–95.

75. van Es A. Discrimination of document paper by XRF, LA-ICP-MS and IRMS using multivariate statistical techniques / A. van Es, J. de Koeijer, G. van der Peijl // *Sci. Justice.* - 2009. - Vol. 49. - № 2. - P. 120–126.

76. Hida M. Classification of prepaid cards based on multivariate treatment of data obtained by X-ray fluorescence analysis / M. Hida, T. Mitsui // *Forensic Sci. Int.* - 2001. - Vol. 119. - № 3. - P. 305–309.

77. Hida M. Classification of counterfeit coins using multivariate analysis with X-ray diffraction and X-ray fluorescence methods / M. Hida, H. Sato, H. Sugawara, T. Mitsui // *Forensic Sci. Int.* - 2001. - Vol. 115. - № 1–2. - P. 129–134.

78. Castro K. Scientific examination of classic Spanish stamps with colour error, a non-invasive micro-Raman and micro-XRF approach: The King Alfonso XIII (1889-1901 “Pelón”) 15 cents definitive issue / K. Castro, B. Ábalos, I. Martínez-Arkarazo, N. Etxebarria, J.M. Madariaga // *J. Cult. Herit.* - 2008. - Vol. 9. - № 2. - P. 189–195.

79. Guo H. Forensic classification of counterfeit banknote paper by X-ray fluorescence and multivariate statistical methods / H. Guo, B. Yin, J. Zhang, Y. Quan, G. Shi // *Forensic Sci. Int.* - 2016. - Vol. 266. - P. e43–e47.

80. Gonzalez-Rodriguez J. A study on the discrimination of human skeletons using X-ray fluorescence and chemometric tools in chemical anthropology / J. Gonzalez-Rodriguez, G. Fowler // *Forensic Sci. Int.* - 2013. - Vol. 231. - № 1–3. - P. 407.e1-407.e6.

81. Stanimirova I. Interpretation of analysis of variance models using principal component analysis to assess the effect of a maternal anticancer treatment on the mineralization of rat bones / I. Stanimirova, K. Michalik, Z. Drzazga, H. Trzeciak, P.D. Wentzell, B. Walczak // *Anal. Chim. Acta.* - 2011. - Vol. 689. - № 1. - P. 1–7.

82. Kutle A. Relation between the geochemical environment and disease incidence rate: A case study - The Island Krk in the Adriatic Sea, Croatia / A. Kutle, J. Obhodas, V. Valković // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 2006. - Vol. 269. - № 3. - P. 605–614.

83. Farquharson M. J. The use of combined trace element XRF and EDXRD data as a histopathology tool using a multivariate analysis approach in characterizing breast tissue

- / M.J. Farquharson, K. Geraki // X-Ray Spectrom. - 2004. - Vol. 33. - № 4. - P. 240–245.
84. Geraki K. X-ray fluorescence and energy dispersive X-ray diffraction for the characterisation of breast tissue / K. Geraki, M. Farquharson, D. Bradley // Radiat. Phys. Chem. - 2004. - Vol. 71. - № 3–4. - P. 969–970.
85. Oztoprak B. G. Analysis and classification of heterogeneous kidney stones using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) / B.G. Oztoprak, J. Gonzalez, J. Yoo, T. Gulecen, N. Mutlu, R.E. Russo, O. Gundogdu, A. Demir // Appl. Spectrosc. - 2012. - Vol. 66. - № 11. - P. 1353–1361.
86. Brereton R. G. No Title / R.G. Brereton // Chemom. Data Anal. Lab. Chem. Plant. - 2003.
87. Verbi Pereira F. M. Investigation of the stages of citrus greening disease using micro synchrotron radiation X-ray fluorescence in association with chemometric tools / F.M. Verbi Pereira, D.M. Bastos Pereira Milori // J. Anal. At. Spectrom. - 2010. - Vol. 25. - № 3. - P. 351–355.
88. Freitas L. V Multivariate Analysis in Management, Engineering and the Sciences / L. V Freitas, A.P.B.R. Freitas. - 2013.
89. Barone G. Potentiality of non-destructive XRF analysis for the determination of Corinthian B amphorae provenance / G. Barone, V. Crupi, F. Longo, D. Majolino, P. Mazzoleni, G. Spagnolo, V. Venuti, E. Aquilia // X-Ray Spectrom. - 2011. - Vol. 40. - № 5. - P. 333–337.
90. Miranda J. A receptor model for atmospheric aerosols from a southwestern site in Mexico City / J. Miranda, E. Andrade, A. López-Suárez, R. Ledesma, T.A. Cahill, P.H. Wakabayashi // Atmos. Environ. - 1996. - Vol. 30. - № 20. - P. 3471–3479.
91. Kulkova M. Paste recipes and raw material sources for pottery-making in hunter-gatherer communities in the forest zone of Eastern Europe (Dnepr-Dvina region, 7–6th millennia BC) / M. Kulkova, A. Mazurkevich, E. Dolbunova // J. Archaeol. Sci. Reports. - 2018. - Vol. 21. - P. 962–972.
92. Wold S. PLS-regression: A basic tool of chemometrics / S. Wold, M. Sjöström, L. Eriksson // Chemom. Intell. Lab. Syst. - 2001. - Vol. 58. - № 2. - P. 109–130.
93. Melquiades F. L. Direct Determination of Sugar Cane Quality Parameters by X-ray Spectrometry and Multivariate Analysis / F.L. Melquiades, G.G. Bortoleto, L.F.S. Marchiori, M.I.M.S.I.M.S. Bueno // J. Agric. Food Chem. - 2012. - Vol. 60. - № 43. - P. 10755–10761.
94. Malherbe J. Toward chromium speciation in solids using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry Cr K $\beta$  lines / J. Malherbe, F. Claverie // Anal. Chim. Acta. - 2013. - Vol. 773. - P. 37–44.

95. Melquiades F. L. Identification of sulphur in nail polish by pattern recognition methods combined with portable energy dispersive X-ray fluorescence spectral data / F.L. Melquiades, A.M. Alves Da Silva // *Anal. Methods*. - 2016. - Vol. 8. - № 19. - P. 3920–3926.
96. Wentzell P. D. Comparison of principal components regression and partial least squares regression through generic simulations of complex mixtures / P.D. Wentzell, L. Vega Montoto // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* - 2003. - Vol. 65. - № 2. - P. 257–279.
97. Rajapaksha D. XRF to support food traceability studies: Classification of Sri Lankan tea based on their region of origin / D. Rajapaksha, V. Waduge, R. Padilla-Alvarez, M. Kalpage, R.M.N.P. Rathnayake, A. Migliori, R. Frew, S. Abeysinghe, A. Abraham, T. Amarakoon // *X-Ray Spectrom.* - 2017. - Vol. 46. - № 4. - P. 220–224.
98. Lee H. W. Data fusion-based assessment of raw materials in mammalian cell culture / H.W. Lee, A. Christie, J. Xu, S. Yoon // *Biotechnol. Bioeng.* - 2012. - Vol. 109. - № 11. - P. 2819–2828.
99. Mir-Marqués A. Green direct determination of mineral elements in artichokes by infrared spectroscopy and X-ray fluorescence / A. Mir-Marqués, M. Martínez-García, S. Garrigues, M.L. Cervera, M. de la Guardia // *Food Chem.* - 2016. - Vol. 196. - P. 1023–1030.
100. De La Calle I. Fast method for multielemental analysis of plants and discrimination according to the anatomical part by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / I. De La Calle, M. Costas, N. Cabaleiro, I. Lavilla, C. Bendicho // *Food Chem.* - 2013. - Vol. 138. - № 1. - P. 234–241.
101. Panchuk V. Calibration transfer between different analytical methods / V. Panchuk, D. Kirsanov, E. Oleneva, V. Semenov, A. Legin // *Talanta*. - 2017. - Vol. 170. - P. 457–463.
102. PAPAGEORGIU I. MULTIVARIATE MIXTURE OF NORMALS WITH UNKNOWN NUMBER OF COMPONENTS: AN APPLICATION TO CLUSTER NEOLITHIC CERAMICS FROM AEGEAN AND ASIA MINOR USING PORTABLE XRF / I. PAPAGEORGIU, I. LIRITZIS // *Archaeometry*. - 2007. - Vol. 49. - № 4. - P. 795–813.
103. Modica A. XRF analysis to identify historical photographic processes: The case of some Interguglielmi Jr.'s images from the Palermo Municipal Archive / A. Modica, M.F. Alberghina, M. Brai, M. Bruno, M. Di Bella, D. Fontana, L. Tranchina // *Radiat. Phys. Chem.* - 2017. - Vol. 135. - P. 76–80.
104. Zhang S. Copper smelting and sediment pollution in Bronze Age China: A case study in the Hexi corridor, Northwest China / S. Zhang, Y. Yang, M.J. Storozum, H. Li, Y. Cui, G. Dong // *CATENA*. - 2017. - Vol. 156. - P. 92–101.
105. Seetha D. Spectroscopic and statistical approach of archaeological artifacts

recently excavated from Tamilnadu, South India / D. Seetha, G. Velraj // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. - 2015. - Vol. 149. - P. 59–68.

106. Brai M. Correlation of radioactivity measurements, air kerma rates and geological features of Sicily / M. Brai, S. Bellia, S. Hauser, P. Puccio, S. Rizzo, S. Basile, M. Marrale // Radiat. Meas. - 2006. - Vol. 41. - № 4. - P. 461–470.

107. Bakraji E. H. X-ray fluorescence analysis for the study of fragments pottery excavated at Tell Jendares site, Syria, employing multivariate statistical analysis / E.H. Bakraji, M. Itlas, A. Abdulrahman, H. Issa, R. Abboud // J. Radioanal. Nucl. Chem. - 2010. - Vol. 285. - № 3. - P. 455–460.

108. Bakraji E. H. Application of multivariate statistical methods to classify archaeological pottery from Tel-Alramad site, Syria, based on x-ray fluorescence analysis / E.H. Bakraji // X-Ray Spectrom. - 2006. - Vol. 35. - № 3. - P. 190–194.

109. Lemberge P. Quantitative analysis of 16-17th century archaeological glass vessels using PLS regression of EPXMA and XRF data / P. Lemberge, I. De Raedt, K.H. Janssens, F. Wei, P.J. Van Espen // J. Chemom. - 2000. - Vol. 14. - № 5–6. - P. 751–763.

110. Gebremariam K. F. Application of a portable XRF analyzer to investigate the medieval wall paintings of yemrehanna krestos church, ethiopia / K.F. Gebremariam, L. Kvittingen, F.-G. Banica // X-Ray Spectrom. - 2013. - Vol. 42. - № 6. - P. 462–469.

111. Rosi F. An integrated spectroscopic approach for the non-invasive study of modern art materials and techniques / F. Rosi, C. Miliani, C. Clementi, K. Kahrim, F. Presciutti, M. Vagnini, V. Manuali, A. Daveri, L. Cartechini, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti // Appl. Phys. A. - 2010. - Vol. 100. - № 3. - P. 613–624.

112. Rosi F. A non-invasive XRF study supported by multivariate statistical analysis and reflectance FTIR to assess the composition of modern painting materials / F. Rosi, A. Burnstock, K.J. Van den Berg, C. Miliani, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. - 2009. - Vol. 71. - № 5. - P. 1655–1662.

113. Kunicki-Goldfinger J. A study of eighteenth century glass vessels from central Europe by x-ray fluorescence analysis / J. Kunicki-Goldfinger, J. Kierzek, A. Kasprzak, B. Ma??ewska-Bu?ko // X-Ray Spectrom. - 2000. - Vol. 29. - № 4. - P. 310–316.

114. Ramos P. M. Data fusion and dual-domain classification analysis of pigments studied in works of art / P.M. Ramos, I. Ruisánchez // Anal. Chim. Acta. - 2006. - Vol. 558. - № 1–2. - P. 274–282.

115. Aceto M. Non invasive analysis of miniature paintings: Proposal for an analytical protocol / M. Aceto, A. Agostino, G. Fenoglio, M. Gulmini, V. Bianco, E. Pellizzi // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. - 2012. - Vol. 91. - P. 352–359.

116. Shilova A. Evolution of iron electronic state in the solid solutions  $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_{7-\delta}$  / A. Shilova, I. Chislova, V.

Panchuk, V. Semenov, I. Zvereva // *Solid State Phenomena*. - 2013. - Vol. 194.

117. Sciutto G. An advanced multivariate approach for processing X-ray fluorescence spectral and hyperspectral data from non-invasive in situ analyses on painted surfaces / G. Sciutto, P. Oliveri, S. Prati, M. Quaranta, S. Bersani, R. Mazzeo // *Anal. Chim. Acta*. - 2012. - Vol. 752. - P. 30–38.

118. Ye Q. Characterization of the outmost surface of ion-selective solvent polymeric PVC membranes and protein adsorption / Q. Ye, Z. Keresztes, G. Horvai // *Electroanalysis*. - 1999. - Vol. 11. - № 10–11. - P. 729–734.

119. Aida S. Application of principal component analysis for improvement of X-ray fluorescence images obtained by polycapillary-based micro-XRF technique / S. Aida, T. Matsuno, T. Hasegawa, K. Tsuji // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. - 2017. - Vol. 402. - P. 267–273.

120. Turco F. XRF Characterization Of 18th Century Piedmontese Porcelains From The Palazzo Madama Museum (Torino, Italy) / F. Turco, P. Davit, C. Maritano, L. Operti, G. Fenoglio, A. Agostino // *Archaeometry*. - 2016. - Vol. 58. - № 5. - P. 765–778.

121. Ramos P. M. Micro-Raman and X-ray fluorescence spectroscopy data fusion for the classification of ochre pigments / P.M. Ramos, I. Ruisánchez, K.S. Andrikopoulos // *Talanta*. - 2008. - Vol. 75. - № 4. - P. 926–936.

122. Martins A. Jackson Pollock's Number 1A, 1948: A non-invasive study using macro-x-ray fluorescence mapping (MA-XRF) and multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS) analysis / A. Martins, J. Coddington, G. Snickt, B. Driel, C. McGlinchey, D. Dahlberg, K. Janssens, J. Dik // *Herit. Sci*. - 2016. - Vol. 4. - № 1.

123. Martins A. Piet Mondrian's Broadway Boogie Woogie: Non invasive analysis using macro X-ray fluorescence mapping (MA-XRF) and multivariate curve resolution-alternating least square (MCR-ALS) / A. Martins, C. Albertson, C. McGlinchey, J. Dik // *Herit. Sci*. - 2016. - Vol. 4. - № 1.

124. Kulikov E. Classification and discrimination of some cosmetic face powders using XRF spectrometry with chemometric data analysis / E. Kulikov, K. Latham, M.J. Adams // *X-Ray Spectrom*. - 2012. - Vol. 41. - № 6. - P. 410–415.

125. De Samber B. A combination of synchrotron and laboratory X-ray techniques for studying tissue-specific trace level metal distributions in *Daphnia magna* / B. De Samber, R. Evens, K. De Schampheleere, G. Silversmit, B. Masschaele, T. Schoonjans, B. Vekemans, C.R. Janssen, L. Van Hoorebeke, I. Szalóki, F. Vanhaecke, G. Falkenberg, L. Vincze // *J. Anal. At. Spectrom*. - 2008. - Vol. 23. - № 6. - P. 829.

126. Malandrino M. Inter-annual and seasonal variability in PM10 samples monitored in the city of Turin (Italy) from 2002 to 2005 / M. Malandrino, M. Di Martino, G. Ghiotti, F. Geobaldo, M.M. Grosa, A. Giacomino, O. Abollino // *Microchem. J*. - 2013. - Vol. 107. -

P. 76–85.

127. Malandrino M. Temporal trends of elements in Turin (Italy) atmospheric particulate matter from 1976 to 2001 / M. Malandrino, M. Di Martino, A. Giacomino, F. Geobaldo, S. Berto, M.M. Grosa, O. Abollino // *Chemosphere*. - 2013. - Vol. 90. - № 10. - P. 2578–2588.

128. Prieto-Taboada N. Buildings as repositories of hazardous pollutants of anthropogenic origin / N. Prieto-Taboada, I. Ibarrodo, O. Gómez-Laserna, I. Martínez-Arkarazo, M.A. Olazabal, J.M. Madariaga // *J. Hazard. Mater.* - 2013. - Vol. 248–249. - P. 451–460.

129. Ladwig R. Sediment core data reconstruct the management history and usage of a heavily modified urban lake in Berlin, Germany / R. Ladwig, L. Heinrich, G. Singer, M. Hupfer // *Environ. Sci. Pollut. Res.* - 2017. - Vol. 24. - № 32. - P. 25166–25178.

130. Rakotondrajoa A. Use of PLS (Partial Least Squares) regression for the analyses of Cu and Zn in water by total reflexion X-ray fluorescence / A. Rakotondrajoa // *Eur. J. Sci. Res.* - 2007. - Vol. 17. - № 2. - P. 215–222.

131. Xie Z. Summertime aerosol chemical components in the marine boundary layer of the Arctic Ocean / Z. Xie, L. Sun, J.D. Blum, Y. Huang, W. He // *J. Geophys. Res. Atmos.* - 2006. - Vol. 111. - № D10. - P. n/a-n/a.

132. López M. L. Elemental concentration and source identification of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> by SR-XRF in Córdoba City, Argentina / M.L. López, S. Ceppi, G.G. Palancar, L.E. Olcese, G. Tirao, B.M. Toselli // *Atmos. Environ.* - 2011. - Vol. 45. - № 31. - P. 5450–5457.

133. Shand C. A. Multivariate analysis of Scotch whisky by total reflection x-ray fluorescence and chemometric methods: A potential tool in the identification of counterfeits / C.A. Shand, R. Wendler, L. Dawson, K. Yates, H. Stephenson // *Anal. Chim. Acta.* - 2017. - Vol. 976. - P. 14–24.

134. Melendez-Perez J. J. Forensic Application of X-ray Fluorescence Spectroscopy for the Discrimination of Authentic and Counterfeit Revenue Stamps / J.J. Melendez-Perez, D.N. Correa, V.V. Hernandez, D.R. de Morais, R.B. de Oliveira, W. de Souza, J.M. Santos, M.N. Eberlin // *Appl. Spectrosc.* - 2016. - Vol. 70. - № 11. - P. 1910–1915.

135. Kaniu M. I. Feasibility for chemometric energy dispersive X-ray fluorescence and scattering (EDXRFS) spectroscopy method for rapid soil quality assessment / M.I. Kaniu, K.H. Angeyo, M.J. Mangala, A.K. Mwala, S.K. Bartilol // *X-Ray Spectrom.* - 2011. - Vol. 40. - № 6. - P. 432–440.

136. Kaniu M. I. Direct rapid analysis of trace bioavailable soil macronutrients by chemometrics-assisted energy dispersive X-ray fluorescence and scattering spectrometry / M.I. Kaniu, K.H. Angeyo, A.K. Mwala, M.J. Mangala // *Anal. Chim. Acta.* - 2012. - Vol. 729. - P. 21–25.

137. Da-Col J. A. Fast and direct Na and K determination in table, marine, and low-sodium salts by X-ray fluorescence and chemometrics / J.A. Da-Col, M.I.M.S. Bueno, F.L. Melquiades // *J. Agric. Food Chem.* - 2015. - Vol. 63. - № 9. - P. 2406–2412.
138. Melquiades F. L. Preliminary results: Energy dispersive X-ray fluorescence and partial least squares regression for organic matter determination in soil / F.L. Melquiades, F.R. Dos Santos // *Spectrosc. Lett.* - 2013. - Vol. 48. - № 4. - P. 286–289.
139. Fiannacca P. Thermodynamic modeling assisted by multivariate statistical image analysis as a tool for unraveling metamorphic P-T-d evolution: An example from ilmenite-garnet-bearing metapelite of the Peloritani Mountains, Southern Italy / P. Fiannacca, D. Lo Pò, G. Ortolano, R. Cirrincione, A. Pezzino // *Mineral. Petrol.* - 2012. - Vol. 106. - № 3–4. - P. 151–171.
140. Figueroa-Cisterna J. The use of a combined portable X ray fluorescence and multivariate statistical methods to assess a validated macroscopic rock samples classification in an ore exploration survey / J. Figueroa-Cisterna, M.G. Bagur-González, S. Morales-Ruano, J. Carrillo-Rosúa, F. Martín-Peinado // *Talanta.* - 2011. - Vol. 85. - № 5. - P. 2307–2315.
141. Comero S. Characterisation of Alpine lake sediments using multivariate statistical techniques / S. Comero, G. Locoro, G. Free, S. Vaccaro, L. De Capitani, B.M. Gawlik // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* - 2011. - Vol. 107. - № 1. - P. 24–30.
142. Giralt S. A statistical approach to disentangle environmental forcings in a lacustrine record: the Lago Chungará case (Chilean Altiplano) / S. Giralt, A. Moreno, R. Bao, A. Sáez, R. Prego, B.L. Valero-Garcés, J.J. Pueyo, P. González-Sampériz, C. Taberner // *J. Paleolimnol.* - 2008. - Vol. 40. - № 1. - P. 195–215.
143. Keegan E. The provenance of Australian uranium ore concentrates by elemental and isotopic analysis / E. Keegan, S. Richter, I. Kelly, H. Wong, P. Gadd, H. Kuehn, A. Alonso-Munoz // *Appl. Geochemistry.* - 2008. - Vol. 23. - № 4. - P. 765–777.
144. Popelka-Filcoff R. S. Trace element characterization of ochre from geological sources / R.S. Popelka-Filcoff, J.D. Robertson, M.D. Glascock, C. Descantes // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 2007. - Vol. 272. - № 1. - P. 17–27.
145. Bäckström M. Metal Leachability and Anthropogenic Signal in Roadside Soils Estimated from Sequential Extraction and Stable Lead Isotopes / M. Bäckström, S. Karlsson, B. Allard // *Environ. Monit. Assess.* - 2004. - Vol. 90. - № 1–3. - P. 135–160.
146. Custo G. Combining XRF analysis and chemometric tools for a preliminary classification of argentine soils / G. Custo, S. Boeykens, D. Cicerone, C. Vázquez // *X-Ray Spectrom.* - 2002. - Vol. 31. - № 2. - P. 132–135.
147. Sales P. F. de Study of chemical and thermal treatment of kaolinite and its influence on the removal of contaminants from mining effluents / P.F. de Sales, Z.M.

Magriotis, M.A. de L.S. Rossi, L.G. Tartuci, R.M. Papini, P.R.M. Viana // *J. Environ. Manage.* - 2013. - Vol. 128. - P. 480–488.

148. Chandrasekaran A. Multivariate statistical analysis of heavy metal concentration in soils of Yelagiri Hills, Tamilnadu, India – Spectroscopical approach / A. Chandrasekaran, R. Ravisankar, N. Harikrishnan, K.K. Satapathy, M.V.R. Prasad, K.V. Kanagasabapathy // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* - 2015. - Vol. 137. - P. 589–600.

149. Soriano-Disla J. M. The use of diffuse reflectance mid-infrared spectroscopy for the prediction of the concentration of chemical elements estimated by X-ray fluorescence in agricultural and grazing European soils / J.M. Soriano-Disla, L. Janik, M.J. McLaughlin, S. Forrester, J. Kirby, C. Reimann // *Appl. Geochemistry.* - 2013. - Vol. 29. - P. 135–143.

150. Moros J. Partial least squares X-ray fluorescence determination of trace elements in sediments from the estuary of Nerbioi-Ibaizabal River / J. Moros, A. Gredilla, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, A. de Diego, J.M. Madariaga, S. Garrigues, M. de la Guardia // *Talanta.* - 2010. - Vol. 82. - № 4. - P. 1254–1260.

151. Kaniu M. I. Energy dispersive X-ray fluorescence and scattering assessment of soil quality via partial least squares and artificial neural networks analytical modeling approaches / M.I. Kaniu, K.H. Angeyo, A.K. Mwala, F.K. Mwangi // *Talanta.* - 2012. - Vol. 98. - P. 236–240.

152. Lin C. Simulation Study of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis of Ore Slurry Using Partial Least-Squares Regression / C. Lin, L. Mao, N. Huang, Z. An // *Plasma Sci. Technol.* - 2012. - Vol. 14. - № 5. - P. 427–430.

153. Haavisto O. Recursive multimodel partial least squares estimation of mineral flotation slurry contents using optical reflectance spectra / O. Haavisto, H. Hyötyniemi // *Anal. Chim. Acta.* - 2009. - Vol. 642. - № 1–2. - P. 102–109.

154. Zhang W. Quantitative Analysis of Overlapping X-Ray Fluorescence Spectra for Ni, Cu, Zn in Soil by Orthogonal Signal Correction and Partial Least Squares Algorithm / W. Zhang, Y.J. Zhang, D. Chen, R. Zhang, X.Y. Yu, Y.W. Gao, C.L. Wang, J. Liu, N.J. Zhao, W.Q. Liu // *Adv. Mater. Res.* - 2013. - Vol. 705. - P. 70–74.

155. Akbulut S. Validation of classical quantitative fundamental parameters method using multivariate calibration procedures for trace element analysis in ED-XRF / S. Akbulut // *J. Anal. At. Spectrom.* - 2014. - Vol. 29. - № 5. - P. 853–860.

156. Flood R. P. Compositional data analysis of Holocene sediments from the West Bengal Sundarbans, India: Geochemical proxies for grain-size variability in a delta environment / R.P. Flood, M.R. Bloemsa, G.J. Weltje, I.D. Barr, S.M. O'Rourke, J.N. Turner, J.D. Orford // *Appl. Geochemistry.* - 2016. - Vol. 75. - P. 222–235.



157. Duchesne J. C. Thallium, nickel, cobalt and other trace elements in iron sulfides from belgian lead-zinc vein deposits / J.C. Duchesne, A. Rouhart, C. Schoumacher, H. Dillen // *Miner. Depos.* - 1983. - Vol. 18. - № 2 Supplement. - P. 303–313.
158. Bakac M. Factor analysis applied to a geochemical study of suspended sediments from the Gediz river, western Turkey / M. Bakac // *Environ. Geochem. Health.* - 2000. - Vol. 22. - № 2. - P. 93–111.
159. Vaccaro S. The application of positive matrix factorization in the analysis, characterisation and detection of contaminated soils / S. Vaccaro, E. Sobiecka, S. Contini, G. Locoro, G. Free, B.M. Gawlik // *Chemosphere.* - 2007. - Vol. 69. - № 7. - P. 1055–1063.
160. Rutan S. C. Introduction to Multivariate Curve Resolution / S.C. Rutan, A. de Juan, R. Tauler // *Comprehensive Chemometrics.* - 2009. - Vol. 2. - 249–259 p.
161. Vekemans B. Processing of three-dimensional microscopic X-ray fluorescence data / B. Vekemans, L. Vincze, F.E. Brenker, F. Adams // *J. Anal. At. Spectrom.* - 2004. - Vol. 19. - № 10. - P. 1302.
162. Rakotondrajoa A. Improvement of PLS regression-based XRF spectroscopy quantification using multiple step procedure and Monte Carlo simulation / A. Rakotondrajoa, G. Buzanich, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, L. Vincze, R. Raboanary // *X-Ray Spectrom.* - 2013. - Vol. 42. - № 4. - P. 183–188.
163. Pires C. T. G. V. M. T. Structural incorporation of titanium and/or aluminum in layered silicate magadiite through direct syntheses / C.T.G.V.M.T. Pires, N.G. Oliveira, C. Airoidi // *Mater. Chem. Phys.* - 2012. - Vol. 135. - № 2–3. - P. 870–879.
164. Pereira F. M. V. Calibration of paint and varnish properties: Potentialities using X-ray Spectroscopy and Partial Least Squares / F.M.V. Pereira, M.I.M.S. Bueno // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* - 2008. - Vol. 92. - № 2. - P. 131–137.
165. Pereira F. M. V. Evaluation of varnish and paint films using digital image processing, energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, and chemometric tools / F.M.V. Pereira, M.I.M.S. Bueno // *J. Coatings Technol. Res.* - 2009. - Vol. 6. - № 4. - P. 445–455.
166. Catelli E. An explorative chemometric approach applied to hyperspectral images for the study of illuminated manuscripts / E. Catelli, L.L. Randeberg, B.K. Alsberg, K.F. Gebremariam, S. Bracci // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* - 2017. - Vol. 177. - P. 69–78.
167. Rodriguez M. A. Materials assurance through orthogonal materials measurements: X-ray fluorescence aspects / M.A. Rodriguez, M.H. Van Benthem, D.F. Susan, J.J.M. Griego, P. Yang, C.D. Mowry, D.G. Enos // *Powder Diffr.* - 2017. - Vol. 32. - № 2. - P. 124–132.

168. Vekemans B. Automated segmentation of  $\mu$ -XRF image sets / B. Vekemans, K. Janssens, L. Vincze, A. Aerts, F. Adams, J. Hertogen // *X-Ray Spectrom.* - 1997. - Vol. 26. - № 6. - P. 333–346.
169. Smoliński A. Determination of rare earth elements in combustion ashes from selected Polish coal mines by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry / A. Smoliński, M. Stempin, N. Howaniec // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* - 2016. - Vol. 116. - P. 63–74.
170. Dias F. G. Assessment of the fluxing potential of igneous rocks in the traditional ceramics industry / F.G. Dias, A.M. Segadães, C.A. Perottoni, R.C.D. Cruz // *Ceram. Int.* - 2017. - Vol. 43. - № 18. - P. 16149–16158.
171. Adams M. J. Quantitative X-ray fluorescence analysis of geological materials using partial least-squares regression† / M.J. Adams, J.R. Allen // *Analyst.* - 1998. - Vol. 123. - № 4. - P. 537–541.
172. Adams M. J. Variable selection and multivariate calibration models for X-ray fluorescence spectrometry / M.J. Adams, J.R. Allen // *J. Anal. At. Spectrom.* - 1998. - Vol. 13. - № 2. - P. 119–124.
173. Swerts J. Partial least squares techniques in the energy-dispersive x-ray fluorescence determination of sulfur-graphite mixtures / J. Swerts, P. Van Espen, P. Geladi // *Anal. Chem.* - 1993. - Vol. 65. - № 9. - P. 1181–1185.
174. Domingos E. Monitoring the polyamide 11 degradation by thermal properties and X-ray fluorescence spectrometry allied to chemometric methods / E. Domingos, T.M.C. Pereira, P.R. Filgueiras, M.I.M.S. Bueno, E.V.R. de Castro, R.C.L. Guimarães, G.L. de Sena, W.F.C. Rocha, W. Romão // *X-Ray Spectrom.* - 2013. - Vol. 42. - № 2. - P. 79–86.
175. Urbański P. Principal component and partial least squares regressions in the calibration of nucleonic gauges / P. Urbański // *Appl. Radiat. Isot.* - 1994. - Vol. 45. - № 6. - P. 659–667.
176. Kuhn K. Chemical mapping of mine waste drill cores with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) for mineral resource exploration / K. Kuhn, J.A. Meima, D. Rammlmair, C. Ohlendorf // *J. Geochemical Explor.* - 2016. - Vol. 161. - P. 72–84.
177. Lopes F. Thickness determination of gold layer on pre-Columbian objects and a gilding frame, combining pXRF and PLS regression / F. Lopes, F.L. Melquiades, C.R. Appoloni, R. Cesareo, M. Rizzutto, T.F. Silva // *X-Ray Spectrom.* - 2016. - Vol. 45. - № 6. - P. 344–351.
178. Bos M. Comparison of the training of neural networks for quantitative x-ray fluorescence spectrometry by a genetic algorithm and backward error propagation / M. Bos, H.T. Weber // *Anal. Chim. Acta.* - 1991. - Vol. 247. - № 1. - P. 97–105.

179. Oprea C. Multivariate comparison of elemental concentrations in human teeth / C. Oprea, P.J. Szalanski, M.V. Gustova, I.A. Oprea, V. Buzguta // *Appl. Radiat. Isot.* - 2009. - Vol. 67. - № 12. - P. 2142–2145.
180. Schostack K. J. Theory of evolutionary factor analysis for resolution of quaternary-plus mixtures / K.J. Schostack, E.R. Malinowski // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* - 1991. - Vol. 10. - № 3. - P. 303–324.
181. Paatero P. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values / P. Paatero, U. Tapper // *Environmetrics.* - 1994. - Vol. 5. - № 2. - P. 111–126.
182. Coomans D. Optimization by statistical linear discriminant analysis in analytical chemistry / D. Coomans, D.L. Massart, L. Kaufman // *Anal. Chim. Acta.* - 1979. - Vol. 112. - № 2. - P. 97–122.
183. Leardi R. Nature-Inspired Methods in Chemometrics: Genetic Algorithms and Artificial Neural Networks / R. Leardi // *Nature-inspired Methods Chemom. Genet. Algorithms Artif. Neural Networks.* - 2003.
184. Windig W. Simplification of alternating least squares solutions with contrast enhancement / W. Windig, J.M. Shaver, M.R. Keenan, B.M. Wise // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* - 2012. - Vol. 117. - P. 159–168.
185. Bogomolov A. Development and Testing of an LED-Based Near-Infrared Sensor for Human Kidney Tumor Diagnostics / A. Bogomolov, U. Zabarylo, D. Kirsanov, V. Belikova, V. Ageev, I. Usenov, V. Galyanin, O. Minet, T. Sakharova, G. Danielyan, E. Feliksberger, V. Artyushenko // *Sensors.* - 2017. - Vol. 17. - № 8. - P. 1914.
186. Bogomolov A. Quantitative determination of fat and total protein in milk based on visible light scatter / A. Bogomolov, S. Dietrich, B. Boldrini, R.W. Kessler // *Food Chem.* - 2012. - Vol. 134. - № 1. - P. 412–418.
187. Kirsanov D. Combination of optical spectroscopy and chemometric techniques - A possible way for on-line monitoring of spent nuclear fuel (SNF) reprocessing / D. Kirsanov, V. Babain, M. Agafonova-Moroz, A. Lumpov, A. Legin // *Radiochim. Acta.* - 2012. - Vol. 100. - № 3. - P. 185–188.
188. Leardi R. Experimental design in chemistry: A tutorial / R. Leardi // *Anal. Chim. Acta.* - 2009. - Vol. 652. - № 1–2. - P. 161–172.
189. Araujo P. W. Experimental design II. Optimization / P.W. Araujo, R.G. Brereton // *TrAC - Trends Anal. Chem.* - 1996. - Vol. 15. - № 2. - P. 63–70.
190. Brereton R. G. Multilevel multifactor designs for multivariate calibration / R.G. Brereton // *Analyst.* - 1997. - Vol. 122. - № 12. - P. 1521–1529.
191. Martens H. A. Validation and verification of regression in small data sets / H.A.

Martens, P. Dardenne // Chemom. Intell. Lab. Syst. - 1998. - Vol. 44. - № 1–2. - P. 99–121.

192. Antunes M. C. Multivariate curve resolution of overlapping voltammetric peaks: Quantitative analysis of binary and quaternary metal mixtures / M.C. Antunes, J.E. J. Simão, A.C. Duarte, R. Tauler // Analyst. - 2002. - Vol. 127. - № 6. - P. 809–817.

193. Ahmadi G. Multivariate calibration of first-order data with the correlation constrained MCR-ALS method / G. Ahmadi, R. Tauler, H. Abdollahi // Chemom. Intell. Lab. Syst. - 2015. - Vol. 142. - P. 143–150.

194. Azzouz T. Application of multivariate curve resolution alternating least squares (MCR-ALS) to the quantitative analysis of pharmaceutical and agricultural samples / T. Azzouz, R. Tauler // Talanta. - 2008. - Vol. 74. - № 5. - P. 1201–1210.

195. Goicoechea H. C. Application of the correlation constrained multivariate curve resolution alternating least-squares method for analyte quantitation in the presence of unexpected interferences using first-order instrumental data / H.C. Goicoechea, A.C. Olivieri, R. Tauler // Analyst. - 2010. - Vol. 135. - № 3. - P. 636–642.

196. Parastar H. Comparative study of partial least squares and multivariate curve resolution for simultaneous spectrophotometric determination of pharmaceuticals in environmental samples / H. Parastar, H. Shaye // RSC Adv. - 2015. - Vol. 5. - № 86. - P. 70017–70024.

197. Arnarson L. Coexistence of Square Pyramidal Structures of Oxo Vanadium (+5) and (+4) Species over Low-Coverage VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (101) and (001) Anatase Catalysts / L. Arnarson, S.B. Rasmussen, H. Falsig, J.V. Lauritsen, P.G. Moses // J. Phys. Chem. C. - 2015. - Vol. 119. - № 41. - P. 23445–23452.

198. Maurya M. R. Vanadium complexes having [VO]<sup>2+</sup>, [VO]<sup>3+</sup> and [VO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> cores with hydrazones of 2,6-diformyl-4-methylphenol: Synthesis, characterization, reactivity, and catalytic potential / M.R. Maurya, C. Haldar, A. Kumar, M.L. Kuznetsov, F. Avcilla, J. Costa Pessoa // J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 2013. - Vol. 42. - № 33. - P. 11941–11962.

199. Teo L. P. A novel LiSnVO<sub>4</sub> anode material for lithium-ion batteries / L.P. Teo, M.H. Buraidah, A.K. Arof // Ionics (Kiel). - 2015. - Vol. 21. - № 8. - P. 2393–2399.

200. Apblett C. A. In situ XANES and EXAFS Analysis of Redox Active Fe Center Ionic Liquids / C.A. Apblett, D.M. Stewart, R.T. Fryer, J.C. Sell, H.D.I. Pratt, T.M. Anderson, R.W. Meulenberg // Electrochim. Acta. - 2015. - Vol. 185. - P. 156–161.

201. Nilmoung S. Local structure determination of carbon/nickel ferrite composite nanofibers probed by X-ray absorption spectroscopy / S. Nilmoung, P. Kidkhunthod, S. Maensiri // J. Nanosci. Nanotechnol. - 2015. - Vol. 15. - № 11. - P. 9250–9255.

202. Баринский П. Л. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в

- молекулах / Р.Л. Баринский, В.И. Нефедов. - Москва: Наука, - 1966. - 245 р.
203. Мазалов Л. Н. Рентгеновские спектры / Л.Н. Мазалов. - Новосибирск: ИНХ СО РАН, - 2003. - 329 р.
204. Батраков Ю. Ф. Изучение возможности использования метода химического сдвига жестких рентгеновских линий для идентификации состояния урана в минералах / Ю.Ф. Батраков, Р.В. Богданов, Е.В. Пучкова, А.С. Сергеев // Радиохимия. - 2000. - Vol. 42. - № 2. - P. 106–112.
205. Chubarov V. M. X-ray fluorescence determination of the  $\text{FeO}/\text{Fe}^{2+}/\text{O}^{3+}$  ratio in rocks / V.M. Chubarov, A.L. Finkel'Shtein // J. Anal. Chem. - 2010. - Vol. 65. - № 6. - P. 620–627.
206. Fazinić S. Crossover and valence band  $K\beta$  X-rays of chromium oxides / S. Fazinić, L. Mandić, M. Kavčič, I. Božičević // Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. - 2011. - Vol. 66. - № 6. - P. 461–469.
207. Bouveresse E. Standardisation of near-infrared spectrometric instruments: A review / E. Bouveresse, D.L. Massart // Vib. Spectrosc. - 1996. - Vol. 11. - № 1 SPEC. IS. - P. 3–15.
208. Brown S. D. Transfer of Multivariate Calibration Models / S.D. Brown // Comprehensive Chemometrics. - Elsevier, - 2020. - P. 359–391.
209. Bouveresse E. Calibration transfer across near-infrared spectrometric instruments using Shenk's algorithm: effects of different standardisation samples / E. Bouveresse, D.L. Massart, P. Dardenne // Anal. Chim. Acta. - 1994. - Vol. 297. - № 3. - P. 405–416.
210. Nørgaard L. Direct standardisation in multi wavelength fluorescence spectroscopy / L. Nørgaard // Chemom. Intell. Lab. Syst. - 1995. - Vol. 29. - № 2. - P. 283–293.
211. Wang Y. Multivariate Instrument Standardization / Y. Wang, D.J. Veltkamp, B.R. Kowalski // Anal. Chem. - 1991. - Vol. 63. - № 23. - P. 2750–2756.
212. Wang Y. Calibration Transfer and Measurement Stability of Near-Infrared Spectrometers / Y. Wang, B.R. Kowalski // Appl. Spectrosc. - OSA, - 1992. - Vol. 46. - № 5. - P. 764–771.
213. Belyaev A. A. Methodological problems of quantitative analysis in Mössbauer spectroscopy / A.A. Belyaev, V.S. Volodin, S.M. Irkaev, V.V. Panchuk, V.G. Semenov // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. - 2010. - Vol. 74. - № 3.
214. Володин В. С. Количественный фазовый анализ железосодержащих объектов на принципах мессбауэровской спектроскопии. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / В.С. Володин. - Saint-Petersburg, - 2009. - 109 р.

215. Rancourt D. G. Mossbauer absorber thicknesses for accurate site populations in Fe-bearing minerals / D.G. Rancourt, A.M. McDonald, A.E. Lalonde, J.Y. Ping // *Am. Mineral.* - 1993. - Vol. 78. - № 1–2. - P. 1–7.
216. Pelzl J. Optimum absorber thickness for single line Mössbauer effect in the presence of strong non-resonant absorption / J. Pelzl // *Nucl. Instruments Methods.* - 1972. - Vol. 102. - № 2. - P. 349–351.
217. Sarma P. R. Optimization of the absorber thickness for improving the quality of a Mössbauer spectrum / P.R. Sarma, V. Prakash, K.C. Tripathi // *Nucl. Instruments Methods.* - 1980. - Vol. 178. - № 1. - P. 167–171.
218. Bravo J. A. Optimization Criteria in Mössbauer Spectroscopy / J.A. Bravo, M.L. Cerón, J. Fabián // *Hyperfine Interact.* - 2003. - Vol. 148/149. - № 1–4. - P. 253–261.
219. Hantao L. W. Multivariate curve resolution combined with gas chromatography to enhance analytical separation in complex samples: A review / L.W. Hantao, H.G. Aleme, M.P. Pedroso, G.P. Sabin, R.J. Poppi, F. Augusto // *Anal. Chim. Acta.* - 2012. - Vol. 731. - P. 11–23.
220. Jalalvand A. R. Applications of electrochemical data analysis by multivariate curve resolution-alternating least squares / A.R. Jalalvand, H.C. Goicoechea // *TrAC - Trends Anal. Chem.* - 2017. - Vol. 88. - P. 134–166.
221. Olmos V. Relevant aspects of unmixing/resolution analysis for the interpretation of biological vibrational hyperspectral images / V. Olmos, L. Benítez, M. Marro, P. Loza-Alvarez, B. Piña, R. Tauler, A. de Juan // *TrAC - Trends Anal. Chem.* - 2017. - Vol. 94. - P. 130–140.
222. Ruckebusch C. Multivariate curve resolution: A review of advanced and tailored applications and challenges / C. Ruckebusch, L. Blanchet // *Anal. Chim. Acta.* - 2013. - Vol. 765. - P. 28–36.
223. Fehse M. Elucidating the origin of superior electrochemical cycling performance: New insights on sodiation-desodiation mechanism of SnSb from: Operando spectroscopy / M. Fehse, M.T. Sougrati, A. Darwiche, V. Gabaudan, C. La Fontaine, L. Monconduit, L. Stievano // *J. Mater. Chem. A.* - 2018. - Vol. 6. - № 18. - P. 8724–8734.
224. Fehse M. The electrochemical sodiation of FeSb<sub>2</sub>: new insights from operando <sup>57</sup>Fe synchrotron Mössbauer and X-ray absorption spectroscopy / M. Fehse, D. Bessas, A. Darwiche, A. Mahmoud, G. Rahamim, C. La Fontaine, R.P. Hermann, D. Zitoun, L. Monconduit, L. Stievano, M.T. Sougrati // *Batter. Supercaps.* - 2019. - Vol. 2. - P. 66–73.
225. Barner K. E. Nonlinear filtering using statistical signal models / K.E. Barner, T.C. Aysal, G.R. Arce // *Passive, Active, and Digital Filters.* - 2009. - 26-1-26–34 p.
226. Savitzky A. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares

- Procedures / A. Savitzky, M.J.E. Golay // *Anal. Chem.* - 1964. - Vol. 36. - № 8. - P. 1627–1639.
227. Eilers P. H. C. A perfect smoother / P.H.C. Eilers // *Anal. Chem.* - 2003. - Vol. 75. - № 14. - P. 3631–3636.
228. You S. D. Channel estimation with iterative discrete Fourier transform-based smoothing for orthogonal frequency-division multiplexing systems with non-uniformly spaced pilots in channels with long delay spread / S.D. You // *IET Commun.* - 2014. - Vol. 8. - № 17. - P. 2984–2992.
229. Deng G. Guided Wavelet Shrinkage for Edge-Aware Smoothing / G. Deng // *IEEE Trans. Image Process.* - 2017. - Vol. 26. - № 2. - P. 900–914.
230. Rav A. Velocity interferometer signal de-noising using modified Wiener filter / A. Rav, K.D. Joshi, K. Roy, T.C. Kaushik // *Meas. Sci. Technol.* - 2017. - Vol. 28. - № 5. - P. 055202.
231. Гребенюк А. В. Расчет из первых принципов оптимальной толщины поглотителя в мёссбауэровской спектроскопии / А.В. Гребенюк, С.М. Иркаев, В.В. Панчук, В.Г. Семенов // *Научное приборостроение.* - 2016. - Vol. 1. - P. 43–57.
232. Семенов В. Г. Оптимальная дискретизация скоростной шкалы при измерении мессбауэровских спектров / В.Г. Семенов, С.М. Иркаев, В.В. Панчук // *Научное приборостроение.* - 2013. - Vol. 23. - № 3. - P. 36–43.
233. Shannon C. E. Communication in the Presence of Noise / C.E. Shannon // *Proc. IRE.* - 1949. - Vol. 37. - № 1. - P. 10–21.
234. Kotel'nikov V. A. On the transmission capacity of "ether" and wire in electric communications / V.A. Kotel'nikov // *Uspekhi Fiz. Nauk.* - 2006. - Vol. 176. - № 7. - P. 762.
235. Lin T.-M. Comparison of Techniques for Folding and Unfolding Mössbauer Spectra for Data Analysis / T.-M. Lin, R.S. Preston // *Mössbauer Effect Methodology.* - Boston, MA: Springer US, - 1974. - P. 205–224.
236. Long G. J. The ideal Mössbauer effect absorber thickness / G.J. Long, T.E. Cranshaw, G. Longworth // *Mössbauer Eff. Ref. Data J.* - 1983. - Vol. 6. - P. 42–49.
237. Vandenberghe R. E. On the methodology of the analysis of Mössbauer spectra / R.E. Vandenberghe, E. De Grave, P.M.A. de Bakker // *Hyperfine Interact.* - 1994. - Vol. 83. - № 1. - P. 29–49.
238. Dibar Ure M. C. A Technique for the Removal of the "Blackness" Distortion Of Mössbauer Spectra / M.C. Dibar Ure, P.A. Flinn // *Mössbauer Effect Methodology.* - Boston, MA: Springer US, - 1971. - P. 245–262.

239. Cranshaw T. E. The deduction of the best values of the parameters from Mossbauer spectra / T.E. Cranshaw // J. Phys. E. - 1974. - Vol. 7. - № 2. - P. 122–124.
240. Chen Y. Mössbauer Effect in Lattice Dynamics / Y. Chen, D. Yang. - Wiley, - 2007.
241. Бутаева Е. В. Новый алгоритм количественного анализа в мёссбауэровской спектроскопии / Е.В. Бутаева, А.В. Гребенюк, С.М. Иркаев, В.В. Панчук, В.Г. Семенов // Научное приборостроени. - 2016. - Vol. 26. - № 2. - P. 54–59.
242. de Juan A. Data Fusion by Multivariate Curve Resolution / A. de Juan, R. Tauler. - 2019. - P. 205–233.
243. De Juan A. Assessment of new constraints applied to the alternating least squares method / A. De Juan, Y. Vander Heyden, R. Tauler, D.L. Massart // Anal. Chim. Acta. - 1997. - Vol. 346. - № 3. - P. 307–318.
244. De Juan A. Multivariate Curve Resolution (MCR). Solving the mixture analysis problem / A. De Juan, J. Jaumot, R. Tauler // Anal. Methods. - 2014. - Vol. 6. - № 14. - P. 4964–4976.
245. Maeder M. Evolving Factor Analysis for the Resolution of Overlapping Chromatographic Peaks / M. Maeder // Anal. Chem. - 1987. - Vol. 59. - № 3. - P. 527–530.
246. Windig W. Self-Modeling Mixture Analysis of Second-Derivative Near-Infrared Spectral Data Using the Simplisma Approach / W. Windig, D.A. Stephenson // Anal. Chem. - 1992. - Vol. 64. - № 22. - P. 2735–2742.
247. Vosough M. On rotational ambiguity in model-free analyses of multivariate data / M. Vosough, C. Mason, R. Tauler, M. Jalali-Heravi, M. Maeder // J. Chemom. - 2006. - Vol. 20. - № 6–7. - P. 302–310.
248. Tauler R. Selectivity, local rank, three-way data analysis and ambiguity in multivariate curve resolution / R. Tauler, A. Smilde, B. Kowalski // J. Chemom. - 1995. - Vol. 9. - № 1. - P. 31–58.
249. Haaland D. M. Hyperspectral confocal fluorescence imaging: Exploring alternative multivariate curve resolution approaches / D.M. Haaland, H.D.T. Jones, M.H. Van Benthem, M.B. Sinclair, D.K. Melgaard, C.L. Stork, M.C. Pedroso, P. Liu, A.R. Brasier, N.L. Andrews, D.S. Lidke // Appl. Spectrosc. - 2009. - Vol. 63. - № 3. - P. 271–279.
250. Debus B. Multivariate curve resolution - alternating least squares to cope with deviations from data bilinearity in ultrafast time-resolved spectroscopy / B. Debus, M. Sliwa, H. Miyasaka, J. Abe, C. Ruckebusch // Chemom. Intell. Lab. Syst. - 2013. - Vol. 128. - P. 101–110.
251. Debus B. On the potential and limitations of multivariate curve resolution in Mössbauer spectroscopic studies / B. Debus, V. Panchuk, B. Gusev, S. Savinov, V.



Popkov, A. Legin, V. Semenov, D. Kirsanov // Chemom. Intell. Lab. Syst. - 2020. - Vol. 198. - P. 103941.

252. Popkov V. I. Effect of spatial constraints on the phase evolution of  $\text{YFeO}_3$ -based nanopowders under heat treatment of glycine-nitrate combustion products / V.I. Popkov, O.V. Almjasheva, V.N. Nevedomskiy, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, V.V. Gusarov // Ceram. Int. - 2018. - Vol. 44. - № 17.

253. Noda I. Two-trace two-dimensional (2T2D) correlation spectroscopy – A method for extracting useful information from a pair of spectra / I. Noda // J. Mol. Struct. - 2018. - Vol. 1160. - P. 471–478.

254. Baumgärtner F. The modern purex process and its analytical requirements / F. Baumgärtner, D. Ertel // J. Radioanal. Chem. - 1980. - Vol. 58. - № 1–2. - P. 11–28.

255. Abedin K. M. Identification of multiple rare earths and associated elements in raw monazite sands by laser-induced breakdown spectroscopy / K.M. Abedin, A.F.M.Y. Haider, M.A. Rony, Z.H. Khan // Opt. Laser Technol. - 2011. - Vol. 43. - № 1. - P. 45–49.

256. Kirsanov D. A combination of dynamic measurement protocol and advanced data treatment to resolve the mixtures of chemically similar analytes with potentiometric multisensor system / D. Kirsanov, X. Cetó, M. Khaydukova, Y. Blinova, M. Del Valle, V. Babain, A. Legin // Talanta. - 2014. - Vol. 119. - P. 226–231.

257. Liang Y.-Z. Uniform design and its applications in chemistry and chemical engineering / Y.-Z. Liang, K.-T. Fang, Q.-S. Xu // Chemom. Intell. Lab. Syst. - 2001. - Vol. 58. - № 1. - P. 43–57.

258. Fang K.-T. Uniform design: Theory and application / K.-T. Fang, D.K.J. Lin, P. Winker, Y. Zhang // Technometrics. - 2000. - Vol. 42. - № 3. - P. 237–248.

259. Santiago J. Construction of space-filling designs using WSP algorithm for high dimensional spaces / J. Santiago, M. Claeys-Bruno, M. Sergent // Chemom. Intell. Lab. Syst. - 2012. - Vol. 113. - P. 26–31.

260. Beal A. Constructing space-filling designs using an adaptive WSP algorithm for spaces with constraints / A. Beal, M. Claeys-Bruno, M. Sergent // Chemom. Intell. Lab. Syst. - 2014. - Vol. 133. - P. 84–91.

261. Kennard R. W. W. Computer Aided Design of Experiments / R.W.W. Kennard, L.A.A. Stone // Technometrics. - 1969. - Vol. 11. - № 1. - P. 137–148.

262. Sobol I. M. Uniformly distributed sequences with an additional uniform property / I.M. Sobol // USSR Comput. Math. Math. Phys. - 1976. - Vol. 16. - № 5. - P. 236–242.

263. Kirsanov D. A sample-effective calibration design for multiple components / D. Kirsanov, V. Panchuk, M. Agafonova-Moroz, M. Khaydukova, A. Lumpov, V. Semenov, A. Legin // Analyst. - 2014. - Vol. 139. - № 17. - P. 4303–4309.

264. Nash K. L. Advanced separation techniques for nuclear fuel reprocessing and radioactive waste treatment / K.L. Nash, G.J. Lumetta // Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment. - 2011. - 1–492 p.
265. Khaydukova M. Multivariate Calibration Transfer between two Potentiometric Multisensor Systems / M. Khaydukova, V. Panchuk, D. Kirsanov, A. Legin // Electroanalysis. - 2017. - Vol. 29. - № 9.
266. Panchuk V. V. Determination of the oxidation state of iron by X-ray fluorescence spectroscopy using chemometric approaches / V.V. Panchuk, N.O. Rabdano, A.A. Goidenko, A.V. Grebenyuk, S.M. Irkaev, V.G. Semenov // J. Anal. Chem. - 2017. - Vol. 72. - № 6.
267. Pomerantsev A. L. Popular decision rules in SIMCA: Critical review / A.L. Pomerantsev, O.Y. Rodionova // J. Chemom. - 2020. - Vol. 34. - № 8.
268. Wold S. Cross-Validatory Estimation of the Number of Components in Factor and Principal Components Models / S. Wold // Technometrics. - 1978. - Vol. 20. - № 4. - P. 397–405.
269. Esbensen K. H. Principles of proper validation: Use and abuse of re-sampling for validation / K.H. Esbensen, P. Geladi // J. Chemom. - 2010. - Vol. 24. - № 3–4. - P. 168–187.
270. Debus B. Three-point multivariate calibration models by correlation constrained MCR-ALS: A feasibility study for quantitative analysis of complex mixtures / B. Debus, D.O. Kirsanov, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, A. Legin // Talanta. - 2017. - Vol. 163. - P. 39–47.
271. Douglas R. K. Rapid prediction of total petroleum hydrocarbons concentration in contaminated soil using vis-NIR spectroscopy and regression techniques / R.K. Douglas, S. Nawar, M.C. Alamar, A.M. Mouazen, F. Coulon // Sci. Total Environ. - 2018. - Vol. 616–617. - P. 147–155.
272. Lavine B. K. Multivariate classification of disease phenotypes of esophageal adenocarcinoma by pattern recognition analysis of MALDI-TOF mass spectra of serum N-linked glycans / B.K. Lavine, C.G. White, L. DeNoyer, Y. Mechref // Microchem. J. - 2017. - Vol. 132. - P. 83–88.