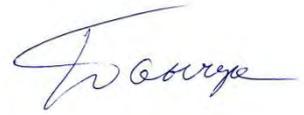


На правах рукописи



**Панчук Виталий Владимирович**

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

Специальность 1.3.2:  
Приборы и методы экспериментальной физики

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

**Санкт-Петербург –2021**

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Института химии  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» и в  
Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте  
аналитического приборостроения РАН

Научный консультант	<b>Кирсанов Дмитрий Олегович,</b> доктор химических наук, профессор, Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета
Официальные оппоненты	<b>Камзин Александр Сергеевич,</b> доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук <b>Серегин Павел Павлович,</b> доктор физико-математических наук, профессор, Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена <b>Монахова Юлия Борисовна,</b> доктор химических наук, профессор, Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Защита состоится «25» марта 2022 г. в 12:00 ч. на заседании диссертационного  
совета 24.1.029.01 на базе Института аналитического приборостроения РАН (ИАП  
РАН) по адресу: 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 31–33 лит. А.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ИАП РАН  
по тому же адресу и на сайте [http://iairas.ru/synopsises/panchuk\\_disser.pdf](http://iairas.ru/synopsises/panchuk_disser.pdf)  
Отзывы на диссертацию и автореферат направлять по адресу: 190103, Санкт-  
Петербург, Рижский пр., д.26, Институт аналитического приборостроения РАН, а/я  
207.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 года

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор физико-математических наук



Буляница А.Л.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы**

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, экспрессность, 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 спектроскопии 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 ананта 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 спектроскопии 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 19 статей (среди которых 12 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 подготовки материалов для опубликования.

### **Структура и объём работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, восьми глав, заключения и списка литературы.

Работа изложена на 242 страницах машинописного текста, содержит 55 рисунков и 27 таблиц. Библиографический список включает 272 источника.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** сформулированы цель и задачи исследования, обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** дается общая характеристика методов ядерной гамма-резонансной (Мессбауэровской) спектроскопии (МС) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), и их взаимосвязь при исследовании объектов, находящихся в конденсированном состоянии. Сформулированы основные подходы для улучшения аналитических характеристик и возможностей методов в РФА и мессбауэровской спектроскопии. Первый подход заключается в усовершенствовании спектрометров или модификации их отдельных узлов (например, применение эффекта полного внешнего отражения в РФА или резонансных детекторов в мессбауэровской спектроскопии). Другой способ улучшения аналитических характеристик метода заключается в изменении методики проведения эксперимента. Так, например, в РФА для повышения чувствительности прибегают к концентрированию аналита, а в мессбауэровской спектроскопии для той же цели применяется изотопное обогащение резонансного атома. К основным недостаткам этих двух подходов следует отнести существенное увеличение стоимости оборудования или трудоемкости анализа. Наиболее перспективный подход для расширения возможностей методов анализа и улучшения их метрологических характеристик заключается в применении современных методов обработки многомерных данных (хеометрических методов). Приведенный в первой главе обзор литературы показывает, что поиск новых подходов к улучшению аналитических характеристик мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии, а также расширению их возможностей за счет применения современных методов обработки данных является актуальной задачей современной аналитической химии и аналитического приборостроения. В конце главы, на основании обзора литературы, сформулированы конкретные задачи, решаемые в настоящей работе.

**Во второй главе** 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.

Первым шагом при любом инструментальном анализе является оптимизация условий проведения эксперимента. В мессбауэровской спектроскопии такая оптимизация позволяет существенно сократить время эксперимента без потери качества получаемой информации (без существенных искажений параметров

спектральных линий - положение, интенсивность, ширина). К параметрам, от которых напрямую зависит форма линии, следует отнести – геометрические условия проведения эксперимента (степень коллимации и расстояния между источником, образцом и детектором); толщина поглотителя и число точек в экспериментальном спектре. Так увеличение светосилы эксперимента за счет увеличения диаметров коллимационных устройств и уменьшения расстояния между источником и детектором приводит к уменьшению времени анализа, но вместе с тем и к искажению спектральных линий. Увеличение толщины поглотителя позволяет существенно улучшить соотношение сигнал/шум в спектре, однако при этом наблюдается уширение спектральных линий, а число экспериментальных точек напрямую влияет на время измерения спектра с заданным соотношением сигнал/шум (чем меньше точек, тем быстрее будет накоплен спектр, но и тем ниже будет разрешение спектральных линий). В главе детально рассмотрено влияние этих условий проведения эксперимента на форму спектральных линий, на основании чего предложены простые выражения и рекомендации для их оптимизации. Предложен алгоритм по оптимизации мессбауэровского эксперимента в геометрии на поглощение. На первом этапе выбирается критический угол расходимости пучка гамма-квантов, который зависит от радиусов коллиматоров и расстояние от источника до детектора, 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.

Во второй части главы предлагается алгоритм проведения количественного анализа с построением градуировочной зависимости на легкодоступных образцах сравнения, отличающихся по составу от анализируемых.

Предложенный алгоритм заключается в измерении амплитудных и мессбауэровских спектров серии стандартных образцов с различным содержанием резонансных атомов 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. Из нормированных мессбауэровских спектров определяются площади под спектральными линиями. Затем строится градуировочная зависимость в координатах  $S$  от произведения концентраций резонансных атомов, находящихся в стандартном образце, на их фактор Лэмба-Мессбауэра (фактор  $f$ ). На заключительной стадии анализа измеряются амплитудные и мессбауэровские спектры анализируемого образца при двух различных температурах. После нормировки мессбауэровских спектров с учетом фоновой составляющей производится разложение спектра на отдельные компоненты, соответствующие различным окружениям резонансных атомов, определение их площадей и факторов

*f*. По градуировочному графику определяется произведение содержания аналита в образце, находящегося в каждом отдельном состоянии, на его фактор *f*. Окончательное значение концентрации вычисляется делением этого произведения на фактор *f*.

Предложенный подход был апробирован при определении различных форм железа в стандартных и реальных (железосодержащие руды) образцах. В последнем случае для проверки правильности получаемых результатов в образцах титриметрическими методами были определены содержания различных форм железа (бихроматометрическим титрованием содержание железа (II) и перманганатометрическим - валовое содержание железа). Кроме того, эти же самые образцы были проанализированы предложенным ранее безэталонным способом (для примера в таблице 1 приведены результаты определения содержания железа в различных формах одного из образцов руды).

*Таблица 1. Результаты химического анализа и данные, полученные методом мессбауэровской спектроскопии (Ca – содержание аналита, %; Δ – относительное отклонение результатов, полученных мессбауэровской спектроскопией и стандартным методом: титриметрией)*

Состояние атомов Fe	Титриметрия  Ca % (n=4, p=0.95)	Без использования образцов сравнения (ранее предложенный способ)		Градуировочная зависимость (предлагаемый в этой работе способ)	
		Ca % (n=4, p=0.95)	Δ, %	Ca % (n=4, p=0.95)	Δ, %
Fe <sub>общ</sub>	24.0±0.1	21±1	10.6	23.6±0.4	1.8
Fe (II)	18.5±0.1	15.9±0.8	12.4	18.2±0.4	2.0

Статистическая обработка полученных результатов с помощью F-теста Фишера и t-теста Стьюдента показала, что предлагаемый в работе подход сравним по воспроизводимости с эталонным титриметрическим методом, а отклонение результатов между методами незначительно. В тоже время погрешность предложенного ранее способа существенно превышает погрешность референтного метода, а средние значения концентраций статистически значимо различаются. Следовательно, предлагаемый в работе способ, основанный на применении градуировочной зависимости, позволяет более точно и правильно определять содержание резонансных атомов в различных неэквивалентных окружениях по сравнению с ранее предложенным способом без использования стандартных образцов.

**Третья глава** посвящена изучению возможностей и ограничений применения многомерного разрешения кривых (Multivariate Curve Resolution, MCR) для обработки серии мессбауэровских спектров. В начале главы приводится краткое описание метода, способов оценки начальных приближений и инструментов, которые использовались для реализации метода в настоящей работе. Апробация

возможностей метода осуществлялось на трех сериях модельных и реальных спектров.

Первая серия - модельные спектры простого кинетического процесса окисления металлического железа до гематита с формированием промежуточного продукта – магнетита.

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 первом этапе были оценены начальные спектральные профили с использованием EFA (Evolving Factor Analysis) и SIMPLSIMA (SIMPLe-to-use Interactive Self-modeling Mixture Analysis) 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.1

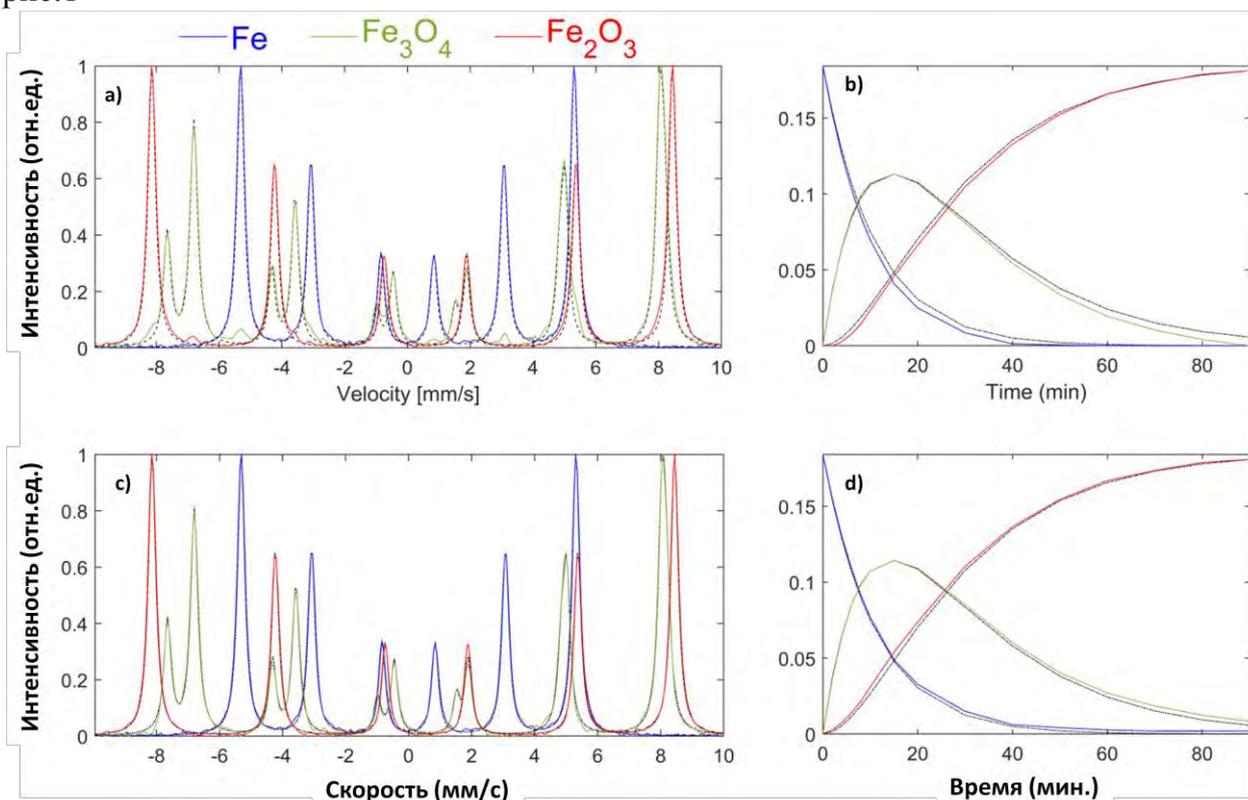


Рисунок 1. Сравнение между модельными и полученными с помощью MCR профилями с использованием первоначальных оценок методом EFA (a-b) и SIMPLSIMA (c-d). Черные пунктирные линии соответствуют модельным (заданным) профилям, цветные линии получены в результате оптимизации методом MCR.

На этом же рисунке для сравнения приведены моделируемые кривые. Из рисунка видно, что оба разложения находятся в хорошем согласии с модельными кривыми, однако в разрешенных спектральных данных присутствуют заметные

различия (рис. 1a). Так при использовании EFA присутствуют области с неразрешенными спектральными компонентами. Кинетических кривые, полученные MCR с начальными оценками EFA, так же не полностью соответствуют модельным (заданным) кинетическим кривым (рис. 1b) – наблюдается более быстрое снижение доли как Fe, так и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, в то время как содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> недооценивается в течение первых 60 минут гипотетической реакции. Тем не менее, коэффициенты корреляции между найденными с помощью MCR кинетическими профилями и заданными значениями концентраций отдельных компонентов в образцах принимали значения не менее 0.96, что свидетельствует о хорошем совпадении результатов.

Трехкомпонентная MCR модель, основанная на оценках SIMPLISMA (рис. 1c), 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. 1d) в целом лучше согласуются с модельными профилями (коэффициенты корреляции выше 0.98). Такое преимущество SIMPLISMA над EFA объясняется сложной структурой мессбауэровских данных. При значительном перекрытии 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.

Вторая серия, на которой апробировался MCR - набор реальных мессбауэровских спектров, полученных при исследовании процесса формирования ортоферрита иттрия во время глицин-нитратного синтеза (всего 9 спектров). Традиционная обработка этих спектров заключалась в их разложении на три мультиплета, соответствующих различным формам ортоферрита - аморфной гексагональной <h1> -YFeO<sub>3</sub> (дублет), нанокристаллическими гексагональной <h2> -YFeO<sub>3</sub> (дублет) и ромбической o-YFeO<sub>3</sub> (секстет). В зависимости от продолжительности последующей после синтеза термообработки содержание этих форм менялось. С помощью SVD было определено, что число компонент в смеси не менее четырех, что противоречит результатам традиционной обработки, в результате которой спектры были разложены на три мультиплета. Так как природа четвертого компонента изначально была не ясна, то на первом этапе осуществлялось MCR моделирование для трех компонент с ограничениями неотрицательности и унимодальности. Разрешенные спектральные и концентрационные профили приведены на рис.2. На первый взгляд, спектральные

профили соответствуют мультиплетам, полученным при традиционной обработке, как по форме, так и по положению линий. Тем не менее, вклады  $\langle h_2 \rangle$ - $\text{YFeO}_3$  и  $o\text{-YFeO}_3$  частично смешаны между собой, что проявляется в наличии лишних пиков для спектрального профиля  $\langle h_2 \rangle$ - $\text{YFeO}_3$ . На остатках (разности между исходными и восстановленными спектрами) при этих скоростях также наблюдаются отрицательные и положительные пики. 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. Спектральные и концентрационные профили для 4-х компонентного MCR разложения приведены на рис. 2b. Как и ожидалось, добавление нового компонента привело к улучшению качества модели. С другой стороны, никаких существенных улучшений в спектральных профилях  $\langle h_1 \rangle$ - $\text{YFeO}_3$ ,  $\langle h_2 \rangle$ - $\text{YFeO}_3$  и  $o\text{-YFeO}_3$  не наблюдалось по сравнению с трехкомпонентным моделированием (рис.2a).

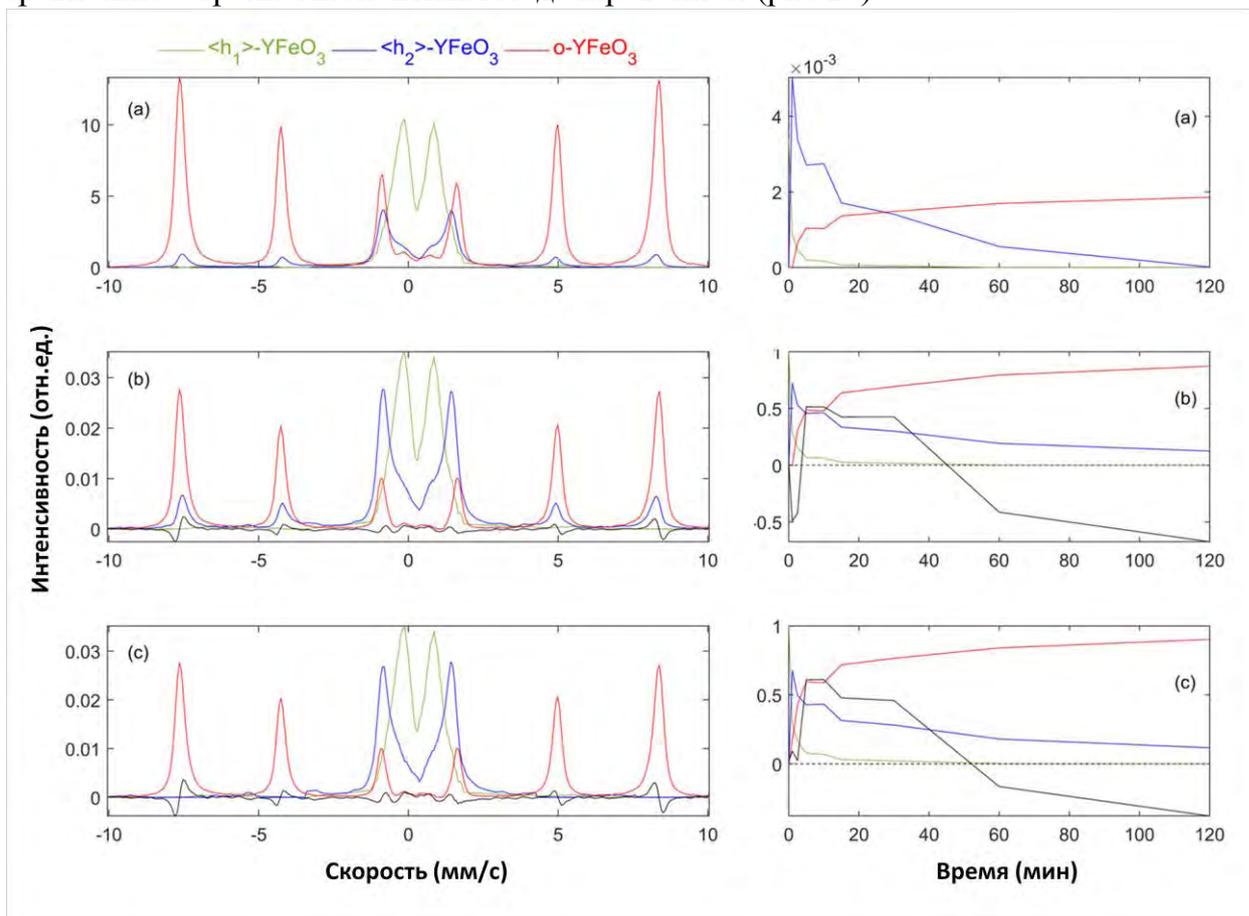
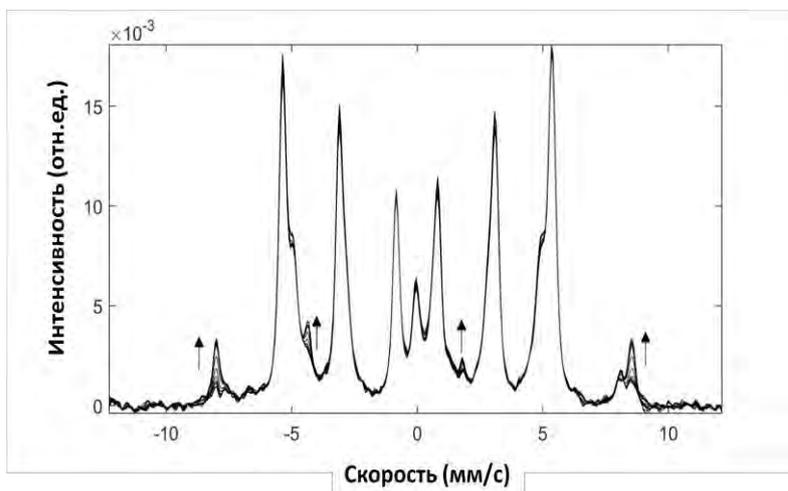


Рисунок 2 – Разрешенные спектры (слева) и кинетические профили (справа) для а) 3х компонентной MCR модели; б) 4х-компонентной модели с ограничением первых трех компонент в) 4х-компонентной модели с ограничением локального ранга для  $\langle h_2 \rangle$ - $\text{YFeO}_3$ . Черная линия соответствует четвертому компоненту без ограничений.

Для улучшения качества модели, основным критерием надежности которой в данном случае является отсутствие в спектральном профиле  $\langle h2 \rangle$ - $YFeO_3$  линий  $o$ - $YFeO_3$ , было добавлено ограничение локального ранга – обнуления точек спектрального профиля  $\langle h2 \rangle$ - $YFeO_3$  в областях, где проявляются минимумы и максимумы в четвертом компоненте. На рис.2с 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. 2а). Надежность полученного решения MCR определяется хорошим согласием между полученными разрешенными спектрами отдельных компонент и подспектрами, полученными в результате традиционной обработки. Анализ полученных концентрационных профилей (рис. 2с справа) позволяет предположить кинетическую систему первого порядка для трех кристаллических фаз ортоферрита иттрия, где фаза  $\langle h2 \rangle$ - $YFeO_3$  образуется из фазы  $\langle h1 \rangle$ - $YFeO_3$  и постепенно распадается с образованием стабильной орторомбической фазы  $o$ - $YFeO_3$ . Следует обратить внимание на различие в скоростях превращения процессов  $\langle h1 \rangle$ - $YFeO_3 \rightarrow \langle h2 \rangle$ - $YFeO_3$  и  $\langle h2 \rangle$ - $YFeO_3 \rightarrow o$ - $YFeO_3$ .

Третья серия спектров, на которой апробировался MCR, была получена при мессбауэровских исследованиях продуктов коррозии, образующихся на внутренней поверхности теплообменной трубы испарительной части прямоточного парогенератора энергетической установки. Всего было измерено 14 спектров образцов, отобранных с различных участков теплообменной трубы. Эти участки имели различную температуру во время эксплуатации парогенератора (от 240 до 360°C). Нормированные мессбауэровские спектры соскобов приведены на рис. 3.



*Рисунок 3. Мессбауэровские спектры различных участков трубы парогенератора ЭУ. Стрелками показано направление изменений спектральных линий.*

Основная трудность при обработке этих спектров заключается в том, что наиболее интенсивный сигнал в центральной части спектров соответствует не продуктам коррозии, а материалу трубы, который попал в анализируемые образцы во время пробоподготовки. Поэтому, представляющие интерес для исследования фазы продуктов коррозии имеют слабый вклад в спектры по сравнению с фоновым сигналом – материалом самой трубы (на рис. 3 направление изменения линий некоторых продуктов коррозии обозначены стрелками). Для оценки качества

разложения методом MCR один из спектров с наибольшим вкладом от продуктов коррозии был обработан разложением на отдельные мультиплеты (рис. 4а).

В качестве первоначальных оценок для MCR моделирования 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 рис. 4б. Несмотря на то, что показатели качества решения принимают удовлетворительные значения, 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.

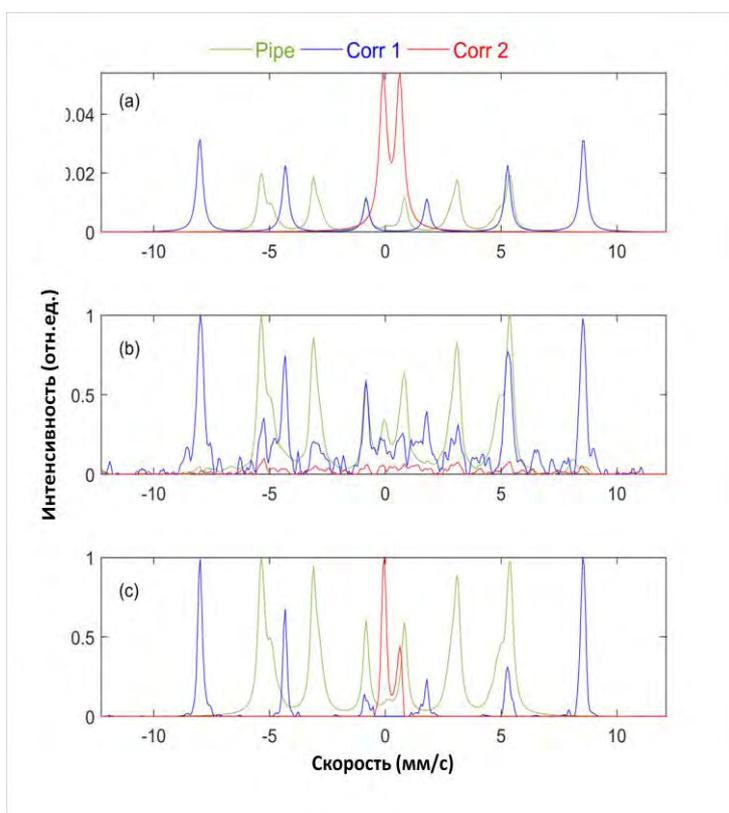


Рисунок 4. Спектральные профили отдельных компонент полученных а) традиционной обработкой мессбауэровских спектров 12 образца б) спектров, разрешенных трехкомпонентной моделью MCR, полученных после анализа матрицы данных  $D_{corr}$ , в) тех же спектров, разрешенных с помощью применения расширенной структуры данных с локальным ограничением ранга.

Разрешенный спектр второго продукта коррозии Corr2, по-видимому, не имеет физического смысла. Поскольку спектральный отклик каждого отдельного компонента смеси смешивается со спектром материала трубы, использование этого спектра в качестве ограничений или для начальной оценки спектрального профиля при MCR моделировании может существенно улучшить качество разложения. Такое ограничение было реализовано путем построения расширенной матрицы с вектором, содержащим спектр материала трубы, и дополнительной матрицы спектров смешанных продуктов коррозии. Это позволило существенно уменьшить вклад материала трубы в разрешенные спектральные профили продуктов коррозии. Тем не менее разрешение центрального дублета, связанного с продуктом Corr2, 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.

Для того чтобы добиться более полного соответствия отдельных спектров продуктов коррозии Corr1 и Corr2 с их мультиплетами, полученными традиционной обработкой, исходная матрица данных 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. 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.4а. Разрешенные спектры после MCR-разложения расширенной матрицы данных показаны на рис. 4с. По сравнению с результатами разложения матрицы, которая была расширена только за счет материала трубы (рис.4b), 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. Концентрационные профили, полученные в результате моделирования, позволили определить содержание продуктов коррозии по длине трубы парогенератора ЭУ. Содержание первого продукта коррозии ( $Fe_2O_3$ ) незначительно меняется до середины трубы, далее происходит его плавное увеличение 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.

**В четвертой главе** рассмотрена возможность повышения чувствительности энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (ЭД-РФА) за счет применения ПЛС-регрессии на примере количественного элементного анализа раствора смеси лантанидов низкой концентрации.

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. Концентрации лантанидов в смесях варьировали в диапазоне от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  моль / л. 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.

Для построения и проверки применяемых в работе моделей был предложен дизайн многокомпонентных смесей, основанный на равномерном распределении точек в пространстве произвольной размерности. Алгоритм дизайна  $N$  смесей с  $n$ -компонентами заключается в следующем.

Предлагаемый дизайн позволяет  $n * 6$  (где  $n$  - количество компонентов в градуировочной смеси) смесями 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. Эффективность дизайна была продемонстрирована на модельных и реальных спектрах трех- и четырехкомпонентных смесей. Предложенный алгоритм был использован для дизайна 6-компонентных градуировочных смесей лантанидов, исследуемых в данной работе (всего было приготовлено 40 смесей).

РФА-ЭД спектры L-серий лантанидов были измерены на рентгенофлуоресцентном спектрометре с энергетической дисперсией Shimadzu EDX-800HS с Rh анодом рентгеновской трубки. Кроме того, для тех же образцов были измерены РФА-ПВО спектры на TXRF-спектрометре Rigaku Nanohunter с Mo анодом рентгеновской трубки. В качестве внутреннего стандарта был использован раствор меди с концентрацией 1 ppm. РФА-ЭД спектры смесей характеризовались низким соотношением сигнал / шум спектральных линий, что связано с малыми содержаниями лантанидов. Кроме того, для большинства лантанидов их спектральные линии существенно перекрывались с линиями других лантанидов. РФА-ПВО спектры имели аналогичный вид РФА-ЭД спектрам, но с существенно более высоким соотношением сигнал/шум.

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, чтобы градуировочные и проверочные образцы равномерно покрывали весь концентрационный диапазон. Средняя погрешность моделей оценивалась с помощью среднеквадратичной ошибки прогнозирования, рассчитанной для проверочных образцов (СКОП).

Аналитическими сигналами для построения линейной регрессии служили площади под  $L\alpha$  линиями 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). ПЛС модели для всех лантанидов были построены с использованием трех скрытых переменных, которых было достаточно, чтобы достичь минимальное значение среднеквадратичной ошибки прогнозирования, которая использовалась для оценки точности получаемых моделей.

Среднеквадратичные ошибки прогнозирования для РФА-ЭД и РФА-ПВО с применением линейной регрессии и ПЛС приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения СКОП (моль/л) линейной и ПЛС регрессии используемых в ЭД-РФА и РФА-ПВО.

Вид РФА	Регрессия	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>
ЭД РФА	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 ЭД-РФА 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 ЭД-РФА 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 ЭД-РФА в сочетании с ПЛС-регрессией.

**В пятой главе** рассматривается способ конвертация экспериментальных данных между различными аналитическими инструментами, основанными на различных физических принципах. Задача переноса градуировок между различными приборами одного типа 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 одной и той же градуировочной зависимости на разных приборах, приводит к росту погрешностей в количественной оценке определяемых параметров (например, содержаний). 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. К настоящему времени предложен ряд методов переноса градуировки с одного прибора на другой, наиболее распространенными из которых являются метод прямой стандартизации (direct standardization, DS) и кусочной прямой стандартизации (piecewise direct standardization, PDS). 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. 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.

В настоящей работе возможность межинструментальной конвертации данных методами была проверена на двух модельных и одном реальном наборах данных. Модельные наборы представляли собой суперпозиции гауссианов с различной шириной и амплитудой. Первый набор моделировал два различных прибора (*I1* и *I2*) с различным числом точек в спектре, 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 (30 для построения градуировочных моделей, 10 для проверки). Вторым набором данных (*I3* и *I4*) имитировал более сложную ситуацию со значительными перекрытиями сигналов аналита от трех других компонент пробы. Концентрации отдельных компонентов (определяемых и мешающих) были рассчитаны с использованием дизайна, описанного в предыдущей главе. Для инструментов *I1* и *I3* были построены ПЛС-модели для прогнозирования концентраций с использованием спектров соответствующих наборов. В первом наборе данных спектры 10 образцов проверочного набора инструмента *I2* были преобразованы в формат *I1* процедурой DS 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. После процедуры конвертации наблюдалось хорошее восстановление формы и интенсивность сигнала первого инструмента. Преобразованные в формат *I1* спектры инструмента *I2* были использованы для определения концентраций аналита в тестовом наборе с использованием ПЛС модели, построенной для инструмента *I1*. В случае селективных сигналов аналита (инструменты *I1* и *I2*) разумная передача данных возможна уже с переносным набором, состоящим из трех образцов. Значение СКОП тестового набора *I2*, преобразованного в формат *I1* составило 0.049, что близко к СКОП ПЛС-модели инструмента *I1*. Увеличение размера переносного набора не приводит к значительному снижению СКОП, т.е. к снижению погрешности определения содержаний для преобразованных данных.

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.

Так же как и в случае более простого модельного набора сигналы в преобразованных спектрах хорошо согласуются с сигналами исходных спектров. При использовании переносного набора из трех образцов значение СКОП превысило СКОП, рассчитанный для проверочного набора, спектры которого были исходно смоделированы для инструмента **I3**, 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 **I4** по сравнению с инструментом **I3**.

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. Всего было приготовлено 29 смесей. Приготовленные смеси измерялись двумя спектроскопическими методами, основанными на разных принципах: рентгеновской флуоресцентной спектрометрией и молекулярной спектрометрией в видимой области. Оценка эффективности конвертации данных осуществлялась следующим образом. На первом этапе были построены ПЛС-модели для определения содержания меди, никеля и кобальта с использованием РФА-данных. Двадцать образцов были использованы для построения моделей, а девять для сравнения предсказательной способности моделей с использованием исходных РФА – спектров и конвертированных в формат РФА оптических спектров. На втором этапе оптические спектры были преобразованы в формат РФА спектров с использованием процедуры прямой стандартизации. Для конвертации данных было выбрано два переносных набора по три образца из градуировочного набора. Первый переносной набор включал в себя образцы, в которых определяемые элементы содержались в малых, средних и высоких концентрациях. Элементы в образцах второго переносного набора содержались в области средних концентраций. 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. Для 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 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.

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. 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 глобальная модель может быть применена к данным различных аналитических методов, доступных в различных лабораториях.

**В главе 7** продемонстрированы возможности хемометрической обработки РФА данных для определения степени окисления аналита. Рентгенофлуоресцентный анализ традиционно используется для проведения элементного анализа, однако при решении многих задач материаловедения или геологии помимо знания элементного состава вещества необходимо иметь информацию о степени окисления элементов, входящих в состав объекта исследования. В большинстве случаев степень окисления определяют либо с помощью дорогостоящих или труднодоступных инструментальных методов анализа или с помощью физико-химических методов, требующих сложную пробоподготовку образца, что может

приводить к изменению степени окисления во время анализа и появлению систематических погрешностей. С другой стороны, известно, что энергии (длины волн) определенных рентгенофлуоресцентных линий зависят от степени окисления аналита. Теоретическая и экспериментальная возможность применения сдвигов рентгенофлуоресцентных линий для определения степени окисления была продемонстрирована многими исследователями, однако широкое распространение в аналитической химии данный подход не нашел. Развитие метода сдерживалось неоднозначностью получаемых результатов и низким энергетическим разрешением рентгенофлуоресцентных спектрометров. 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. В настоящей работе возможности такого подхода были изучены 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:  $\alpha$ -Fe(0), FeCl<sub>2</sub>(2+), FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(2+), FeSO<sub>4</sub>(2+), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3+), Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(3+), FeF<sub>3</sub>(3+), Fe(CHO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(3+), NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(3+), K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>](2+), K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>](3+) и Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO](2+). РФА спектры были измерены на рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией Shimadzu XRF-1800 в диапазоне длин волн: 1.690 ÷ 1.788 нм с кристаллом-анализатором из кислого фталата талия (TAP).

На рис.5 приведен график счетов, полученный с помощью разложения методом МГК. В качестве исходных данных были использованы содержащие линии FeL<sub>α</sub> и FeL<sub>β</sub> области нормированных РФА спектров соединений железа. Видно, что соединения, в которых железо входит в различной степени окисления, группируются в отдельные кластеры (выделены овалами на рис.5), кроме цианидных комплексов, которые образуют отдельную группу.

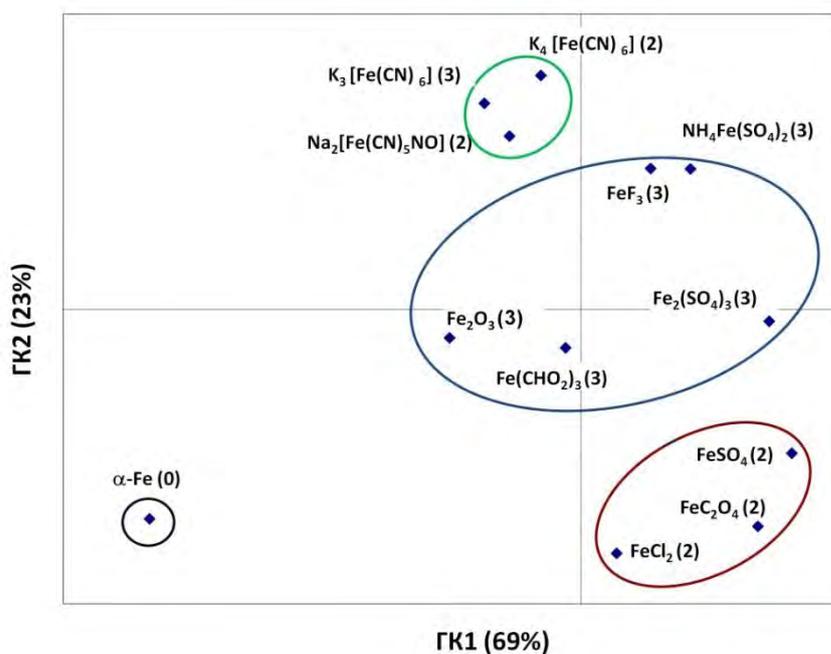


Рисунок 5. График МГК счетов соединений, содержащих железо в различных степенях окисления (в скобках указана степень окисления железа).

Для идентификации степени окисления железа в исследуемых образцах использовался метод мягкого моделирования аналогии классов (SIMCA), с помощью которого была правильно определена принадлежность к соответствующим классам всех анализируемых в работе соединений.

Если железо в одном соединении присутствует в различных степенях окисления, то возникает задача определения доли железа в той или иной степени окисления. Для решения этой задачи было предложено использовать ПЛС-регрессию. Для апробации этого метода были приготовлены модельные образцы, представляющие собой смеси соединений  $Fe_2O_3$  (степень окисления железа +3) и металлического  $\alpha-Fe$  (степень окисления железа 0) с различными содержаниями. РФА спектры модельных образцов использовались в качестве исходных данных для ПЛС-регрессии. Среднее квадратичное отклонение прогнозирования (СКОП) в моделях составило 2.2%, что подтверждает возможность использования ПЛС совместно с РФА данными для определения доли железа с различными степенями окисления в образцах. С помощью предложенного подхода были проанализированы реальные образцы - железосодержащие руды (далее образцы будут нумероваться как: 811, 814, 815, 817, 818, 819, 822).

Для оценки правильности получаемых результатов содержание железа в степенях окисления +2 и +3 было также 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 3 (ПЛС, построенная на реальных спектрах)

Статистическая обработка результатов анализа (F-тест Фишера и t-тест Стьюдента) показала, что результаты определения концентрации предложенным подходом, основанным на построении ПЛС модели с РФА спектром *L*-серии железа в качестве переменных, находятся в согласии с результатами определения содержаний традиционным методом БТ. 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. В результате моделирования всего было получено 99 модельных спектров, которые использовались для построения ПЛС моделей. 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. Данная ПЛС-модель была применена для определения содержания  $Fe^{+2}$  и  $Fe^{+3}$  в рудах (Таблица 3, ПЛС, построенная на модельных спектрах)

*Таблица 3. Результаты определения содержания  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в рудах методами бихроматометрического титрования (Б.Т.), РФА с применением ПЛС регрессии, построенной на реальных и модельных спектрах*

№ руды	содержание $Fe^{2+}$ (%)			Содержание $Fe^{3+}$ (%)		
	(Б.Т.) P=0.95; N=3	(ПЛС, построенная на реальных спектрах)	(ПЛС, построенная на модельных спектрах)	(Б.Т.) P=0.95; N=3	(ПЛС, построенная на реальных спектрах)	(ПЛС, построенная на модельных спектрах)
811	38.2±1.0	39.5±2.5	32±10	61.8±1.0	60.5±2.5	70±10
814	33.3±0.9	32.9±2.5	31±10	66.7±0.9	67.1±2.5	70±10
815	53.0±1.3	53.0±2.5	53±10	46.96±1.3	47.0±2.5	47±10
817	49.6±1.0	49.1±2.5	42±10	50.41±1.0	50.9±2.5	57±10
818	47.5±1.0	48.8±2.5	33±10	52.47±1.0	51.2±2.5	68±10
819	66.9±1.9	63.6±2.5	52±10	33.13±1.9	36.4±2.5	45±10
822	78.5±2.2	80.2±2.5	73±10	21.53±2.2	20.8±2.5	27±10

В большей части образцов содержание железа, найденное с использованием предложенного подхода, находится в согласии с результатами анализа традиционным подходом (бихроматометрическом титровании). Тем не менее, в образцах 818 и 819 содержание железа с помощью ПЛС на модельных спектрах определено с большой систематической погрешностью (выявлено статистически значимое расхождение по t-тесту Стьюдента). Эта погрешность 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, спектры которых использовались при построении ПЛС-моделей.

Таким образом, предложенный подход, основанный на построении ПЛС-регрессии на основе модельных спектров различных смесей, отличных по составу от анализируемых образцов, может быть рекомендован для оценочного или полуколичественного анализа, в то время как подход, основанный на использовании адекватных образцов сравнения, позволяет количественно определять содержание железа, находящегося в различных степенях окисления.

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

**Глава 7** посвящена изучению возможностей применения многомерного разрешения кривых 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, как правило, должно быть достаточно велико для построения надежной модели. Однако при решении практических задач не всегда существует возможность получения необходимого числа градуировочных и проверочных образцов. В таких случаях необходим поиск и разработка новых способов построения многомерных моделей для определения искомым параметров при ограниченном числе градуировочных образцов. Несмотря на то, что традиционно многомерное разрешение кривых не используется для построения регрессионных моделей, связывающих исходные данные с целевыми параметрами, оптимизация MCR модели с корреляционными ограничениями (СС-MCR) может позволить определить значения целевых параметров в новых образцах. В этом случае расчет неизвестных содержаний в неизвестных образцах осуществляется путем MCR разложения, при котором в процессе оптимизации фиксируются значения содержаний в градуировочных образцах. Предлагаемый подход – использование СС-MCR для определения содержания аналита 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 аналитов сравнивались с результатами, полученными методом ПЛС-регрессии на тех же наборах данных. 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 (D1) симулирует ситуацию, когда спектр аналита перекрывается со спектрами двух других компонент. Второй набор данных (D2) соответствует более сложной модели, в которой спектр одного аналита существенно перекрывается со спектрами трех мешающих компонент.

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. Полученные трех-точечные 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  $R^2$ ). 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. Для простой многокомпонентной

смеси D1 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. 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. Полученные результаты 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.

На следующем этапе 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 (этот набор данных рассмотрен в главе 4). Наиболее сильное наложение линий в этих спектрах наблюдается для неодима и самария, эти элементы были выбраны для апробации предлагаемого подхода. 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 главе 4. 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.

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. МСР 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.

СС-MCR трех-точечные градуировочные модели характеризуются хорошими показателями качества. 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). 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 трехточечной СС-MCR градуировочной модели спектральные профили отдельных лантанидов хорошо совпадают с теоретическими профилями РФА спектров как для анализируемых лантанидов, так и для мешающих компонентов. Это дополнительно подтверждает корректность применения СС-MCR моделей для определения содержаний исследуемых лантанидов.

**В главе 8** предложен 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, масс-спектроскопии, рентгено-флуоресцентной спектроскопии 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.

Предлагаемый способ фильтрации данных основан на ПЛС-регрессии. Традиционно этот метод применяется для определения целевых аналитов с использованием набора переменных (сигналов). Метод основан на совместном разложении двух наборов данных – переменных обучающего набора и их целевых параметров, в новое пространство скрытых переменных ( $LV$ ). Во время такого разложения определяется вектор регрессионных коэффициентов ( $\mathbf{B}$ ), который преобразует независимые аналитические сигналы в целевые параметры как градуировочных, так и анализируемых образцов. Вектор  $\mathbf{B}$  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  $\mathbf{B}$ , можно отделить спектральный шум от сигнала. Для реализации процедуры

фильтрации на основе ПЛС исходный спектр помещается в вектор  $\mathbf{Y}$ , матрица  $\mathbf{X}$  представляет собой декомпозиционный базис, состоящий из одиночных модельных линий (каждая строка матрицы содержит единичную спектральную линию, положение которой линейно меняется с номером строки), а вектор  $\mathbf{V}_{LV}$  вычисляется с помощью алгоритма ПЛС-регрессии. Сглаженный спектр воспроизводится путем произведения  $\mathbf{X}$  на  $\mathbf{V}_{LV}$ . Вектор  $\mathbf{V}_{LV}$  и, следовательно, сглаженный спектр зависят от числа скрытых переменных  $LV$ , формы и параметров одиночных модельных линий, используемых в  $\mathbf{X}$ . 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  $LV$ .

На примере мессбауэровских спектров было изучено влияние параметров фильтра (количество  $LV$ , вид и ширина модельной линии) на качество сглаживания экспериментального спектра. Для апробации предлагаемого подхода фильтрации шумов были измерены мессбауэровские спектры следующих образцов: фольга-Fe толщиной 6 мкм; магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и железосодержащая руда с разным соотношением сигнал/шум (3, 8, 14, 27, > 30 по наименее интенсивной линии). Спектры были сглажены предлагаемой процедурой фильтрации с различным числом  $LV$ , видом и шириной модельной линии.

Для всех спектров при числе  $LV = 1$  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. Зануление регрессионных коэффициентов  $\mathbf{V}$ , полученных из ПЛС-моделирования, с величинами, меньшими уровня шума, 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.

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 главу 4). Возможности ПЛС-фильтрации шумов для увеличения точности количественного анализа были продемонстрированы на определении содержания церия по линии  $L\alpha$ , которая была свободна от интерференционных помех. Кроме того РФА спектры были сглажены широко применяемыми в настоящее время методами фильтрации: Фильтр Савицкого-Голлея (SG), Фурье-фильтр (FFT) и

метод штрафованных наименьших квадратов (PenLS). Визуально худшие результаты сглаживания показал фильтр Савицкого-Голлея. Кроме того, на разностном спектре этого фильтра отчетливо видна структура данных (увеличение разностного сигнала в области спектральных линий). Это свидетельствует о существенном искажении спектральных линий.

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  $La$  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 от  $10^{-6}$  до  $1,7 \times 10^{-4}$  моль/л) были построены отдельные регрессионные модели. 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 4.

Таблица 4. 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	PLS
<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 наблюдалось 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 Се в этом случае находятся вблизи предела обнаружения метода.

## **В заключении обобщены основные результаты работы и выводы**

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Продемонстрирована возможность идентификации степени окисления железа и определения его доли путем хемометрической обработки РФА-спектров исследуемых образцов.
6. 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.
7. 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.

## **СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **Список статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК**

1. 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>

2. **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.
3. 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.
4. **Panchuk V.** Signal Smoothing with PLS Regression / Panchuk V., Semenov V., Legin A., Kirsanov D. // *Analytical Chemistry*. - 2018. - V. 90(9). - P. 5959-5964.
5. 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.
6. **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.
7. **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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. **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.
12. 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.
13. 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.

14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. Беляев А.А. Методологические проблемы количественного анализа в мёссбауэровской 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.

#### **Список публикаций в других изданиях**

**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.

*Автор выражает искреннюю благодарность д.ф-м.н. профессору Семенову В.Г., д.х.н. профессору Кирсанову Д.О., д.х.н. профессору Москвину Л.Н., д.т.н. профессору Курочкину В.Е. и многим другим за помощь в выполнении работы, ценные советы и плодотворные обсуждения результатов работы.*