

Этапы развития дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в приложении к анализу твердых геологических образцов

***И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова**

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
Российская Федерация, 664033, Иркутск, Фаворского, 1А*

**Адрес для переписки: Васильева Ирина Евгеньевна, E-mail: vasira@igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 20 сентября 2021 г., после доработки – 30 сентября 2021 г.

Эволюция метода дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии (**АЭС**) неразрывно связана с фундаментальными научными открытиями, сделанными в 19-20 вв., и отражает смену научных парадигм в конкретной области естествознания – аналитической химии. Развитие метода АЭС происходило на основе теоретического осмысления и обобщения данных одновременно с совершенствованием спектрального оборудования и методических приемов определения элементного и вещественного состава твердых геологических образцов в целях повышения точности результатов анализа: от качественных к полуколичественным и количественным. Современные компьютеризированное оборудование для прямых методик АЭС с дуговым разрядом обеспечивает минимальные погрешности измерения спектральной интенсивности за счет высокой стабильности источников возбуждения спектров атомов и молекул, применения светосильных полихроматоров и экспрессной цифровой записи огромного количества спектральных данных многоканальными детекторами излучения. Однако в коммерческом программном обеспечении спектрометров запрограммированы только способы ручной обработки спектров, предложенные в 30-х годах прошлого века, ограничивая возможности повышения качества анализа. Настало время использовать разработанную концепцию компьютерной обработки больших массивов спектральных данных, которая базируется на информационных моделях химического анализа и методе обратного распространения ошибки для выбора их наилучших вариантов. В статье показано, что использование информационных моделей компьютерной интерпретации спектров, полученных прямыми многоэлементными методиками дуговой АЭС анализа геологических образцов по способу вдувания-просыпки, обеспечивает получение количественных результатов анализа III категории точности за счет более полного учета спектральных помех и матричных влияний по сравнению с традиционными приемами обработки.

Ключевые слова: метод прямой дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии, твердые геологические образцы, улучшение качества аналитических результатов

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 4, pp. 280-295

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.007

Stages of arc atomic emission spectrometry development as applied to the solid geological samples' analysis

***Irina E. Vasil'eva, Elena V. Shabanova**

*Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS,
1A, Favorsky st., Irkutsk 664033, Russian Federation*

**Corresponding author: Irina E. Vasil'eva, E-mail: vasira@igc.irk.ru*

Submitted 20 September 2021, received in revised form – 30 September 2021

The atomic emission spectrometry (**AES**) with arc discharge method evolution is inextricably linked with the fundamental scientific discoveries made in the 19th and 20th centuries, and it also reflects the change of scientific paradigms in a specific field of natural science – analytical chemistry. Theoretical comprehension and generalization of experimental data, along with the improving spectral equipment and methodological

techniques for determining the elemental and material composition of solid geological samples, increased the accuracy of the analysis results i.e. the results were translated from qualitative to semi-quantitative and quantitative. Modern computerized equipment for direct AES with arc discharge provides minimal errors in measuring the spectral intensity due to the high stability of the excitation source of the spectra of atoms and molecules, the use of high-power polychromators and express digital recording of spectra by multi-channel detectors. However, in the commercial software of spectrometers, only the methods of manual spectra processing proposed in the 30s of the last century are programmed. That limits the possibilities of improving the analysis quality. The time has come to use the developed concept of computer processing of big spectral data, which is based on the information models of chemical analysis and the back propagation of error, in order to select the best models. Current article shows that the information models of computer spectra interpretation obtained from direct arc AES multi-element techniques of geological samples' analysis using the injection-spillage method provide better quantitative results (category III of accuracy) due to a more complete account of spectral and matrix influences compared to the routine processing techniques.

Key words: method of direct arc atomic emission spectrometry, solid geological samples, improving the quality of analytical results

ВВЕДЕНИЕ

Твердые геологические образцы являются объектами исследования в геологии, минералогии, геохимии и экологии. Это минералы, горные породы и руды, рыхлые и донные отложения, почвы, биота растительного (наземные и водные растения) и животного (ткани живых организмов) происхождения. Начальным этапом их изучения является определение элементного состава разными методами химического анализа (геоанализа), так как современное представление об окружающем материальном мире предполагает установление перечня химических элементов и соединений (идентификация – качественный анализ), а также их соотношения (количественный анализ) в этих объектах. Обоснованием такой постановки вопроса явилась сложившаяся к началу 20-го века система научных знаний, важнейшими предпосылками которой в области аналитической химии явились следующие события:

- Создание метода спектрального анализа (современное название «атомно-эмиссионная спектрометрия») – физического метода химического анализа сложных смесей без их предварительного разделения на компоненты (G.R. Kirchhoff, R.W. Bunsen, 1854-59 гг.);
- Открытие Периодического закона (Д.И. Менделеев, 1869 г.) и большого числа химических элементов, определение их физических и химических свойств;
- Введение понятия о всеобщем повсеместном рассеянии химических элементов во всех геологических объектах (F.W. Clarke, В.И. Вернадский, V.M. Goldschmidt, 1889-1904 гг.);
- Создание теории строения атома (N.H.D. Bohr, 1910-14 гг.);
- Применение в аналитической химии математической статистики (H. Kayser, R.A. Fisher, B.B. Налимов, K. Doerfel, 1935-1960 гг.) и теории информации (H. Kaiser, B.B. Налимов, Я.Д. Райхбаум, K. Danzer, S. Wold, A.И. Орлов, 1960-2000 гг.).

Специфические трудности анализа геологических проб, так называемого геоанализа (одного из разде-

лов аналитической химии), связаны с широчайшим разнообразием химического и минерального состава исследуемых природных образцов, необходимостью определения элементов в диапазонах от кларковых до рудных содержаний, желательного одновременно, при условии экспрессного получения достоверного и экономически приемлемого по стоимости результата. В настоящее время, кроме перечисленных природных сред, к объектам геоанализа также отнесены измененные под влиянием техногенеза почвы, отходы переработки руд, шламы, шлаки, осадки, донные илы и т.д., быстрое накопление которых значительно меняет природный ландшафт и условия жизни общества.

С момента создания и до настоящего времени атомно-эмиссионная спектрометрия (**АЭС**) является одним из аналитических методов, наиболее широко используемых для качественного и количественного химического анализа природных образцов в любом агрегатном состоянии (твердые вещества, жидкость, газ). Для этого в АЭС используют разные источники возбуждения спектров (**ИВС**) атомов и молекул: пламя, дуговой, искровой и тлеющий разряды, индуктивно связанную плазму, лазер и различные их комбинации. Безусловные преимущества АЭС с дуговым разрядом (**АЭС-ДР**) заключаются в возможности прямого одновременного определения макро- и микроэлементного состава порошковых геологических проб (без изменения агрегатного состояния) и достижения при этом пределов обнаружения большинства типоморфных элементов на уровне и ниже кларковых содержаний. Кроме этого, появляется возможность, в ряде случаев, получать данные о валовом содержании и формах присутствия элементов в пробе. Оборудование универсального метода АЭС-ДР достаточно простое и недорогое в обслуживании. Точность результата (качественный, полуколичественный или количественный) зависит, в основном, от требований заказчика и возможностей используемой методики (обязательного набора применяемых аналитических процедур). Высокая геохимическая информативность и экономически выгодное соотношение «цена анализа – объем информации» позволяет использовать АЭС-ДР в

таких сферах природопользования как геохимические методы поисков полезных ископаемых, технологии обогащения рудного и нерудного сырья, геоэкомониторинг состояния окружающей среды, когда за короткий срок необходимо проанализировать сотни и тысячи проб на широкий круг элементов и компонентов.

Эволюция метода АЭС с дуговым разрядом от качественных к количественным результатам показана в контексте перечисленных научных открытий и созданных на их основе парадигм на примерах развития теории и применения прямого метода определения элементного и вещественного состава твердых геологических образцов.

МЕТОД АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДУГОВЫМ РАЗРЯДОМ: ТЕХНИКА И ПРАКТИКА ВЧЕРА И СЕГОДНЯ

Метод дуговой АЭС заключается в том, что порошок геологической пробы непрерывно (способ вдувания-просыпки) или импульсно (способ испарения из канала электрода) вводится в дуговой разряд переменного или постоянного тока, где происходят плавление и испарение частиц вещества, поглощение и испускание энергии плазмы атомами и молекулами исследуемой пробы, газовой среды и электродов. Излучение возбужденных атомов и молекул поступает в спектральный прибор, который включает фокусирующую, диспергирующую и регистрирующую системы. Регистрация излучения от ультрафиолетовой (УФ-) до инфракрасной (ИК-) спектральной области осуществляется фотографическим (фотопластинка, фотоплёнка) или фотоэлектрическим способом (фотоумножители, линейки и матрицы фотодиодов). Итогом интерпретации (расшифровки) спектра, зарегистрированного на фотопластинке, или после обработки спектра, оцифрованного фотоэлектрическим детектором, вручную или с помощью компьютерной программы является составление протокола анализа, т.е. список элементов, входящих в состав пробы, и их содержания с указанием точности результатов измерений.

С конца 19-го до начала 20 вв. метод АЭС рассматривали как пригодный только для качественного анализа. Более 20 химических элементов были открыты и идентифицированы методом АЭС, так как спектр является такой же фундаментальной характеристикой элемента как атомный вес или номер элемента в Периодическом законе Д.И. Менделеева. В первое десятилетие 20 в. метод как качественный или полуколичественный был внедрен на металлургических заводах Англии для сортировки сплавов. Н. Kayser (1910 г.) сомневался в возможности получения методом АЭС количественных результатов. В этот же период был накоплен огромный фактический материал по длинам волн

химических элементов (в том числе таблицы их «последних» линий) и длин волн кантов наиболее часто встречающихся двухатомных молекул (Н. Kayser, 1926; W.J. Crook, 1935; A. Hilger, 1937; G.R. Harrison, 1938; С.Л. Мандельштам и С.М. Райский, 1938; R.W.B. Pearse и A.G. Gaydon, 1941). Работы W. Gerlach, M. Slavin, Б.А. Ломакина и G. Scheibe (1926-1933 гг.) создали теоретическую основу для количественного атомно-эмиссионного анализа (так называемые, способ «внутреннего стандарта» и способ «трех эталонов»).

С 1926 года в СССР Н.И. Сафронов и А.П. Соловов начали успешно применять прямой метод АЭС-ДР при геохимических работах по поиску месторождений олова, вольфрама и золота [1, 2], а в 1929 г. под руководством А.К. Русанова была организована первая спектрально-аналитическая лаборатория во Всесоюзном институте минерального сырья (ВИМС, Москва). А.К. Русанов развил представления о последовательности поступления элементов различной летучести в плазму дугового разряда («ряды летучести элементов») [3]. Методики количественного прямого дугового атомно-эмиссионного анализа с дугой постоянного и переменного тока (прямой АЭА-ДР) применяли в лабораториях «ГИНЗОЛОТО» в Москве для оценки валовых и минеральных форм золота (В.В. Недлер) и Иркутске для количественного определения вольфрама в горных породах, рудах и шлихах (Я.Д. Райхбаум). Опыт анализа горных пород, почв, минералов и руд в спектральных лабораториях геологических организаций мира за 50-летний период был обобщен в монографии С.В. Лонциха, В.В. Недлера, Я.Д. Райхбаума и В.В. Хохлова [4].

Развитие метода АЭС на основе теоретического осмысления и обобщения накопленных данных происходило одновременно в направлениях совершенствования спектральных приборов и технических устройств [5], а также приемов их использования при разработке количественных методик анализа [3, 6, 7]. Были разработаны новые высокостабильные дуговые ИВС, устройства для введения порошков в плазму дуги и светосильные спектральные приборы с обратной дисперсией 0.2-0.6 нм/мм, в которых разрешающая способность увеличивалась применением разных типов дифракционных решеток и их сочетанием с призмами. Различные типы мелкозернистых (5 мкм) позитивных фотоэмульсий позволили проводить фотографическую регистрацию не только в видимой, но также в УФ и ИК областях спектра. Измерение почернений в спектрах выполняли визуально или с помощью микрофотометров. Для пересчета почернений в интенсивность, построения градуировок и вычисления результатов анализа применяли вспомогательные устройства. Квантометры с большим числом фотоэлектрических умножителей (ФЭУ) обеспечили прямую фотоэлектрическую регистрацию излучения в широком спектральном диапазоне. С появлением

электронных вычислительных машин, а затем персональных компьютеров управление спектральным оборудованием, процессами измерения, сбора, хранения и обработки спектральных данных были компьютеризированы. Для оцифровки спектров с фотопластинок были разработаны автоматические сканирующие микрофотометры с задаваемым шагом измерений 1-10 мкм. За счет прецизионного вращения дифракционной решетки в сканирующих спектрометрах для цифровой записи спектра использовали один ФЭУ. Бурная компьютеризация аналитической химии на финише 20 века для метода АЭС характеризуется массовым переходом с фотографической на прямую многоканальную фотоэлектрическую регистрацию спектров [7, 8].

Расширение аналитических возможностей спектрального оборудования сопровождалось совершенствованием методического и метрологического обеспечения метода АЭС-ДР, основой которого стали применение математической статистики для оценки точности результатов анализа, разработка систем оперативного управления их качеством, создание стандартных образцов (СО) состава для градуировки методик, контроля качества результатов анализа геологических образцов, аттестации новых и верификации существующих аналитических методик [9-11].

Несмотря на происходившие изменения, в начале 21 века лидером в прямом многоэлементном анализе твердых геологических образцов, как и ранее, оставалась АЭС-ДР с фотографической регистрацией и визуальной расшифровкой спектров и интервальной оценкой содержания элементов [4], которая соответствовала полуколичественному результату анализа или V категории точности в соответствии с Классификацией Министерства природных ресурсов и экологии РФ (ОСТ 41-08-212) [11]. Допустимая точность результатов нередко превышала 30-100 % отн., но экспрессность получения информации о макро- и микроэлементном составе геологических проб была вне конкуренции. До настоящего времени высокую конкурентоспособность дугового разряда по сравнению с другими ИВС обеспечивают простота и небольшая стоимость обслуживания оборудования; возможность одновременного определения более 50 элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева с пределами обнаружения 10^{-6} – 10^{-3} % мас. в пробах как проводящих, так и непроводящих материалов; пробоподготовка, включающая только измельчение твердых проб. Бесспорным преимуществом дугового разряда является отсутствие необходимости перевода твердых образцов в раствор. Например, как для методов препаративной химии или АЭС с индуктивно связанной плазмой, что, в ряде случаев, связано не только с дополнительными затратами времени, но и со значительными проблемами разложения труднорастворимых природных соединений, которые сопровождаются потерями летучих химических

соединений или заражением элементами из реактивов и химической посуды. Низкотемпературная плазма дуги, горящей на воздухе, не позволяет одновременно определять низкие содержания серы, а также галогены и инертные газы. Использование небольшой аналитической навески пробы (5-200 мг) не всегда обеспечивает анализ представительной массы исследуемого образца. При анализе геологических проб по способу вдувания-просыпки жесткие требования предъявляются к одинаковой крупности (менее 75 мкм) порошков проб и градуировочных образцов. Несмотря на перечисленные ограничения, переводение всех геолого-геохимических и минералогических исследований на базу более точных методов анализа экономически не выгодно, так как при сохранении требований к информативности каждую пробу необходимо анализировать неоднократно разными методами (методиками).

Современное спектральное оборудование для АЭС-ДР способно обеспечить минимальные погрешности измерения спектральной интенсивности и высокую точность результатов прямого анализа геологических проб за счет стабильности дуговых источников возбуждения спектров атомов; применения светосильных полихроматоров и экспрессной цифровой записи огромного числа спектральных данных многоканальными детекторами излучения на основе твердотельных линеек и матриц. Программное обеспечение (ПО) таких спектрометров управляет и синхронизирует работу ИВС, диспергирующей и детектирующей систем при получении, регистрации и обработке спектральной информации. Однако ПО дуговых спектрометров по-прежнему базируется на способах обработки спектров [12], предложенных в первой трети прошлого века М. Slavin [13], Б.А. Ломакиным [14] и G. Scheibe [15].

В коммерческом ПО современных спектрометров преимущества прямого измерения спектральной интенсивности при фотоэлектрической оцифровке, автоматизации процедур сбора, хранения и обработки больших объемов спектральных данных ограничены приемами ручной обработки аналогичными, как при фотографической регистрации спектров, такими как: поиск и вычисление интенсивности любой спектральной линии при различных способах учета фона и меняющемся числе используемых для интегрирования диодов; построение градуировочных зависимостей (ГЗ) 1-й и 2-й степени с использованием метода наименьших квадратов (МНК-1 и МНК-2, соответственно) в нормальных и билогарифмических координатах по набору экспериментальных значений интенсивности каждой спектральной линии аналита в спектрах градуировочных образцов с известным (аттестованным) содержанием определяемого элемента; построение градуировок по способам «стандарта фона» $(I_{\text{линии}} - I_{\text{фона}})$ и «элемента-внутреннего стандарта» $(I_{\text{линии аналита}} - I_{\text{фона}}) / (I_{\text{линии сравнения}} - I_{\text{фона сравнения}})$; учет контрольного опыта (холостой пробы); учет

степени разбавления (концентрирования). ПО спектрометров также включает расчет статистических оценок вычисленных значений интенсивности любой спектральной линии, погрешностей построения градуировок и результатов анализа.

На рис. 1 представлены градуировки, построенные для легколетучих микроэлементов (Ag, Pb и Zn) и породообразующих элементов (Fe, Ca) по стандартным образцам состава горных пород, осадков почв и руд разнообразного состава. Спектры получены по способу вдувания-просыпки на спек-

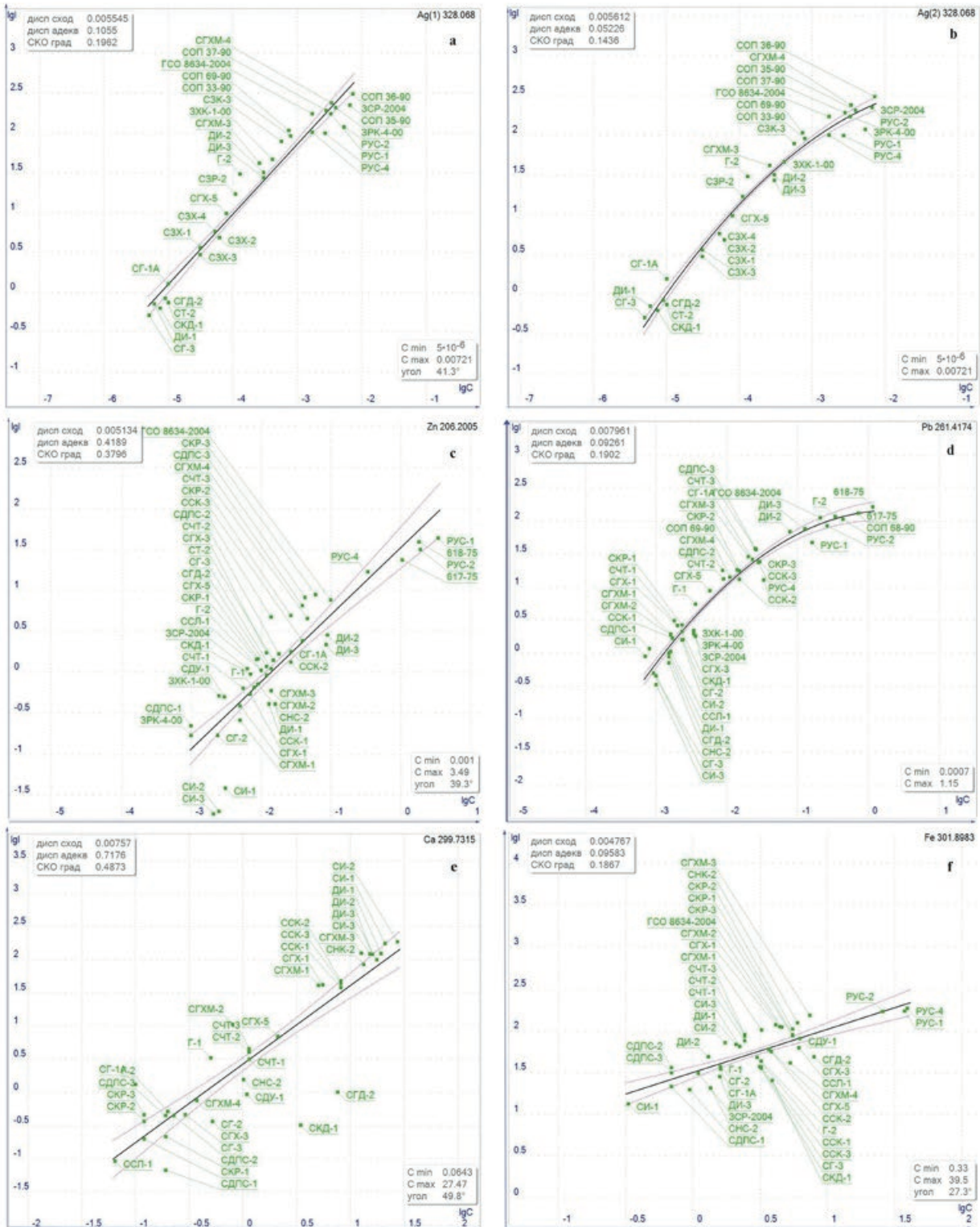


Рис. 1. Градуировочные зависимости, использующие линии аналитов (нм): *a, b* – Ag 328.068, *c* – Zn 206.20, *d* – Pb 216.41, *e* – Ca 299.731, *f* – Fe 301.898.

Fig. 1. Calibration curves using analytical lines (nm): *a, b* – Ag 328.068, *c* – Zn 206.20, *d* – Pb 216.41, *e* – Ca 299.731, *f* – Fe 301.898.

тральном комплексе (ПОТОК + ДФС-458 + МАЭС) и обработаны в ПО «Атом». Для линии Ag 320.80 нм градуировки 1-й и 2-й степени (МНК-1 и МНК-2) построены в билогарифмических координатах (Рис. 1, а-б). Среднеквадратичное отклонение градуировок составляет 0.19 и 0.25, соответственно. Результаты определения серебра в СО не попадают в доверительный интервал градуировок. величины относительных систематических погрешностей (ОСП) результатов для большинства стандартных образцов превышают $\pm 50-100\%$ отн. при воспроизводимости измерений интенсивности менее 15 % отн. Аналогичные результаты получены по линиям Pb, Zn, Ca и Fe (рис. 1, с-ф). Вариации составов проб приводят к неконтролируемым изменениям параметров плазмы дугового разряда, интенсивностей спектральных линий и фона, и, как следствие, неудовлетворительной правильности результатов. При недостаточном спектральном разрешении диспергирующей и регистрирующей систем к матричным эффектам (влияние основы пробы) добавляются спектральные помехи от наложения линий интерферентов и молекулярных полос соединений, образующихся в плазме дуги.

В методиках прямого многоэлементного АЭА-ДР при испарении проб из канала электрода недостаточное спектральное разрешение диспергирующей и детектирующей систем компенсируется делением на части спектра непрерывно горящей дуги, при последовательном увеличении силы тока (токо-временная развертка спектра) [3-6]. Этот прием позволяет уменьшить время полного испарения пробы и улучшить пределы обнаружения легколетучих и тугоплавких элементов (в соответствии с рядами летучести А.К. Русанова).

Тем не менее, достигнутый уровень автоматизации и компьютеризации не привел к принципиальному улучшению точности результатов массового прямого дугового анализа геологических образцов разнообразного состава и генезиса. При вариациях валового химического и минерального состава проб вклад влияния матричных эффектов на интенсивность спектральных линий в результат анализа остался преобладающим по отношению к погрешности воспроизводимости измерений интенсивности. А предложенная в [16, 17] замена визуальной интерпретации атомно-эмиссионных спектров адекватной компьютерной обработкой пока не реализована в коммерческих программах.

ТЕОРИЯ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Теория строения атома и квантовая механика, созданные Н. Бором (N.H.D. Bohr) в начале 20-го века, позволили понять основные процессы возбуждения атома, определяющие вид спектра и интенсивность спектральных линий. Исследования многочисленных явлений, наблюдаемых в спектральном анализе, и

их теоретическое обобщение подробно описаны в монографиях Р.W.J. М. Boumans [18], А.К. Русанова [3], Я.Д. Райхбаума [19] и т.д.

Время жизни возбужденных электронных состояний атома в плазме термических ИВС, как правило, равно десяткам наносекунд ($10^{-7} - 10^{-8}$ с). Однако время регистрации спектра (t) при выполнении реальных измерений существенно больше, особенно при использовании варианта полного испарения массы (m) пробы из канала электрода. Температура дугового разряда составляет от 4000 до 7000 К и зависит от элементного и молекулярного состава плазмы. Предполагается, что плазма горящей на воздухе дуги находится в состоянии локального термического равновесия (ЛТР) и может быть охарактеризована одним значением температуры для всех находящихся в ней частиц. В случае ЛТР атомы каждого элемента распределены по энергетическим состояниям (уровням) в соответствии с законом Больцмана, и интенсивность спектральной линии, соответствующей спонтанному переходу $k \rightarrow i$, можно записать

$$I_{k_i} = N_0 \times A_{k_i} \times h\nu_{k_i} \frac{g_k}{g_0} e^{-\frac{(E_k - E_i)}{k_B T}}, \quad (1)$$

где A_{k_i} – вероятность перехода; k_B – постоянная Больцмана; g_k, g_0 – статистические веса соответственно k -го и основного энергетических уровней; T – температура плазмы; N_k, N_0 – концентрация атомов в единице объема плазмы в k -том и основном состояниях соответственно.

Из формулы (1) следует, что чем выше температура плазмы, тем больше интенсивность спектральной линии. Но с ростом температуры плазмы наряду с возбуждением атомов увеличивается роль процессов ионизации, которые ведут к уменьшению концентрации атомов в возбужденном и основном состояниях. Изменение концентрации ионов в плазме описывает уравнение Саха

$$N_{\text{ион}} = \alpha \frac{N}{N_e} \times (k_B T)^{3/2} e^{-\frac{E_{\text{ион}}}{k_B T}}, \quad (2)$$

где $N_{\text{ион}}$, N , N_e – концентрация ионов, атомов и электронов соответственно; α – постоянная, зависящая от атомных констант; $E_{\text{ион}}$ – энергия ионизации атома.

При увеличении температуры плазмы сначала интенсивность атомной спектральной линии возрастает, а затем, начиная с некоторой критической для атомов каждого элемента температуры, когда концентрация ионов начинает расти, происходит ее уменьшение. При этом интенсивность спектральных линий ионизированных атомов продолжает расти.

Если учитывать степень ионизации атомов (x), то интенсивность атомной линии можно записать формулой

$$I = const \times N_0(1-x)e^{\frac{E_k-E_i}{k_B T}} \quad (3)$$

Интенсивность спектральной линии в зависимости от количества определяемого элемента описывается формулой

$$I = \int_0^i J(t)dt = B\gamma\tau m(1-\bar{x})\exp\left(-\frac{E_i}{k_B \bar{T}}\right) \quad (4)$$

где B – константа, учитывающая свойства элемента и спектральной линии; γ – коэффициент использования атомов элемента при образовании сигнала; τ – среднее время нахождения атомов элемента в зоне образования сигнала; m – масса элемента в навеске; E_i – энергия возбуждения линии; \bar{x} и \bar{T} – средние эффективные значения степени ионизации атомов и температуры возбуждения; k_B – постоянная Больцмана.

Общеизвестная формула (4) не может быть использована для расчета интенсивности линии каждого элемента в регистрируемом спектре. Ограничения формулы состоят в том, что она не учитывает побочные процессы в источнике возбуждения спектра (реабсорбция линий, диссоциация молекул на атомы и пр.), зависящие от присутствия атомов других элементов, и не позволяет оперативно рассчитать и использовать величины параметров γ и τ , \bar{x} и \bar{T} для определения конкретного элемента в каждой пробе. Поэтому в атомно-эмиссионном анализе используют установленную Б.А. Ломакиным и G. Scheibe эмпирическую зависимость (5), связывающую измеряемую в спектре интенсивность спектральной линии с содержанием элемента в пробе,

$$I = aC^b, \quad (5)$$

где I – интенсивность спектральной линии; C – содержание элемента в пробе; a и b – коэффициенты, зависящие от свойств излучающих атомов, способа возбуждения атомов и т.д. В нормальных координатах формула (5) является линейным графиком для диапазона содержания аналита 1-1.5 порядка при фотографической регистрации спектров. В билогарифмических координатах уравнение (5) принимает вид линейного графика для диапазонов содержания аналита 1-3 порядка при фотографической и 1-4 порядка при фотоэлектрической регистрации спектра. Применение специальных приемов, таких как способ элемента – внутреннего стандарта или стандарта фона, буферирование, добавление носителей, реагентов для химических реакций в электроде или в плазме дугового разряда и пр., – унифицирует условия получения спектров, повышает точность результатов анализа за счет минимизации и учета нестабильности процессов в дуговом ИВС (влияние основы, наложений спектральных линий, нестабильности работы систем и временного дрейфа спектрометра и пр.). Однако

эти приемы приводят к снижению информативности методик АЭС, уменьшая число и концентрационный диапазон определения элементов, разнообразие анализируемых по единому градуировочному графику объектов, что неприемлемо при массовых анализах.

В период с 30-х по 80-е годы 20 в. для улучшения точности прямого многоэлементного анализа, наряду с совершенствованием аппаратуры метода, исследовали процессы массообмена в газовом разряде и их влияние на интенсивность спектральных линий. Были разработаны способы изучения кинетики испарения вещества в дуговой плазме, установлены основные закономерности испарения частиц вещества, получены формулы для расчета скорости и времени испарения, измерены коэффициенты диффузии паров различных металлов в дуговом разряде и плазменных струях. Установлена и описана роль электрического поля, конвекции и струйного течения газов при переносе паров в плазме дугового разряда, дана интерпретация действия элементов-носителей, роли карбидообразования, галогенизации и других химических реакций при буферировании проб, сформулированы требования к гомологичности внутреннего стандарта. Предложены модели переноса атомов в канале и плазме вертикальной и горизонтальной графитовой дуги. Разработаны математические модели процессов нагревания, парообразования и возбуждения атомов, прикатодного усиления интенсивности линий, механизма влияния состава матрицы пробы, эффекта снижения интенсивности линий за счет неупругих столкновений в плазме атомов примеси и атомов матрицы с многолинейчатыми спектрами. Изучено влияние перечисленных процессов на метрологические характеристики результатов аналитических методик. Созданы и аттестованы многоэлементные стандартные образцы состава сложных поликомпонентных природных веществ для градуировки методик и контроля правильности результатов анализа, применение которых в методиках прямого многоэлементного анализа привело к существенному повышению точности результатов. Однако многолетние и многочисленные исследования с использованием физического и термодинамического моделирования не смогли описать с удовлетворительной точностью связь интенсивности спектральной линии с разнообразными процессами в дуговом разряде на основании теории метода АЭС-ДР (P. Boumans, F. Maessen, L. de Galan, A.K. Русанов, Я.Д. Райхбаум, И.А. Кринберг, В.Н. Музгин, А.А. Пупышев и др.).

Обобщая теоретические работы в области дуговой АЭС, Я.Д. Райхбаум писал: «Повышение правильности анализа – учет и исключение влияния перекрестных помех и форм нахождения определяемого элемента в пробе – должно основываться на теории метода. Недостаточность теоретических представлений определили разработку и применение в спектральном анализе эмпирических и

полуэмпирических приемов снижения величины систематических ошибок. К таким приемам относятся: а) рациональный выбор стандартных образцов для градуировки аналитического устройства; б) специальная подготовка проб для усреднения их состава и свойств; в) использование внутреннего стандарта; д) способ добавок; д) совершенствование самого аналитического устройства, применение специальных источников возбуждения спектров. Каждый из этих приемов имеет свои преимущества и ограничения. В настоящее время возможности этих приемов в значительной степени исчерпаны и требуется разработка новых способов улучшения правильности спектрального анализа. Поиск таких способов связан прежде всего ... с привлечением методов кибернетики и теории информации» [19]. Эти же проблемы и способы улучшения точности результатов химического анализа твердых образцов при использовании низкотемпературной плазмы за счет учета матричных эффектов в процессе градуировки обсуждаются в работах [20-25].

ТЕОРИЯ ИНФОРМАЦИИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АЭС

Многфакторность воздействий на процессы формирования аналитического сигнала в дуговом анализе не позволяет использовать модели физических процессов и существующую теорию для предсказания содержания аналитов в прямых вариантах АЭС. Развитие кибернетики, теории информации, методов многомерного статистического анализа данных подвели к идее использовать в аналитике не физические, а информационные модели (В.В. Налимов, Н. Kaiser, Я.Д. Райхбайм, G. Vox, S. Wold и др.). При использовании математических моделей управления (информационных моделей) достаточно описать сами данные, отражающие работу сложной многокомпонентной системы в тех или иных условиях. Это проще сделать, чем создавать динамическую модель физических процессов в АЭС. Основным принципом информационного моделирования является принцип «черного ящика», когда моделируется не внутреннее, а внешнее функционирование системы.

Концепция информационной модели химического анализа «химическая модель + шум», предложенная S. Wold [26], для интерпретации измеренных данных не требует числового описания всех параметров физических процессов рассматриваемого аналитического метода

$$Y = BX + E, \quad (6)$$

где Y – матрица информативных признаков, X – матрица содержаний, B – матрица регрессионных

коэффициентов и E – матрица ошибок. Данные в модели делятся на систематическую часть, детерминированную регрессионной зависимостью, и случайную часть (шум), распределение которой может быть неопределенным. При использовании модели (6) точность получаемого результата зависит от степени детерминированности признаков и уровня шумов. Точность результата меняется при изменении структуры спектральных данных (т.е. признаков, которые представлены набором непересекающихся подмножеств), включаемых в модель [27-29 и др.].

К концу 20 века сформировалась новая парадигма прикладной статистики, отделившейся от математической статистики [30]. В ней основополагающая роль отводится методологии: вопросам формирования вероятностно-статистических моделей и выбора конкретных методов анализа данных, проблемам организации сбора и анализа данных, разработки и применения информационных статистических технологий (в частности, переход от параметрической статистики, использующей параметрические семейства распределений, к непараметрической и статистике нечисловых объектов). Первоочередными становятся вопросы методологии моделирования: описание исходных данных и способов учета их свойств; формирование моделей этапов обработки данных, состыковка алгоритмов операций обработки числовых и нечисловых данных, создание статистических технологий как программных продуктов и рекомендаций по их практическому применению. Для анализа моделей и оценки их адекватности применяются параметрические и непараметрические статистические методы.

Информационная модель АЭС строится с целью количественно точного описания действительности по задаваемому набору данных. Вместе с тем она должна обладать обобщающими способностями, чтобы правдоподобно прогнозировать свойства новых объектов, не участвовавших в настройке модели. Однако необходимо, чтобы данные, обрабатываемые в модели, действительно имели логическую принадлежность к изучаемому явлению или процессу, то есть были детерминированы. Не требует доказательств факт, что любое измерение невозможно выполнить без погрешности или некоторого шума, который также должен быть учтен в модели.

Описательная модель процесса атомно-эмиссионного анализа с позиций теории информации, предложенная Я.Д. Райхбаумом [19] с дополнениями авторов этой статьи, представлена на рис. 2. В рассматриваемой модели материальным источником информации в системе является аналитическая навеска пробы (**АН**), содержащая некоторое количество C_i определяемого элемента. Основой анализа является детерминированная связь между входными химическими (C_i) и выходными аналитическими (A_i) сигналами. Излучение атомов, ионов и молекул,

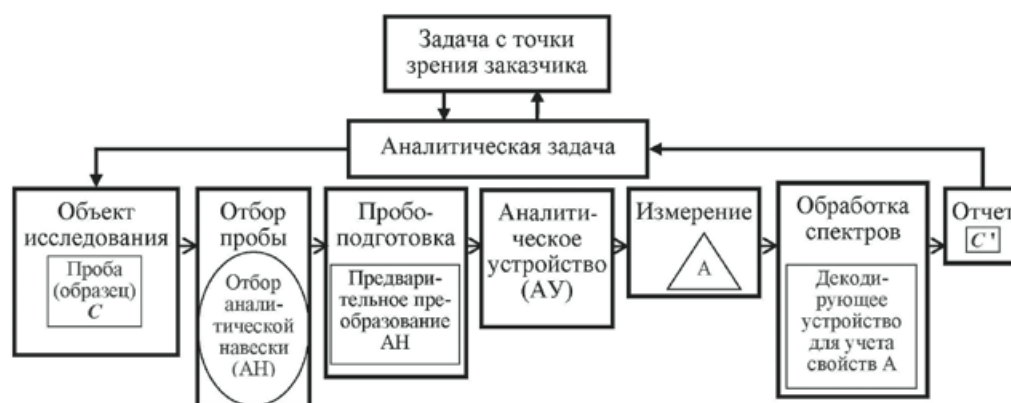


Рис. 2. Схема преобразования сигнала и передачи информации в аналитическом процессе: C , C' – входной и выходной сигналы (содержание аналита в пробе до и после анализа), АН – аналитическая навеска, АУ – аналитическое устройство, А – измеренная интенсивность спектральной линии (оптимальный аналитический параметр).

Fig. 2. Scheme of the signal conversion and information transmission in the analytical process: C , C' – input and output signals (analyte content in the sample before and after analysis), AN – analytical weight, AU – analytical device, A – the measured spectral line intensity (optimal analytical parameter).

поступивших в плазму из пробы, электродов и газовой среды, в которой горит дуга, преобразованное в аналитическом устройстве (АУ) и измеренное детектирующей системой, декодируется при обработке спектра. Каждый аналитический сигнал описывается положением (длиной волны) в спектре, величиной (интенсивностью) и формой (контуром спектральной линии) при времени его регистрации (t). Для декодирования связи входного и выходных сигналов в содержание определяемого в пробе элемента (C'), используют градуировочную зависимость (ГЗ). Из множества логически обоснованных вариантов градуировок выбирают такую модель ГЗ, которая максимально учитывает матричные влияния и спектральные помехи, возможности и особенности используемого аналитического оборудования. Для анализируемых проб близость (C_i) и найденного (C_i') зависит от «зашумленности» процессов, происходящих в ИВС, диспергирующей, детектирующей и декодирующей системах спектрометра, и характеризуется точностью результата анализа, статистическими оценками которой в аналитической химии являются правильность и воспроизводимость (или повторяемость).

Теоретически применение информационных моделей при компьютерной обработке спектральной информации способно обеспечить унификацию способов обработки данных, снижение влияния принимаемых субъективных решений и улучшение качества результатов после их обучения на задачах с известным решением (ответом). Моделирование процесса прямого АЭС анализа геологических проб включает формирование набора моделей, каждая из которых содержит наиболее информативные признаки как непересекающиеся числовые и нечисловые подмножества [16, 17]. Описательные характеристики таких подмножеств индивидуальны для каждой методики АЭС-ДР, как и для разных аналитических

методов. Однако существуют характеристики общие для любой методики измерения или результата анализа. Это (1) точечные статистические оценки – случайная и систематическая погрешность среднего значения результата, а также его относительные оценки, такие как: относительное стандартное отклонение (ОСО), относительная систематическая погрешность (ОСП); (2) интервальная оценка – размахи систематической и случайной погрешностей (или размахов их относительных значений) на интервале определяемых содержаний аналита или в концентрационном диапазоне градуировки. Величины погрешностей, нормированные на найденное среднее содержание или аттестованное значение аналита, оказываются предпочтительным, т.к. чувствительность оценок к резко выделяющимся данным снижается [23].

При выборе наилучших моделей для описания латентных процессов в АЭС использовали универсальную технологию обучения – метод обратного распространения ошибки. В этом случае обучение представляли как задачу оптимизации некоторой функции – оценки, зависящей от набора входных сигналов и от параметров декодирующей функции. В аналитической химии оценкой хорошего качества результатов анализа являются минимальные случайные и систематические погрешности предсказания при обучении (*train*) по градуировочным образцам и тестировании (*test*) – определении (предсказании) содержаний аналитов при обработке новых спектров этих же или других образцов с известными содержаниями аналитов. Критериями оптимизации моделей обработки спектральной информации являются допустимые погрешности каждого этапа химического анализа, выполняемого по конкретной АЭС методике с использованием конкретного спектрального оборудования (формула 7):

$$\begin{cases} \sum \text{погрешностей}_{\text{train}} = Er_{\text{train}} \rightarrow \min, \\ \sum \text{погрешностей}_{\text{test}} = Er_{\text{test}} \rightarrow \min; \end{cases} \vee Er_{\text{train}} + Er_{\text{test}} \rightarrow \min \leq \text{допуск.} \quad (7)$$

Для сравнения вариантов и выбора оптимальной модели использованы модификации кластеризованной ранжировки, позволяющие свести многокритериальную задачу к однокритериальной [22]. Оценку качества обучения, т.е. степени учета спектральных и неспектральных помех, шума и временного дрейфа спектрального оборудования выполняют при сравнении результатов анализа тестовой выборки с аттестованными (опорными) значениями. Наилучшие способы вычисления оптимального аналитического параметра (ОАП) каждой спектральной линии и построения типа оптимальной градуировочной зависимости (ОГЗ) характеризуются минимальными суммарными погрешностями анализа, оцененными с использованием кластеризованной ранжировки (формула 7). Описание формирования моделей для обработки многомерных наблюдений в методиках АЭС-ДР приводится в работах авторов этой статьи [16, 17].

Выполнение прямого многоэлементного анализа геологических проб методом дуговой АЭС включает два этапа: решение прямых задач (обучение) и обратных задач (анализ партии проб неизвестного состава и зашифрованных образцов для оценки качества результатов).

На I этапе обучения формулируют и решают методические задачи по описанию методики анализа в соответствии с имеющимся спектральным оборудованием и требованиями заказчика к точности результатов (количественные или полуколичественные): что измерять и как обрабатывать. Современные многоканальные спектрометры позволяют зарегистрировать практически любое количество спектральных линий макро- и микроэлементов в каждом спектре. Однако не все их них могут быть использованы для анализа. Для одномерной градуировки составляют таблицу, в которой содержаниям аналита в наборе СО соответствуют расчетные значения оптимального аналитического параметра, максимально учитывающего изменения интенсивности спектрального фона и особенности спектрального окружения вблизи аналитической линии. Обучение при использовании многомерных градуировок отрабатывают тоже на спектрах СО разного макро- и микроэлементного состава. Для каждого аналита составляют группу наиболее информативных спектральных линий, которые затем используют для построения градуировки в диапазоне содержаний 3-7 порядков. Желательно, чтобы эти линии аналита испытывали минимальные спектральные наложения, что в большинстве случаев невозможно из-за ограниченной разрешающей возможности спектрометров. Затем дополняют выборку линий аналита чувствительными линиями интерферентов и элементов, присутствие которых в анализируемых пробах может повлиять на интенсивность линий аналитов в спектре. В

геологических пробах это пороодообразующие макроэлементы (Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Ti и Mn). Содержания макро- и микроэлементов варьируют от кларковых от 10^{-6} – 10^{-3} % до рудных 10^{-4} – 10 % мас. в силикатах и карбонатах кислого, среднего и ультраосновного состава. Для каждой из спектральных линий, включенных в группу, находят вариант вычисления ОАП. Для многомерной градуировки обучающая выборка СО включает две таблицы (матрицы). Одна таблица содержит концентрации аналита, интерферентов и макроэлементов, линии которых отобраны как независимые признаки для построения градуировки. Другая таблица содержит для этих линий вычисленные значения ОАП. По данным таблиц строят разные типы многомерных градуировок, рассчитывают их коэффициенты и статистические оценки качества результатов определения аналита в обучающей выборке (формула 7). Оптимальному типу градуировки (ОГЗ) соответствует минимальный размах ОСП для образцов из обучающей выборки.

На этапе II (решение обратной задачи) выполняют определение каждого аналита в зашифрованных СО (тестовая выборка) и пробах неизвестного состава, используя ОАП, вычисленные для установленной группы линий, и найденные при обучении коэффициенты ОГЗ для каждого аналита. Для тестовой выборки проводят расчет статистических оценок качества результатов, сравнивают их с показателями обучающей выборки и нормативными допусками (формула 7).

Для многомерной обработки спектральных данных создан интегрированный программный продукт «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров» (ИПП АРДЭС), зарегистрированный в Реестре программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ (свид-во № 2006610490 от 01.02.2006 г.). Компьютерная технология обработки спектров в ИПП АРДЭС, использующая описанный выше метод обучения, разработана для спектров, полученных способами вдувания-просыпки и испарения из канала графитового электрода порошковых проб и зарегистрированных многоканальным анализатором МАЭС производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Метод наименьших квадратов (МНК-1 и МНК-2) для вычисления коэффициентов ГЗ используется как в ПО «Атом», так и в ИПП АРДЭС. Однако только в ИПП АРДЭС использована матричная алгебра для вычисления коэффициентов моделей многомерных градуировок с изменяемой структурой данных, таких как: **МЛР** – множественная линейная регрессия – матричный или n -мерный МНК, **РГК** – регрессия на главных компонентах, **ПЛС** – проекция на латентные структуры (или PLS – частные наименьшие квадраты). Разложение исходной матрицы позволяет получить матрицу регрессионных коэффициентов, а с ее помощью предсказать (найти) содержание элемента в пробе.

ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Методика прямого многоэлементного атомно-эмиссионного анализа геологических образцов по способу вдувания-просыпки

В настоящее время завершена метрологическая аттестация методики измерений массовых долей 22 элементов (Li, P, B, Mn, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Sn, Ga, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, As, Tl, Ge, Bi и Cd) в порошках органоминеральных проб (горные породы, рыхлые отложения, донные осадки, почвы, золы, золото-серебряные руды) методом атомно-эмиссионной спектроскопии по способу вдувания-просыпки вещества в плазму дугового разряда и регистрацией спектров фотодиодными

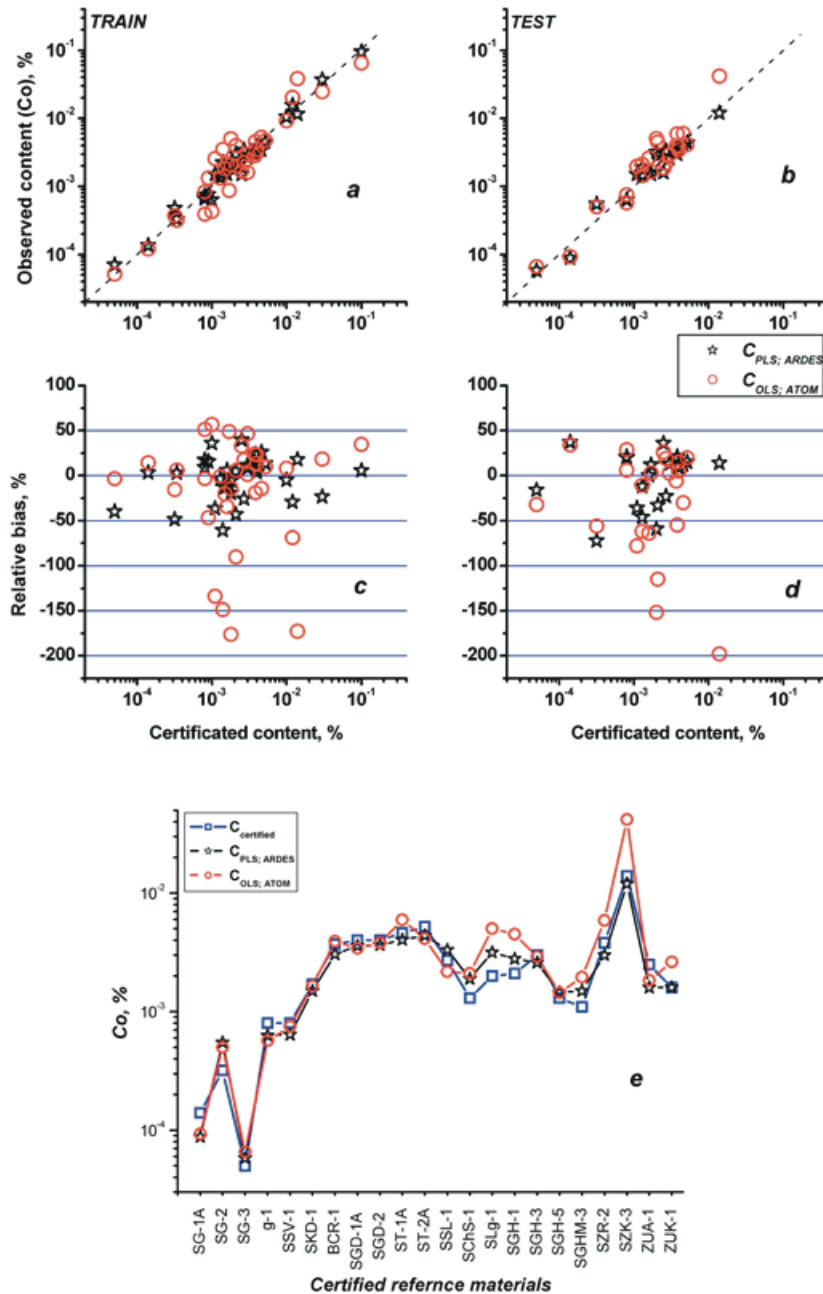


Рис. 3. Результаты определения Zn в стандартных образцах обучающей (a) и тестовой (b) выборок, полученные МНК-1 (Атом) и многомерной n -МЛР ($n = 13$, АРДЭС) градуировками, и соответствующие им значения относительной систематической погрешности (c, d), а также содержания Zn, аттестованные и найденные с помощью этих градуировок в стандартных образцах тестовой выборки (e).

Fig. 3. Determined Zn contents in reference materials of the training (a) and test (b) sets obtained by OLS-1 (ATOM) and multidimensional n -MLR ($n = 13$, ARDES) calibrations, and the corresponding values of relative bias (c, d), as well as the Zn contents, certified and determined using these calibrations in the test set of RMs (e).

линейками МАЭС [31]. Методика количественного химического анализа применяется при проведении поисковых и оценочных геолого-геохимических работ в России и Казахстане, а также при выполнении работ в области обязательного государственного регулирования – геоэкологический мониторинг, оценка загрязнения почв.

В методике предусмотрена возможность определения массовых долей аналитов в коммерческой программе «Атом» (одномерные градуировки) и в

авторской программе ИПП АРДЭС (многомерные градуировки). Аналитические возможности одномерных и многомерных градуировок и их преимущества показаны на одних и тех же наборах спектров стандартных образцов разнообразного состава и генезиса, которые были получены согласно прописи методики. Результаты обучения и предсказания (найденные содержания в спектрах зашифрованных СО, использованных для обучения и тестирования), вычислены классическим МНК-1 в ПО «Атом» и многомерными градуировка-

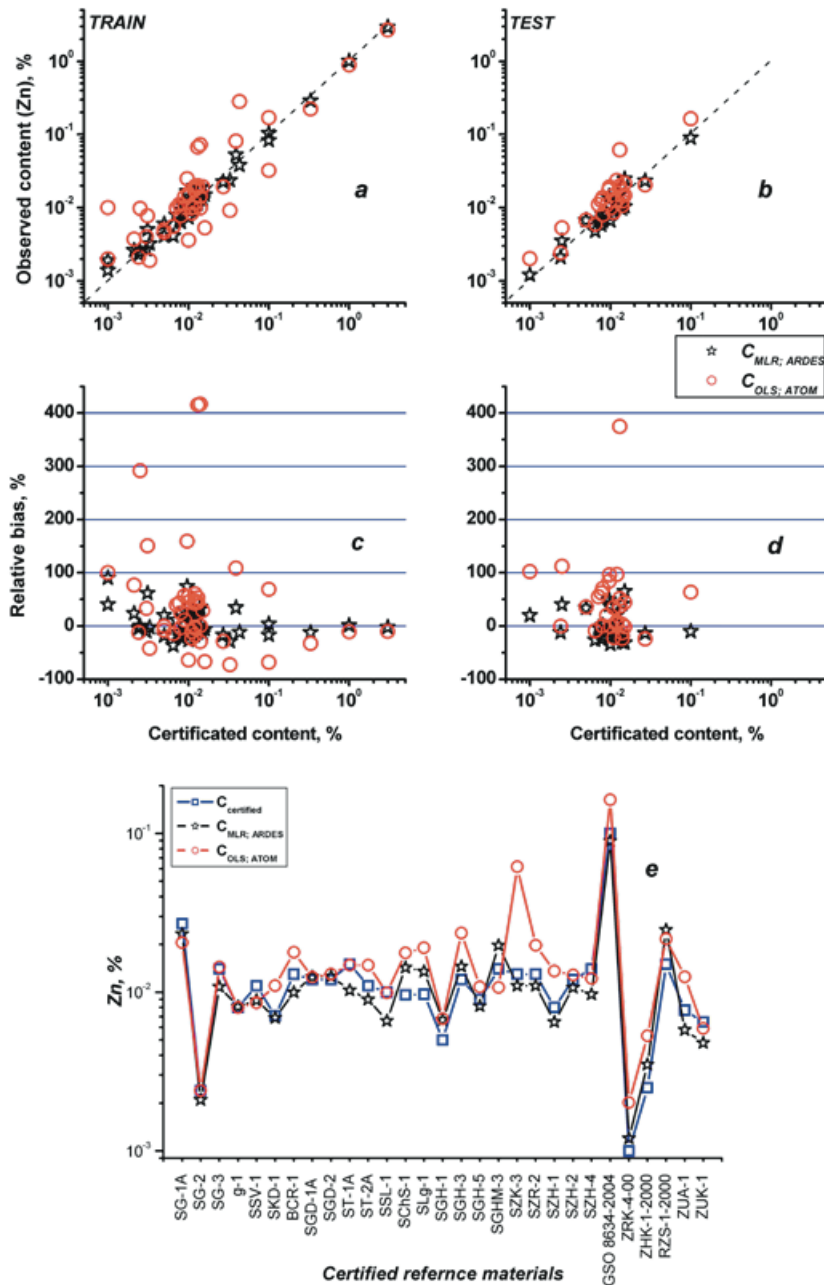


Рис. 4. Результаты определения Co в стандартных образцах обучающей (a) и тестовой (b) выборок, полученные МНК-1 (Атом) и многомерной ПЛС (АРДЭС) градуировками, и соответствующие им значения относительной систематической погрешности (c, d), а также содержания Co, аттестованные и найденные с помощью этих градуировок в стандартных образцах тестовой выборки (e).

Fig. 4. Co contents determined in reference materials of training (a) and test (b) sets calculated by OLS-1 (Atom) and the multidimensional PLS (ARDES) calibrations, and the corresponding values of relative bias (c, d), as well as the Co concentrations certified and determined by these calibrations in the test set of RMs (e).

ми в ИПП АРДЭС. Все градуировки выполнены по измеренным и вычисленным ОАП спектральных линий. Для удобства сравнения результатов анализа Zn и Co в широких диапазонах содержаний также показаны величины ОСП, соответствующие индивидуальным определениям аналитов в разных СО (рис. 3, 4). Вариации макросостава образцов значительно влияют на точность определения цинка (размах ОСП \approx 480% отн.). Для кобальта большие проблемы создают спектральные наложения линий интерферентов. Однако для ряда легколетучих элементов (Ag, As, Sb, Tl) применение многомерных градуировок не настолько существенно повышает точность результатов, однако улучшает пределы определения аналитов. Для Ga и Ge одномерная градуировка не применима из-за недостаточного спектрального разрешения прибора. Результаты анализа геологических проб, полученные при обработке спектров в ПО «Атом» относятся в основном к IV категории точности по Классификации Министерства природных ресурсов и экологии РФ (ОСТ 41-08-212) [11], тогда как при обработке с помощью ИПП АРДЭС – к III категории точности за счет более полного учёта матричных влияний и спектральных помех.

Методика сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии

Для прямого определения благородных металлов (БМ) в геологических образцах и исследований в области микроминералогии БМ разработана ме-

тодика сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии (САЭС), использующая оборудование ООО «ВМК-Оптоэлектроника» [32]. В САЭС наблюдение и регистрация аналитического сигнала выполняются в трехмерных координатах с учетом следующих информативных признаков: время накопления сигнала, физические характеристики детектора МАЭС (базовая экспозиция, отвечающая за выделение слабых сигналов во времени; площадь фотодиода, отвечающая за спектральное разрешение линий) и количество единичных вспышек (сцинтилляций) за общее время наблюдения на длине волны аналита. Оценены аналитические возможности сцинтилляционных спектрометров «СТЭ-1 – Поток», «Гранд-1500 – Поток» и «Гранд-1000 – Поток» с тремя типами фотодиодных линеек БЛПП-369М4, БЛПП-2000 и БЛПП-4000 и разной разрешающей способностью. Подтверждено теоретическое предсказание Я.Д. Райхбаума о снижении пределов обнаружения элементов в прямом анализе методом САЭС-ДР до двух порядков, если в геологической пробе они представлены неоднородно распределенными собственными минеральными фазами [19]. Экспериментально установлены оптимальные условия и режимы регистрации и обработки спектров для одновременного определения в порошковых пробах до 35 элементов. За счет корректного выбора аналитических линий, записываемых в сцинтилляционном режиме, способов учета шумов и оптимизированных градуировок пределы определения валовых содержаний всех БМ

Таблица

Среднее содержание в земной коре и минимальные концентрации благородных металлов и элементов-спутников, определяемые в порошковых геологических пробах методом сцинтилляционной АЭС

Table

Abundances and minimal concentrations of precious metals and satellite elements determined in powder geological samples by the scintillation AES

Элемент	Единицы измерения, % мас.	Среднее содержание в земной коре	C_{\min} в градуировочных образцах
Au	10 ⁻⁷ (ppb)	4.3	0.6
Ag		60	4
Pt		5	4
Pd		10	1.3
Rh		1	30
Ru		50	0.4
Ir		1	3
Os		50	10
As		10 ⁻⁴ (ppm)	1.7-1.8
Bi	0.009-0.17		0.04
Cd	0.13-0.20		0.025
Cu	47-55		11
Ni	58-75		5
Pb	16-12.5		2
S	470-200		50000
Sb	0.5-0.2		0.8
Se	0.05		17
Sn	2.5-2		1.8
W	1.3-1.5		0.2

(Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru) составили 1-50·10⁻⁷% мас., также существенно снижены пределы определения их элементов-спутников в золоторудных месторождениях (таблица). Кроме этого, предложенные модели и последовательность этапов обработки спектральной информации позволяют описать элементные составы интерметаллидов и минеральных ассоциаций всех БМ [33, 34], оценить размеры и распределения по крупности частиц самородных Au, Ag, Pt и Pd [32-34]. Правильность результатов САЭС-ДР анализа подтверждена методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), сканирующей электронной микроскопией и рентгеновским микроанализом (СЭМ-РСМА).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретической базой атомно-эмиссионной спектрометрии являются фундаментальные научные открытия 19-20 вв. и созданные на их основе научные парадигмы. С момента создания и до настоящего времени дуговая АЭС является мощным методом качественного анализа твердых геологических образцов, благодаря возможности одновременно определять непосредственно в порошке до 70 макро- и микроэлементов с пределами обнаружения от 0.001 до десятков процентов. Развитие спектрального оборудования привело к тому, что во второй половине 20 в. для анализа геологических проб стали широко использовать прямые методики дуговой АЭС с фотографической регистрацией и визуальной расшифровкой спектров. Были достигнуты пределы обнаружения большинства типоморфных элементов сопоставимые с их кларками, при этом точность результатов соответствовала уже полуколичественному анализу (V категория точности).

Современные компьютеризированное оборудование для прямых методик АЭС-ДР обеспечивает минимальные погрешности измерения спектральной интенсивности за счет высокой стабильности ИВС, применения светосильных полихроматоров и экспрессной цифровой записи огромного количества спектральных данных многоканальными детекторами излучения. Однако в коммерческом программном обеспечении спектрометров запрограммированы только способы ручной обработки спектров, предложенные в 30-х годах прошлого века, ограничивая возможности повышения качества анализа. Настало время использовать разработанную концепцию компьютерной обработки больших массивов спектральных данных, которая базируется на информационных моделях химического анализа, таких как: модели отбора наиболее информативных признаков при создании наборов длин волн аналитов, формирования обучающей и тестовой выборок, выделения полезного аналитического сигнала; и *n*-мерные градуировочные модели. Сравнение моделей обработки данных с помощью метода обратного распространения ошибки позволяет

выбрать наилучшие варианты моделей. Таким образом, современные компьютерные технологии, основанные на обучении аналитической системы и тестировании качества обучения по результатам декодирования спектральной информации, учитывают латентные процессы, происходящие в плазме дугового разряда, и особенности спектрального оборудования, что обеспечивает получение прямыми методиками АЭС ДР количественных результатов анализа III категории точности.

Метод дуговой АЭС перманентно развивается за счёт совершенствования спектрального оборудования и разработки методических приемов, обеспечивающих повышение точности прямого анализа геологических образцов разнообразного состава от качественных и полуколичественных к количественным результатам.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность академику РАН Золотову Ю.А. за обсуждение эволюционных этапов атомно-эмиссионной спектрометрии, полезные редакционные замечания и советы.

Аналитические исследования выполнены в Центре коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН в рамках государственного задания Минобрнауки России в части проведения НИР по теме № 0284-2021-0005 «Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле».

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors express their gratitude to Y.A. Zolotov, Academician of the Russian Academy of Sciences, for discussing the evolutionary stages of atomic emission spectrometry, and the useful editorial comments and advices.

Current analytical study was carried out at the «Isotope-Geochemical Research» Center for Collective Use of the IGC SB RAS within the framework of the state task of the Ministry of Science and Education (Russia) on the topic № 0284-2021-0005 «Development of methods for studying the chemical and structural composition of natural and man-made environments in the Earth sciences».

ЛИТЕРАТУРА

1. Сафронов Н.И. К вопросу об «ореолах рассеяния» месторождений полезных ископаемых и их использовании при поиске и разведке // Проблемы советской геологии. 1936. Т. 6, № 4. С. 302-322.
2. Прогнозно-поисковая геохимия – современное состояние и перспективы развития (к 100-летию со дня рождения профессора А. П. Соловова) / Под ред. А. А. Кременецкого, А. А. Матвеева. М.: ИМГРЭ, 2008. 510 с.
3. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978. 400 с.

4. Лонцих С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л.: Недра, 1969. 296 с.
5. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1976. 392 с.
6. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии / Отв. ред. Я.Д. Райхбаум. Новосибирск: Наука, 1976. 279 с.
7. Methods for geochemical analysis. U.S. Geological Survey Bulletin 1770 / Ed. P.A. Baedeker. USGS: Denver, 1987. A1.
8. Шелпакова И.Р., Гаранин В.Г., Лабусов В.А. Многоэлементные твердотельные детекторы и их использование в атомно-эмиссионном анализе (обзор) // Завод. лаборатория. 1999. Т. 65. № 10. С. 3-16.
9. Лонцих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука, 1988. 277 с.
10. Govindoraju K. Compilation of Working Values and Sample Description for 1272 Geostandards // Geostandards Newsletter. 1989. V. XIII: Special Issue, July. 113 p.
11. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / под ред. Г.В. Остроумова. М.: Недра, 1979. 400 с.
12. Орлов А.Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. Л.: Недра, 1977. 223 с.
13. Slavin M. Quantitative analysis based on spectral energy // Industrial and Engineering Chem. Anal. 1938. V. 10, № 8. P. 407-411.
14. Lomakin B.A. Quantitative Spektralbestimmung von Wismut in Kupfer // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 1930. V. 187, № 1. P. 75-96.
15. Scheibe G., Schnettler O. Eine Methode Zur Quantitativen Emissionsspektroskopie in Beliebigen Prozentsätzen Ohne Eichkurve // Naturwissenschaften. 1930. V. 18, № 34. P. 753-754.
16. Васильева И.Е. Система компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров в анализе твердых природных и техногенных образцов // Дисс. ... докт. техн. наук. Иркутск, 2006.
17. Шабанова Е.В. Многомерная обработка спектральной информации в дуговом атомно-эмиссионном анализе природных и техногенных образцов // Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. Иркутск, 2014.
18. Boumans P.W.J.M. Theory of spectrochemical excitation. London: Hilger & Wats. 1966. 383 p.
19. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М.: Наука, 1980. 158 с.
20. Danzer K., Wagner M. Multisignal calibration in optical emission spectroscopy // Fresenius' J. Analyt. Chem. 1993. V. 346, № 6-9. P. 520-524.
21. Flórián K., Haßler J., Surová E. Dc arc spectrometry of solids: some new aspects of an old method // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14, № 4. P. 559-564.
22. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Васильев И.Л. Оптимизационные задачи при выборе методических условий анализа // Завод. лаборатория. 2001. Т. 67, № 5. С. 60-66.
23. Shabanova E., Vasilyeva I. Modeling of data structure for multivariate calibration in atomic emission spectrometry // In book: Progress in chemometric research. New York: NOVA Science Publishers, 2005. Ch. 11. P. 137-149.
24. Flórián K., Haßler J., Förster O., Boková V. Calibration in solid-sample spectrometry: statistical routine or a complex of problems? // Microchim. Acta. 2006. V. 156, № 1-2, 89-93.
25. Adams F., Adriaens A., Bogaerts A. Can plasma spectrometry assist in improving the accuracy of chemical analysis? // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 456. P. 63-75.
26. Wold S. Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it? // Chemometrics and intelligent laboratory systems. 1995. V. 30. P. 109-115.
27. Hoskuldsson A. Variable and subset selection in PLS regression // Chemometrics and intelligent laboratory systems. 2001. V. 55. P. 23-38.
28. Hoskuldsson A. Analysis of latent structures in linear models // J. Chemometrics. 2003. V. 17. P. 630-635.
29. Wentzell P.D., Andrews D.T., Hamilton D.C. et al. Maximum likelihood principal component analysis // J. Chemometrics. 1997. № 11. P. 339-366.
30. Орлов А.И. Новая парадигма прикладной статистики // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, ч. 1, № 1. С. 87-93.
31. ФР.1.31.2020.36185. Методика измерений массовых долей элементов в порошках органо-минеральных проб методом атомно-эмиссионной спектроскопии с непрерывным введением вещества в плазму дугового разряда и интегральной регистрацией спектров фотодиодными линейками / Отв. исп. Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева. ИГХ СО РАН, 2019. 42 с.
32. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Comparison of analytical possibilities of scintillation atomic emission spectrometry and automated mineralogy for studying of gold-bearing samples // In book: Advantage in Materials Science Research. New York: Nova Science Publishers Inc., 2016. Ch. 8. P. 255-271.
33. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Горячева Е.М., Соцкая О.Т., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А. Благородные металлы в образцах черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь) по данным метода сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Геология и геофизика. 2018. Т. 59, № 8. С. 1238-1253.
34. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Горячева Е.М., Соцкая О.Т., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А. Определение благородных металлов в геологических пробах четырех золоторудных месторождений Северо-Востока России // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73, № 6. С. 433-445.

REFERENCES

1. Safronov N.I. K voprosu ob "oreolakh rasseianiia" mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh i ikh ispol'zovani pri poiske i razvedke [On the issue of "scattering halos" of mineral deposits and their use in prospecting and exploration]. *Problemy sovetskoi geologii [Problems of Soviet geology]*, 1936, vol. 6, no. 4, pp. 302-322 (in Russian).
2. *Prognozno-poiskovaia geokhimiia – sovremennoe sostoianie i perspektivy razvitiia (k 100-letiiu so dnia rozhdeniia professora A.P. Solovova) [Predictive and prospecting geochemistry – the current state and prospects of development (to the 100th anniversary of the birth of Professor A.P. Solovov)]* / Ed. by A.A. Kremenetsky, A.A. Matveev. Moscow: IMGRE, 2008. 510 p. (in Russian).
3. Rusanov A.K. *Osnovy kolichestvennogo spektral'nogo analiza rud i mineralov [Fundamentals of quantitative spectral analysis of ores and minerals]*. Moscow: Nedra, 1978. 400 p. (in Russian).
4. Lontsikh S.V., Nedler V.V., Raikhbaum Ia.D., Khokhlov V.V. *Spektral'nyi analiza pri poiskakh rudnykh mestorozhdenii [Spectral analysis in the search for ore deposits]*. Leningrad: Nedra, 1969. 296 p. (in Russian).
5. Zaidel' A.N., Ostrovskaiia G.V., Ostrovskii Iu.I. *Tekhnika i praktika spektroskopii [Technique and practice of spectroscopy]*. Moscow: Nauka, 1976. 392 p. (in Russian).

6. *Emissionnyi spektral'nyi analiz v geokhimi* [*Emission spectral analysis in geochemistry*] / Ed. by Ya.D. Raikhbaum. Novosibirsk: Nauka, 1976. 279 p. (in Russian).
7. *Methods for geochemical analysis*. U.S. Geological Survey Bulletin 1770 / Ed. by P.A. Baedeker. USGS: Denver, 1987. A1.
8. Shelpakova I.R., Garanin V.G., Labusov V.A. Multielement solid-state detectors and their use in spectral atomic-absorption analysis (review). *Zavodskaya laboratoriya* [*Industrial Laboratory*], 1999, vol. 65, no. 10, pp. 3-16.
9. Lontsikh S.V., Petrov L.L. *Standartnye obraztsy sostava prirodnykh sred* [*Reference materials of natural environments*]. Novosibirsk: Nauka, 1988. 277 p. (in Russian).
10. Govindoraju K. Compilation of Working Values and Sample Description for 1272 Geostandards. *Geostandards Newsletter*, 1989, vol. XIII: Special Issue, July. 113 p.
11. *Metodicheskie osnovy issledovaniia khimicheskogo sostava gornykh porod, rud i mineralov* [*Methodological foundations of the study of the chemical composition of rocks, ores and minerals*]. Ed. by G.V. Ostroumov. Moscow: Nedra, 1979. 400 p. (in Russian).
12. Orlov A.G. *Metody rascheta v kolichestvennom spektral'nom analize* [*Calculation methods in quantitative spectral analysis*]. Leningrad: Nedra, 1977. 223 p. (in Russian).
13. Slavin M. Quantitative analysis based on spectral energy. *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, 1938, vol. 10, no. 8, pp. 407-411. <https://doi.org/10.1021/ac50124a001>.
14. Lomakin B.A. Quantitative Spektralbestimmung von Wismut in Kupfer. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1930, vol. 187, no. 1, pp. 75-96. doi:10.1002/zaac.19301870109.
15. Scheibe G., Schnettler O. Eine Methode Zur Quantitativen Emissionsspektralanalyse in Beliebigen Prozentsätzen Ohne Eichkurve. *Naturwissenschaften*, 1930, vol. 18, no. 34, pp. 753-754. doi:10.1007/BF01493347.
16. Vasil'eva I.E. *Sistema komp'iuternoi interpretatsii dugovykh atomno-emissionnykh spektrov v analize tverdyykh prirodnykh i tekhnogennykh obraztsov*. Diss. ... dokt. tekhn. nauk. [System of computer interpretation of arc atomic emission spectra in the analysis of solid natural and man-made samples. DSc technical sci. diss.]. Irkutsk, 2006. 328 p. (in Russian).
17. Shabanova E.V. *Mnogomernaia obrabotka spektral'noi informatsii v dugovom atomno-emissionnom analize prirodnykh i tekhnogennykh obraztsov*. Diss. ... dokt. fiz.-mat. nauk. [Multivariate processing of spectral information in the arc atomic emission analysis of natural and man-made samples. DSc physic. and mathematic. sci. diss.]. Irkutsk, 2014. 180 p. (in Russian).
18. Boumans P.W.J.M. *Theory of spectrochemical excitation*. London: Hilger & Wats. 1966. 383 p.
19. Raikhbaum Ya.D. *Fizicheskie osnovy spektral'nogo analiza* [*Physical Basis of Spectral Analysis*], Moscow: Nauka, 1980. 159 p. (in Russian).
20. Danzer K., Wagner M. Multisignal calibration in optical emission spectroscopy. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1993, vol. 346, no. 6-9, pp. 520-524. doi:10.1007/BF00321235.
21. Flórián K., Haßler J., Surová E. Dc arc spectrometry of solids: some new aspects of an old method. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, vol. 14, no. 4, pp. 559-564. doi:10.1039/A807088A.
22. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Vasil'ev I.L. [Optimization problems when choosing methodological conditions for analysis]. *Zavodskaya laboratoriya* [*Industrial laboratory*], 2001, vol. 67, no. 5, pp. 60-66. (in Russian).
23. Shabanova E., Vasilyeva I. Modeling of data structure for multivariate calibration in atomic emission spectrometry. In: *Progress in chemometric research*. New York: NOVA Science Publishers, 2005. Ch. 11, pp. 137-149.
24. Flórián K., Haßler J., Förster O., Boková V. Calibration in solid-sample spectrometry: statistical routine or a complex of problems? *Microchimica Acta*, 2006, vol. 156, no. 1-2, pp. 89-93. doi:10.1007/s00604-006-0590-1.
25. Adams F., Adriaens A., Bogaerts A. Can plasma spectrochemistry assist in improving the accuracy of chemical analysis? *Analytica Chimica Acta*, 2002, vol. 456, pp. 63-75. doi:10.1016/S0003-2670(02)00010-7.
26. Wold S. Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it? *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 1995, vol. 30, pp. 109-115. doi:10.1016/0169-7439(95)00042-9.
27. Hoskuldsson A. Variable and subset selection in PLS regression. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 2001, vol. 55, pp. 23-38. doi:10.1016/S0169-7439(00)00113-1.
28. Hoskuldsson A. Analysis of latent structures in linear models. *Journal of Chemometrics*, 2003, vol. 17, pp. 630-635. doi:10.1002/CEM.831.
29. Wentzell P.D., Andrews D.T., Hamilton D.C., Faber K., Kowalski B.R. Maximum likelihood principal component analysis. *Journal of Chemometrics*, 1997, no. 11, pp. 339-366. doi:10.1002/(SICI)1099-128X(199707)11:4<339::AID-CEM476>3.0.CO;2-L.
30. Orlov A.I. *Novaia paradigma prikladnoi statistiki* [A new paradigm of applied statistics]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [*Industrial laboratory. Diagnostics of materials*], 2012, vol. 78, no. 1 (I), pp. 87-93. (in Russian).
31. FR.1.31.2020.36185. *Metodika izmerenii massovykh dolei elementov v poroshkakh organomineral'nykh prob metodom atomno-emissionnoi spektrometrii s nepreryynym vvedeniem veshchestva v plazmu dugovogo razriada i integral'noi registratsiei spektrov fotodiodnymi lineikami* [Technique of measuring the mass fractions of elements in organomineral sample powders by atomic emission spectrometry with continuous introduction of a substance into an arc discharge plasma and integrated registration of spectra with photodiode arrays]. Irkutsk: IGC SB RAS, 2019. 42 p. (in Russian).
32. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Comparison of analytical possibilities of scintillation atomic emission spectrometry and automated mineralogy for studying of gold-bearing samples. In: *Advantage in Materials Science Research*. New-York: Nova Science Publishers Inc., 2016. Ch. 8, pp. 255-271.
33. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Goryacheva E.M., Sotskaya O.T., Labusov V.A., Neklyudov O.A., Dzyuba A.A. Noble metals in black shales of the Sukhoi Log gold deposit (East Siberia): evidence from scintillation arc atomic-emission spectrometry. *Russian Geology and Geophysics*, 2018, vol. 59, no. 8, pp. 997-1009. doi:10.1016/j.rgg.2018.07.019.
34. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Goryacheva E.M., Sotskaya O.T., Labusov V.A., Neklyudov O.A., Dzyuba A.A. Determination of Precious Metals in Geological Samples from Four Gold Ore Deposits of the North-East of Russia. *Journal of Analytical Chemistry*, 2018, vol. 73, no. 6, pp. 539-550. doi:10.1134/S1061934818040123.