

Применимость многомерных градуировок в атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом

***Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева**

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения
Российской академии наук (ИГХ СО РАН)
664033, Российская Федерация, Иркутск, ул. Фаворского, 1А*

**Адрес для переписки: Шабанова Елена Владимировна e-mail: shev@igc.irk.ru*

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

Последние достижения в области инструментальной аналитической химии связаны с разработкой приборов, регистрирующих множество аналитических сигналов и использующих разнообразные способы обработки информации, что, в свою очередь, требует использования прогрессивных математических приёмов для обработки большого объёма получаемых данных. Наибольший интерес многомерные подходы представляют для наук о Земле и жизни, т.к. большинство исследований основано на измерении химического состава сложных природных органоминеральных веществ и характеристики их составов, от которых напрямую зависят их свойства. Природные объекты по своему происхождению многомерны, поэтому традиционно для их изучения и аналитического контроля привлекают несколько методов анализа и одномерные приёмы обработки, чтобы достичь требуемой точности результатов. Применение специальных математических приёмов обработки аналитических сигналов в эмиссионных спектрах объективно снижает затраты при улучшении точности. В работе сделана попытка оценить необходимость применения в атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом многомерных градуировок при одновременном анализе разнотипных объектов. Рассмотрены разные варианты градуирования в двух методиках прямого атомно-эмиссионного определения массовых долей (1) F и (2) Li, P, B, Mn, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Sn, Ga, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, As, Ti, Ge, Bi и Cd (22 элемента) в порошковых пробах горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, зол, золотосеребряных руд и продуктов их переработки.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом, многомерная градуировка, прямой анализ, природные объекты.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 4, pp. 296-307

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.006

Applicability of multivariate calibrations in atomic emission spectrometry with arc discharge

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

*Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IGC SB RAS)
Favorsky Str. 1A, Irkutsk, 664033, Russian Federation*

**Corresponding author: Elena V. Shabanova, e-mail: shev@igc.irk.ru*

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

Recent achievements in the field of instrumental analytical chemistry are associated with the development of devices that register a variety of analytical signals and use a variety of information processing methods. Hence, the use of advanced mathematical techniques for the treatment of a large amount of data obtained is required. Multivariate approaches are of the greatest interest for the Earth and Life sciences since most studies are based on measuring the chemical composition of complex natural organomineral substances and describing their compositions, on which their properties directly depend. Natural objects are multidimensional in their origin, so several analysis methods and one-dimensional processing techniques are traditionally used

for their study and analytical control in order to achieve the required accuracy of the results. The special mathematical techniques for processing the analytical signals in emission spectra objectively reduces costs while improving accuracy. The authors in the current paper attempt to assess the need for the use of multivariate calibrations in atomic emission spectrometry with arc discharge while simultaneously analyzing different types of objects. Different variants of calibrations are considered for two techniques of direct atomic emission determination of F as well as Li, P, B, Mn, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Sn, Ga, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, As, Tl, Ge, Bi and Cd (22 elements) in powders of rocks, loose and bottom sediments, soils, ashes, gold-silver ores and products of their processing.

Key words: atomic emission spectrometry with arc discharge; multivariate calibration; direct analysis; natural objects.

ВВЕДЕНИЕ

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) является одним из старейших аналитических инструментальных методов. Фундаментальные основы метода АЭС были описаны более ста лет назад:

- каждый химический элемент в спектре излучения (эмиссии) имеет свой набор характеристических спектральных линий (идеальный спектр);
- интенсивность линий каждого элемента увеличивается пропорционально содержанию этого элемента в пробе.

Дальнейшее совершенствование метода заключалось в разработке новых источников возбуждения атомов и ионов; эффективных и надежных систем введения образцов; новых диспергирующих и фотоэлектрических регистрирующих систем, т.е. в развитии спектральных установок.

Термические источники возбуждения атомов и ионов позволяют получить спектры большинства элементов, присутствующих в образце. Оптические схемы атомно-эмиссионных приборов с помощью достаточно простой оптики в сочетании с многоканальными детектирующими устройствами регистрируют излучение в широком интервале длин волн при большом динамическом диапазоне. Таким образом, становятся очевидны преимущества прямой АЭС, как многоэлементного аналитического метода. Благодаря регистрации множества аналитических сигналов наиболее яркой становится тенденция определять всё больше число элементов с более низкими содержаниями (концентрациями), дополнительно уточнять формы вхождения элементов и структуру веществ. Поскольку существует немного многоэлементных методов с такими богатыми аналитическими возможностями, как у АЭС, то при условии дальнейших исследований применения прогрессивных математических приёмов для проектирования экспериментов и анализа большого объёма получаемых данных, этот метод имеет заманчивые перспективы.

В программной статье М. Margoshes [1] связывал перспективы развития атомно-эмиссионного анализа с его возможностью одновременного определения макро- и микроэлементов в пробе при минимальной информации о связях между зарегистрированными данными и составом образца в сочетании с элементарными вычислительными

процедурами. Margoshes отмечал, что нет смысла регистрировать большое количество данных до тех пор, пока не будут найдены способы обработки получаемой спектральной информации. Переход с фотографической регистрации на фотоэлектрическую привел к меньшему числу операций при обработке спектральной информации. Например, при фотографической регистрации обработка заключалась в построении характеристической кривой (для перевода почернения в интенсивность, нахождение места положения пика линии аналита), определение точек и интенсивности фона, построение одномерных градуировок, получение результатов анализа проб, затем проверка качества градуировки и полученных результатов. Вся спектральная информация хранилась на фотопластинках, а её обработка велась визуально или вручную, результаты записывали на бумаге. В настоящее время основным средством хранения, обработки и передачи любого вида информации является персональный компьютер, с помощью которого проводят кодирование информации. Развитие новых технологий регистрации спектров требует новых и более эффективных методов анализа данных, в то время как расширение возможностей персональных компьютеров позволило проводить более интенсивные вычисления, что, в свою очередь, открывает множество новых возможностей для совершенствования метода АЭС. Современные приборы производят регистрацию огромного числа эмиссионных линий одновременно. В результате данные содержат не только больше информации о присутствующих элементах в образцах, но и относительные интенсивности различных линий одного и того же элемента, что отражает разнообразные процессы, происходящие в спектральном источнике [2-4]. В связи этим, стало эффективным использование многомерных математических способов обработки спектральных данных и теперь можно разрабатывать сложные программные приложения.

В случае АЭС многомерность наблюдается (1) при регистрации спектров на одной и той же длине волны излучения одного и того же аналита при последовательном измерении сигнала, который разделён во времени на части системой регистрации или за счёт последовательно высвечиваемых импульсов излучения от отдельных частиц вещества, содержащих аналит, а также (2) при одновременной регистрации групп спектральных линий одного/

нескольких элементов. Каждый вариант регистрации можно использовать для количественного определения, так как результатом химических измерений является регистрируемая величина сигнала, т.е. последовательностей сигнала или функций сигнала. В любом случае, в спектре анализируемых веществ наблюдаются спектральные и неспектральные помехи. Проблема заключается в том, чтобы определить связь между измеряемым свойством и содержанием (концентрацией), и она усложняется тем, что для образцов, содержащих несколько форм вхождения элементов, может присутствовать несколько не повторяющихся видов помех. Кроме этого, матричные эффекты могут искажать интенсивности эмиссионных линий элементов, а также влиять на относительную распространённость нейтральных и ионизированных атомов в плазме, их взаимодействие/столкновений в плазме и самопоглощение. Задача аналитика заключается в построении надёжной градуировки – корректной градуировочной модели, которая адекватно отражает связь отклика сигнала и содержание аналита в анализируемом материале. Идеальная градуировочная модель учитывает все процессы, влияющие на формирование аналитического сигнала, т.е. атомизацию образца, испускание и поглощение энергии плазмы атомами и молекулами, их рекомбинацию, преобразование излучения в измеряемый сигнал, а также особенности и характеристики спектрального оборудования и т.д. [2, 4, 5]. Из-за сложности понимания физических процессов, проходящих в дуговом разряде, и их слабой изученности, не существует идеальной градуировочной модели [2, 4].

Поэтому всё чаще аналитики используют в своей практике многомерные приёмы математической обработки спектральных данных для выбора спектральных линий, выделения полезных аналитических сигналов и построения градуировок, так и для контроля качества результатов анализа [6-9]. Бесчисленное число публикаций с описанием новых или улучшенных аспектов градуировки указывает на развитие научных исследований в области градуирования и касаются разнообразных аналитических методов, но не АЭС с дуговым разрядом (ДР). В этих работах показано, что превосходство одного типа градуировки над другим для одного набора данных не может быть однозначно применимым к другому набору данных, поскольку относительная производительность разных типов градуировки всегда зависит от структуры данных [5, 9]. Вопрос о том, зависит ли относительная эффективность методов от размера градуировочных данных, неясен и обычно игнорируется [10]. Хотя правильность результатов значительно улучшается при использовании нескольких линий для одного элемента, благодаря частичному учёту матричных эффектов и индивидуальных для каждой линии спектральных помех [3-5, 8, 9, 11]. При этом остаются открытыми

вопросы о необходимости применения таких многомерных приёмов обработки спектральных данных и определении круга аналитических задач, для которых они наиболее эффективны. В настоящей работе сделана попытка оценить необходимость применения в АЭС ДР многомерных градуировок при одновременном анализе разнотипных неохарактеризованных объектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Большинство исследований в науках о Земле и жизни основано на измерении химического состава сложных природных органо-минеральных веществ и характеристике их составов, поэтому наибольший интерес представляют многомерные подходы для одновременного анализа разнотипных объектов (горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, зол, золотосеребряных руд и продуктов их переработки) прямыми методиками АЭС ДР. Условия применимости математических методов для градуировки таких методик оценены с помощью стандартных образцов (СО) разнообразных природных сред, благодаря которым можно наблюдать разные влияния на аналитические сигналы при их стабильности во времени.

Аналитические методики

В работе рассмотрены две методики прямого атомно-эмиссионного определения массовых долей (1) фтора [12] и (2) двадцати двух элементов (Li, P, B, Mn, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Sn, Ga, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, As, Tl, Ge, Bi и Cd) [13] в порошковых пробах. В этих методиках для минимизации случайной погрешности и повышения точности определения содержаний, предсказанных по измерениям реальных образцов, найденные содержания были усреднены по двум повторным измерениям. В литературе отмечается необходимость использования большего числа повторных измерений, однако более трёх параллельных оказывается экономически не выгодно, а более шести – не дают дополнительной выгоды со статистической точки зрения [14]. Спектры испускания для стандартов и исследуемого вещества проб получают в идентичных условиях. Для получения достоверного результата определения и расчёта его метрологических характеристик проводят два параллельных измерения каждого образца (пробы).

В обсуждаемых методиках не используется изменение агрегатного состояния анализируемого вещества, поэтому при введении вещества в плазменный разряд по способу вдувания-просыпки ярко проявляются систематические погрешности, обусловленные разнообразным минеральным и гранулометрическим составом, матричными влияниями и спектральными помехами, даже для легколетучих

элементов (Ag, As, Bi, Ge и др.). В методике определения фтора по первым кантам спектра двухатомной молекулы CaF влияние химического и минерального состава проб на результаты определения фтора минимизировали буферированием. Состав буфера (50 % мас. графитового порошка чда., 43 % мас. CaO и 7 % мас. NaCl) подобран таким образом, чтобы в плазме присутствующий в пробах фтор образовывал устойчивые к диссоциации молекулы, излучение которых при регистрации спектров позволяет надёжно фиксировать молекулярную полосу CaF.

Операционные условия (работа генератора, время регистрации спектров и регистрируемые аналитические линии) и условия вычисления аналитических параметров линий аналитов в каждой методике выполнялись, согласно их задокументированным прописям [12, 13]. При многомерном градуировании снижение погрешностей достигается использованием линий макроэлементов, линий-аналогов мешающих элементов и группы линий аналита (одновременно атомные и ионные спектральные линии). В любом случае, содержание аналитов в пробах устанавливается по спектрам образцов сравнения, к которым относятся государственные, отраслевые и предприятий стандартные образцы, а также искусственные аттестованные смеси состава природных и техногенных сред [12, 13, 15, 16].

Оборудование и материалы

Методики реализованы на спектральном комплексе, состоящем из полуавтоматической установки «Поток» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия), дифракционного спектрографа ДФС-458 С (НПО КОМЗ, Россия) и многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия). Комплекс обеспечивает:

- испарение материала пробы дисперсных проб, вводимых по способу вдувания-просыпки в горизонтальную дугу переменного тока;
- возбуждение атомов и молекул в плазме дугового разряда;
- преобразование излучения в полихроматический спектр и его фотоэлектрическую регистрацию в диапазоне 190÷360 нм с обратной дисперсией 0.54 нм/мм (третья решётка спектрографа) или в диапазоне 290÷546 нм с обратной дисперсией 0.8 нм/мм (вторая решётка спектрографа и сине-зелёный фильтр) путём преобразования квантов света в электрические сигналы и далее в цифровую форму, с передачей их в компьютер.

Калибровка спектрального комплекса выполняется в соответствии с его правилами эксплуатации, а режимы его управления для получения и регистрации спектров задаются и реализуются в коммерческом программном обеспечении «Атом» и «Дуга» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия).

Математические методы обработки спектральной информации и приёмы оценки применимости градуировок

Градуировка устанавливается по спектрам образцов сравнения и базируется на эмпирической формуле Ломакина-Шайбе

$$I = aC^b, \quad (1)$$

где I – интенсивность спектральной линии; C – содержание элемента; a и b – некоторые постоянные, зависящие от свойств излучающих атомов и способа возбуждения спектра, т.е. этими коэффициентами только частично определены спектральные и матричные влияния на интенсивность спектральной линии. При измерении аналитического сигнала на конкретной длине волны используют одномерные градуировки, если же наблюдают аналитические сигналы группы линий одного и того же аналита, то применяют многомерное градуирование.

Как правило, в классическом (одномерном или линейном) виде для упрощения расчётов, градуировочная модель – это логарифмированное уравнение (1)

$$\lg ap = a_1 + a_2 \lg c, \quad (2)$$

где $\lg ap$ и $\lg c$ – вектора логарифмов численной оценки интенсивности спектральной линии и массовой доли элемента соответственно; a_1 – вектора регрессионных коэффициентов. В многомерном виде, где многомерность выражена числом групп линий одновременно определяемых элементов, участвующих в градуировании,

$$\lg AP = A \times \lg C + E, \quad (3)$$

где $\lg AP$ и $\lg C$ – матрицы логарифмов аналитических параметров, вычисленных на длине волны каждой спектральной линии из используемой группы, и массовых долей элементов соответственно; A – матрица регрессионных коэффициентов, найденных в соответствии с типом многомерной градуировочной модели. Коэффициенты могут быть определены обычным методом наименьших квадратов (МНК), ранговой регрессий, множественной линейной или нелинейной регрессий, проекционными регрессионными методами с выделением латентных структуры. Наиболее распространённым статистическим методом является регрессия наименьших квадратов, которая по данным при минимизации остаточной суммы квадратов находит «наилучшую аппроксимацию». Обычно градуировочная задача предполагает линейную зависимость между откликом системы и содержанием аналита, однако градуировка становится нелинейной, когда присутствуют высокие уровни шума в данных [6, 7], что типично для АЭС при работе с твёрдыми образцами. В работе используются классическая одномерная градуировка (МНК) и два типа n -мерных

градуировок: множественная линейная регрессия (МЛР) и регрессия на проекции латентных структур (РПЛС) [10, 15, 16].

Со статистической точки зрения наиболее известной линейной моделью является МЛР, в которой используется несколько переменных, причём они могут быть сильно коллинеарными. Модели на основе МЛР удобны, как для градуирования, так и предсказания (определение содержаний) при условиях, что наблюдается линейная зависимость между интенсивностью аналитических сигналов элементов, включённых в модель, и их содержанием, а предсказание выполняется в диапазоне определяемых содержаний аналита (области определения градуировки). Другим широко известным является проекционный метод – РПЛС, в котором регрессия состоит из двух параллельных действий – одновременного разложения матриц со спектральными данными и содержаниями. Это линейный метод, но вполне хорошо работает с данными со средней нелинейностью [6, 10], что часто присутствует в данных АЭС с дуговым разрядом.

Градуировки для разных аналитов выполнялись в ПО «Атом», только МНК, и «ИПП АРДЭС» (интегрированный программный продукт автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров, ООО «Спектр-Информ», Россия), только МЛР и РПЛС.

Оценка качества градуировки в статистической литературе основывается на следующих показателях: коэффициенте корреляции (R^2) и среднеквадратичной ошибке предсказания (RMSEP). Мы дополнительно при оценивании качества результатов используем оценку относительной систематической погрешности (ОСП), так как относительные величины являются более устойчивыми оценками. В случае прямого анализа методом АЭС ДР, когда анализируемое вещество не проходит дополнительной обработки, кроме измельчения, матричные и спектральные влияния оказывают максимальное воздействие на получаемый результат, размах ОСП следует считать мерой отличия химического состава всего набора образцов в обучающей выборке. Размах относительной систематической погрешности является интервальной оценкой качества градуировки при обучении и тестировании. Его величина показывает, насколько модель градуировки способна учесть различие составов градуировочных образцов [16]. Такая оценка не накладывает ограничений на тип и размерность градуировочной модели.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основное требование к стандартным образцам, участвующим в градуировке, заключается в их адекватности по составу к анализируемым объектам. Однако применение в единой МНК-градуировке (одномерной) разнотипных стандартов может ухудшить точность предсказания. В таких случаях в прямых методах используют классификацию анализируемых образцов, т.е. вариации матричного влияния

контролируют [2, 5, 9 и др.]. Для неохарактеризованных объектов такой подход не всегда реализуем. С другой стороны, вариации матричных влияний можно корректировать многомерной градуировкой и тщательным составлением обучающей выборки из образцов. Теоретически идеальная обучающая выборка для анализа неизвестного состава образцов должна охватывать наиболее широкий диапазон объектов и вариации содержаний макро-, микро- и следовых элементов. Если пространство содержаний обучающей выборки не имеет пробелов («дыр»), тогда всегда для образцов неизвестного состава будет существовать аналог из обучающей выборки. В случае определения фтора в природных объектах при требовании знания содержаний узкого круга элементов (табл. 1), составление обучающей выборки достаточно легко выполнимо – в мире существует достаточно образцов с установленными содержаниями фтора и макроэлементов. Поэтому для определения фтора в ПО «Атом» использованы индивидуальные градуировки первой степени для следующих групп объектов: (1) горные породы и руды; (2) почвы, речные, озерные и терригенные осадки, золы; а в ИПП АРДЭС использована единая многомерная градуировка.

В методике определения массовых долей 22 элементов в горных породах, рыхлых отложениях, донных осадках, почвах и золе построение многомерных градуировок оказывается затруднительным из-за отсутствия аттестованных (хотя бы охарактеризованных) содержаний всех требуемых элементов в разнообразных матричных стандартных образцах [17]. Например, сложность построения многомерных градуировок для Au, Ag, As, Bi, Ge и Ti связана с тем,

Таблица 1

Список спектральных линий, включённых в МЛР-градуировку для определения фтора

Table 1

List of spectral lines included in the MLR calibration for the determination of fluorine

Элемент	Длина волны (нм); степень ионизации	Роль в структуре градуировочной модели
CaF	529.11	Группа линий аналита
	529.29	
	529.86	
	531.48	
Si	I 298.76	Учёт неспектрального влияния основы
Ca	II 349.51	
	II 484.73	
Na	I 330.23	Учёт спектральных помех
Fe	I 301.61	
	II 528.36	
	I 532.41	
Ti	II 308.80	Учёт спектральных помех
Cr	I 475.61	

Таблица 2

Результаты определения фтора в стандартных образцах методами наименьших квадратов (МНК) и множественной линейной регрессии (МЛР)

Table 2

Results of fluorine determination in CRMs using the ordinary least squares or multiple linear regressions

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

что для большинства градуировочных СО, в которых установлены содержания этих аналитов, содержания макроэлементов не аттестованы. И, наоборот, в СО с установленными содержаниями макроэлементов нет информации о содержании Au, Ag и других микроэлементов, что необходимо при построении многомерных градуировок. Кроме этого, на величину интегрального сигнала Au влияют размеры частиц, содержащих золото, их распределение в пробе и представительность аналитической навески. Поэтому, даже зафиксировав факт какого-либо матричного влияния на линии этих элементов, невозможно применить многомерное градуирование для его корректировки. В этом случае можно осуществить многомерное градуирование только для узкого круга объектов после классификации СО по типам, но это не гарантирует правильного определения аналитов в неизвестных пробах, или изменить способ регистрации спектров с интегрального на сцинтилляционный (крайне важно при определении благородных металлов) [18].

Влияние состава исследуемых образцов на точность результатов определения фтора полностью не компенсируется только буферированием (табл.

2). Это же справедливо и для результатов определения некоторых аналитов в СО горных пород, руд, осадков, почв и золы ТЭС (табл. 3), т.е. при МНК-градуировке наблюдаются большие систематические погрешности из-за разнообразия минерального и гранулометрического состава, матричных влияний и спектральных помех даже для легколетучих элементов, которые полностью успевают испариться из поступающей в разряд аналитической навески. Предсказания содержания Sb для обучающей и тестовой выборок СО разнообразного макросостава по МНК- и МЛР-градуировками, а также их размахи ОСП показаны на рисунке. Точное измерение интенсивности аналитических линий с использованием фотоэлектрической регистрации без многомерного градуирования не обеспечивает пользователей надёжной аналитической информацией. Снижение систематических погрешностей достигается с помощью индивидуальных многомерных градуировок для каждого аналита [13].

Результаты определения фтора в СО разнообразного состава (табл. 4), полученные по единой градуировке при разбавлении вещества образцов нейтральной средой (кварцит с суммарным содер-

Таблица 3

Аттестованные (А) и определённые с помощью МНК, МЛР и РПЛС градуировок содержания (г/т) некоторых аналитов в СО разного состава

Table 3

Contents certified (A) and determined by OLS, MLR and PLS calibrations (mg / kg) in some analytes in CRMs of different composition

Образец	Содержание														
	Li			P			B			V					
Тип	А	МЛР	МНК	А	МЛР	МНК	А	МЛР	МНК	А	МЛР	МНК	А	РПЛС	МНК
Породы	СА-1	58 ± 7	51 ± 1	54 ± 11	790 ± 44	790 ± 10	830 ± 170	87 ± 21	76 ± 7	73 ± 8	170 ± 30	130 ± 10	178 ± 40		
	СГ-1А	390 ± 20	390 ± 60	550 ± 10	60 ± 13	61 ± 1	73 ± 1	10 ± 1	13 ± 1	4.0 ± 0.1	5 ± 1	4.0 ± 0.3	7 ± 1		
	СГД-2	12 ± 2	12 ± 1	< 15	4500 ± 85	4100 ± 70	3550 ± 150	15	17 ± 1	18 ± 0.3	250 ± 24	250 ± 120	196 ± 50		
	СИ-1	2.5	< 10	15 ± 5	65 ± 17	47 ± 2	194 ± 10	–	6.5 ± 0.4	4 ± 0.03	23 ± 7	21 ± 1	48 ± 1		
	СКД-1	30 ± 4	29 ± 3	20 ± 2	740 ± 44	710 ± 3	611 ± 60	46 ± 8	41 ± 1	47 ± 2	96 ± 10	100 ± 5	101 ± 3		
	СТ-1А	14 ± 2	14 ± 1	< 15	910 ± 44	1000 ± 20	939 ± 60	15 ± 2	13 ± 1	15 ± 0.3	320 ± 20	290 ± 20	270 ± 40		
Руда	СЗК-3	10	< 10	99 ± 37	1500	1400 ± 100	1280 ± 500	40	37 ± 2	22 ± 1	–	110 ± 2	35 ± 1		
Осадки	БИЛ-1	37 ± 4	39 ± 2	45 ± 4	1500 ± 65	1700 ± 70	2780 ± 190	34 ± 6	40 ± 1	34 ± 1	110 ± 11	99 ± 3	124 ± 10		
	СГХМ-3	20 ± 5	20 ± 3	53 ± 8	7900 ± 218	5800 ± 10	3400 ± 20	13 ± 4	13 ± 1	9.0 ± 0.5	70 ± 10	64 ± 1	58 ± 5		
	ЗУК-2	9	< 10	< 15	100	100 ± 10	146 ± 20	70	100 ± 1	115 ± 10	63 ± 7	53 ± 1	18 ± 1		
Почвы	СКР-1	50 ± 10	45 ± 2	38 ± 2	440 ± 44	430 ± 20	550 ± 40	60 ± 20	67 ± 5	71 ± 6	180 ± 30	130 ± 2	200 ± 10		
	СЧТ-1	23 ± 3	30 ± 3	48 ± 19	790 ± 87	920 ± 30	1290 ± 20	56 ± 4	67 ± 7	71 ± 7	78 ± 7	110 ± 10	120 ± 10		
Образец	А	РПЛС	МНК	А	МЛР	МНК	А	МЛР	МНК	А	РПЛС	МНК	А	РПЛС	МНК
Тип	W			Sb			Bi			Cd					
	СА-1	1.1	1.1 ± 0.1	1.7 ± 0.3	–	2.1 ± 0.7	1.9 ± 1.0	–	0.7 ± 0.2	< 1	–	0.7 ± 0.2	< 1		
Породы	СГ-1А	2.3 ± 0.4	2.3 ± 0.3	2.2 ± 0.2	0.7	1.3 ± 0.1	< 1.5	3	3.7 ± 1.0	3.9 ± 0.4	0.2 ± 0.002	< 0.5	< 1		
	СГД-2	0.7	0.7 ± 0.4	1.0 ± 0.1	–	1.5 ± 0.1	< 1.5	–	0.5 ± 0.1	< 1	–	1.0 ± 0.2	1.9 ± 1.0		
	СИ-1	–	1.2 ± 0.2	1.1 ± 0.03	–	< 0.5	< 1.5	–	0.9 ± 0.04	3.2 ± 0.1	–	1.1 ± 0.2	< 1		
	СКД-1	–	0.8 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.8	0.8 ± 0.1	2.0 ± 0.5	–	0.6 ± 0.1	< 1	–	< 0.5	< 1		
	СТ-1А	0.7 ± 0.1	0.9 ± 0.2	1.3 ± 0.1	1	1.2 ± 0.2	1.9 ± 0.8	–	0.5 ± 0.1	< 1	0.1	< 0.5	1.0 ± 0.4		
	СЗК-3	20	17 ± 7	20 ± 2	200 ± 20	210 ± 50	155 ± 10	1.5	2.3 ± 0.1	7.9 ± 0.5	5	6.6 ± 0.5	3.6 ± 0.5		
Осадки	БИЛ-1	4.3	3.6 ± 0.1	2.5 ± 0.3	0.95	1.0 ± 0.1	2.3 ± 0.1	–	1.2 ± 0.2	1.6 ± 0.03	–	< 0.5	< 1		
	СГХМ-3	25 ± 7	30 ± 5	12 ± 1	–	3.6 ± 0.1	7.0 ± 0.1	–	4 ± 0.3	5.8 ± 0.12	–	2.1 ± 0.1	1.4 ± 0.2		
	ЗУК-2	1.4	1.5 ± 0.3	< 0.7	3 ± 0.5	3.6 ± 0.2	1.9 ± 0.1	0.5	0.9 ± 0.02	< 1	0.2	0.5 ± 0.1	< 1		
Почвы	СКР-1	–	3.0 ± 0.4	3.1 ± 0.2	–	0.9 ± 0.2	2.9 ± 0.1	–	1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.07	0.1 ± 0.03	< 0.5	< 1		
	СЧТ-1	–	2.6 ± 0.2	3.2 ± 1.0	–	2.1 ± 0.3	1.5 ± 0.1	–	0.6 ± 0.1	< 1	0.1 ± 0.02	< 0.5	< 1		

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

Note: A dash (–) indicates the absence of a certified (recommended) value.

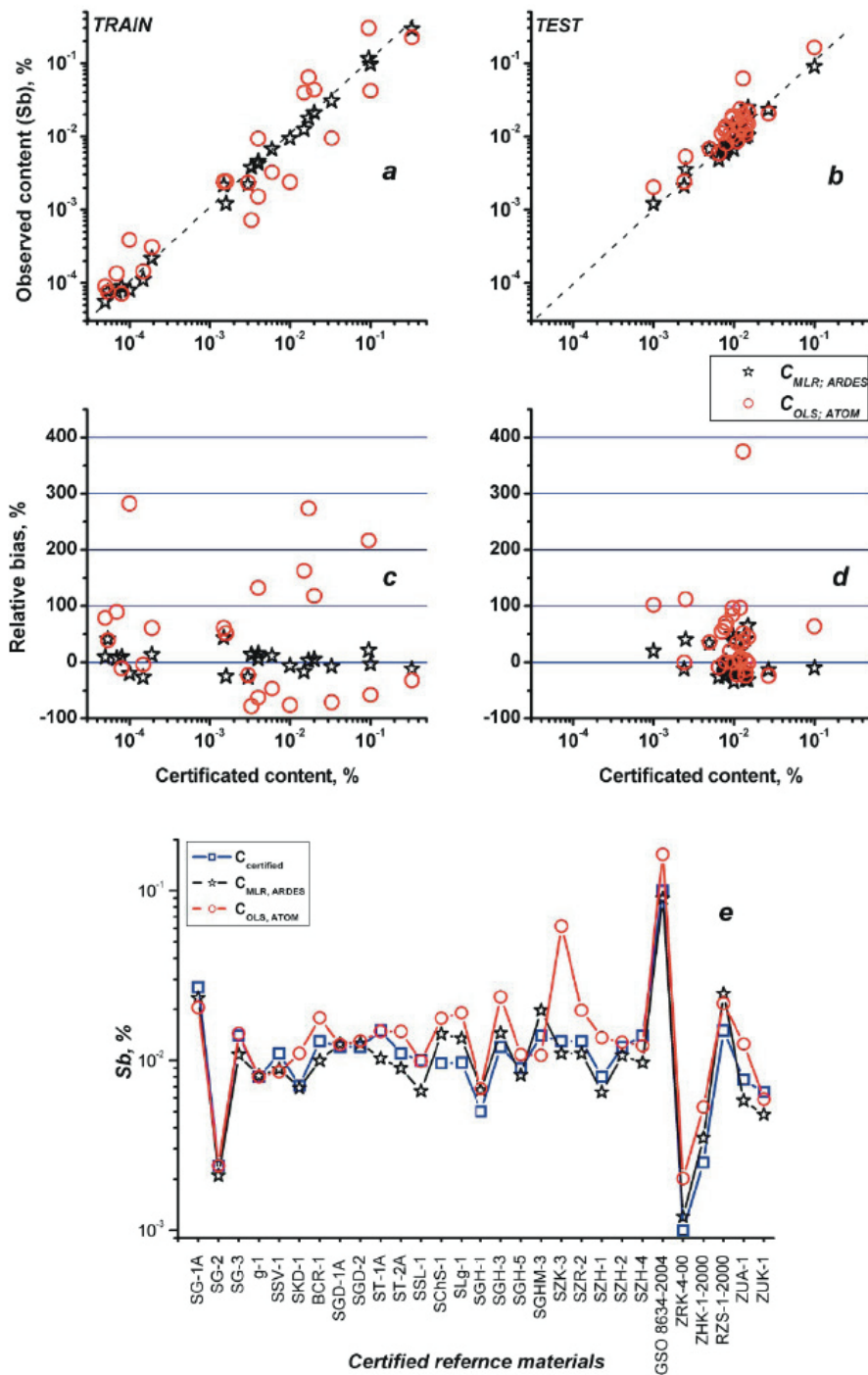


Рис. Результаты определения Sb в стандартных образцах обучающей (a) и тестовой (b) выборок, полученные МНК и МЛР градуировками (АТОМ и АРДЭС, соответственно) с соответствующими значениями относительной систематической погрешности (c, d), а также аттестованные и найденные МНК и МЛР-градуировками содержания Sb в стандартных образцах тестовой выборки (e).

Fig. Sb content in the CRMs of the training (a) and test (b) sets obtained by the OLS and MLR calibrations (software ATOM and ARDES respectively) with the corresponding values of the relative bias (c, d), as well as Sb content certified and found by the OLS and MLR calibrations in the CRMs from the test sample (e).

жанием примесей менее 1 % мас.), подтверждают вывод о полезности многомерного градуирования даже для методики с буферированием. Для всех зашифрованных стандартных образцов ОСП результатов не превышает 15 %, что говорит о незначительности неучтённых латентных процессов, происходящих в плазме.

Результаты определения некоторых элементов в пробах горных пород и полиметаллических руд АЭС с дуговым разрядом по методике [13] и индуктивно связанной плазмой (ИСП) приведены в табл. 5. Результаты АЭС ИСП получены в лаборатории Stewart Geochemical and Assay (Москва) и представляют совокупность двух методик: по одной

Таблица 5
Результаты определения (г/т) некоторых элементов в пробах горных пород и полиметаллических руд АЭС с дуговым разрядом {} и индуктивно связанной плазмой {}

Table 5

Contents (mg / kg) of some analytes in the samples of rocks and polymetallic ores by AES with arc discharge {} and inductive coupled plasma {}

Тип объекта	Название проб	P		V		Cr		W		Mo		Sn		Ga		
		{}	{II}	{}	{II}	{}	{II}	{}	{II}	{}	{II}	{}	{II}	{}	{II}	
Горные породы	PR2100083	380	357	28	12	65	52	8.1	<20	3.2	3.1	<20	20	34		
	25965	810	842	120	155	75	95	2.1	<20	12	18	46	42	25		
	№1	710	642	130	121	380	306	22	31	6.6	6.4	<1,5	16	11		
Руды	AS26a5007	770	461	88	-	30	-	2.1	-	150	158	2,3	18	-		
	204406	210	459	70	-	31	-	1.9	-	1.2	<10	360	<10	-		
	МК-15.8.2	1100	1040	67	-	180	-	2.9	-	1.1	<10	20	40	-		
Горные породы	PR2100083	Pb		Cu		Zn		Ag*		Au*		Sb		As*		
		{}	{II}	{}	{II}	{}	{II}	{}	{II}	{}	{II}	{}	{II}	{}	{II}	
		15	8	35	29	47	21	0.21	<0.5	1.1	<1.0	2.4	<5.0	10500	9294	
	25965	455	499	160	190	1500	1377	2.7	2.1	<0.9	<1.0	2.4	<5.0	79	60	
		№1	47	31	1100	575	210	222	0.68	<0.5	<0.9	<1.0	9	7.3	170	133
		AS26a5007	4	<100	7000	5500	40	<100	1.3	<5.0	<0.9	<1.0	30	<50	62	<50
Руды	204406	>1%	44.7%	740	533	>3%	14.8%	>11	4105	<0.9	<1.0	3400	4315	25	<50	
	МК-15.8.2	50	<100	>1%	5.84%	<200	<100	11	12	<0.9	5.1	26	<50	30	<50	
	Ti*		Bi		Cd											
Горные породы	PR2100083	{}	{II}	{}	{II}	{}	{II}	{}	{II}	{}	{II}	{}	{II}	{}	{II}	
		1.0	<5.0	50	28	<1.0	<1.0									
		3.3	<5.0	3.1	<5	12	11									
Руды	AS26a5007	<0.3	<5.0	36	13	3.5	2.0									
		<0.3	<5.0	1.1	<50	<1.0	<10									
		204406	0.64	<50	<0.3	<50	800	882								
МК-15.8.2	<0.3	<50	7.2	<50	3.3	<10										

Примечание: прочерк (-) указывает на отсутствие результатов анализа, звёздочкой (*) отмечены элементы, содержания которых определены с помощью МНК-градуировки.
Note: A dash (-) indicates the absence of analytical results, an asterisk (*) marks the elements whose contents are determined by OLS-calibration.

Таблица 6

Результаты определения (г/т) некоторых элементов в пробах почв, полученные АЭА ДР {I}, ПАЭА {III}, РФС {IV} и ААС {V}

Table 6

Contents (mg / kg) of some elements in soil samples obtained by AES with arc discharge {I}, flame AES {III}, X-ray {IV} and atomic absorption {V} spectrometry

Тип объекта	Название проб	Li		P		Mn			Ni		Co		V		Cr		Cu		Zn	
		{I}	{III}	{I}	{IV}	{I}	{IV}	{V}	{I}	{V}	{I}	{V}	{I}	{V}	{I}	{V}	{I}	{V}	{I}	{V}
Почва с углём и золой (территория ТЭС)	2010-4	22	21	635	770	690	620	595	25	24	14	10	50	–	59	72	51	40	120	104
Уголь	2010-5	12	10	168	–	< 140	150	120	6.0	7.0	4.7	4	52	–	35	20	8.5	12	40	20
Почва (промышленная зона)	2010-6	23	21	655	570	950	750	925	59	56	15	12	65	60	97	119	99	96	160	166
	2010-9	23	26	980	1220	750	780	875	50	39	15	18	79	90	57	107	210	295	310	305
Почва (юридически точный район)	2010-25	26	26	1200	1600	570	660	690	15	27	9.2	11	90	80	63	71	22	26	86	82
	2010-38	27	42	1150	1210	650	700	820	41	25	13	13	77	90	64	59	35	24	97	92

Примечание: прочерк (–) указывает на отсутствие результатов анализа.**Note:** A dash (–) indicates the absence of analytical results.

проводится анализ только горных пород, по другой – рудных проб. Таким образом, при многомерном градуировании в прямом анализе разнообразных типов объектов появляется возможность точного определения большого числа элементов с более низкими содержаниями, чем в АЭС ИСП, за исключением золота. В табл. 6 приведены результаты анализа почв методом АЭС ДР и сочетанием методов рентгенофлуоресцентой, пламенной АЭС и атомно-абсорбционной спектрометрией (соответственно, **РФС, ПАЭС, и ААС**). Такое сочетание трёх методов типично при необходимости определения широкого круга элементов, хотя является экономически достаточно затратным. Многомерное градуирование (табл. 5 и 6), используемое для определения лития, фосфора, марганца, ванадия, никеля, кобальта, хрома, вольфрама, молибдена, олова, галлия, свинца, меди, цинка, сурьмы, висмута, кадмия по методике [13], обеспечивает пользователей результатами хорошо сопоставимыми с результатами независимых аналитических методов. Определение серебра, мышьяка и таллия возможно АЭС ДР с МНК-градуировкой только в случае использования классификации СО и проб на группы объектов: (1) горные породы и руды; (2) почвы, речные, озерные и терригенные осадки, золы. Необходимо отметить, что все аналитические методы, за исключением АЭС ДР, оперируют аналитическими навесками 200-500 мг, а круг одновременно определяемых элементов РФС, ААС и ПАЭС значительно уже, чем у атомно-эмиссионных методик. Кроме этого, для ААС, ПАЭС и АЭС ИСП необходим перевод твёрдых образцов в раствор, что приводит к определению

меньшего числа аналитов и сужению диапазонов их определяемых содержаний, т.е. потери значительной доли информации о веществе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При анализе природных твёрдых объектов вариации в матричном составе или структуре фаз, в которых находятся исследуемые элементы, приводят к изменениям температуры плазмы и значительно влияют на величину аналитического сигнала, и, как следствие, результаты прямых методик АЭС с непрерывным введением вещества порошковых проб в плазму дугового разряда, получаемые с помощью одномерного градуирования, имеют значительные погрешности из-за фракционного испарения вещества и матричных эффектов. Классический вариант снижения матричных эффектов путём буферирования образцов не всегда обеспечивает надёжность результатов, поэтому дополнительно требуется при МНК-градуировании разделение СО и проб на группы (1) горные породы и руды; (2) почвы, речные, озерные и терригенные осадки, золы. Тогда как использование многомерного градуирования в методиках АЭС с дуговым разрядом по способу вдувания-просыпки обеспечивает улучшение правильности результатов анализа. При работе с пробами неизвестного состава предпочтительней работать по единой многомерной градуировке, построенной по СО горных пород, руд, золе углей, почв, речных, озерных и терригенных осадков. Диапазоны определяемых содержаний и точность результатов вычисленных с помощью многомерных градуиро-

вок, которые учитывают возможное спектральное и матричное влияние в образцах, выше. Однако для такого градуирования при анализе образцов неизвестного состава требуется обучающая выборка СО, в которой охвачен наиболее широкий диапазон объектов и вариации содержаний макро-, микро- и следовых элементов, что не для всех элементов и в разнообразных средах всегда возможно реализовать. Таким образом, многомерное градуирование добавляет трудностей при создании обучающей выборки, но повышает точность результатов анализа без дополнительной классификации стандартных образцов и проб по типам.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

Авторы выражают признательность за предоставленные результаты, полученные методом АЭС-ИСП Избаш О.А., Stewart Geochemical and Assay (Formerly Alex Stewart Group Ltd.), Москва; РФС – д.х.н. Гуничевой Т.Н. и ААС – к.х.н. Пройдаковой О.А., ИГХ СО РАН, Иркутск.

ACKNOWLEDGEMENTS

Current analytical studies were implemented 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 Education and Science of the Russian Federation on research topic № 0284-2021-0005 «Development of methods for studying the chemical and structural composition of natural and man-made environments in Earth sciences».

The authors express their gratitude to Izbash O.A., Stewart Geochemical and Assay (Formerly Alex Stewart Group Ltd.), Moscow for the results obtained using ICP-AES; T.N. Gunicheva, DSc. and O.A. Proydakova, PhD., IGC SB RAS, Irkutsk for the X-ray spectrometry and the AAS & FAES results, respectively.

ЛИТЕРАТУРА

- Margoshes M. Data acquisition and computation in spectrochemical analysis: a forecast // *Spectrochim Acta. Part B: At. Spectrosc.* 1970. V. 25. P. 113–122.
- Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М.: Наука, 1980. 159 с.
- Danzer K., Wagner M. Multisignal calibration in optical emission spectroscopy // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1993. V. 346, № 6–9. P. 520–524.
- Weiss Z. Emission yields and the standard model in glow discharge optical emission spectroscopy: links to the underlying physics and analytical interpretation of the experimental data // *Spectrochim. Acta. Part B: At. Spectrosc.* 2006. V. 61, № 2. P. 121–133.
- Dyar M.D., Carmosino M.L., Brevers E.A., Ozanne M.V., Clegg S.M., Wiens R.C. Comparison of partial least squares and lasso regression techniques as applied to laser-induced break-down spectroscopy of geological samples // *Spectrochim Acta. Part B: At. Spectrosc.* 2012. V. 70, № 4. P. 51–67.
- Geladi P. Some Recent Trends in the Calibration Literature // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 2002, V. 60, № 1–2. P. 211–224.
- Hopke P.K. The evolution of chemometrics // *Anal Chim Acta*, 2003. V. 500. P. 365–377.
- Oliveira A.F., Gonzalez M.H., Nogueira A.R.A. Use of multiple lines for improving accuracy, minimizing systematic errors from spectral interferences, and reducing matrix effects in MIP OES measurements // *J. Microchem.* 2018. V. 143. P. 326–330.
- Anderson R.B., Bell III J.F., Wiens R.C., Morris R.V., Clegg S.M. Clustering and training set selection methods for improving the accuracy of quantitative laser induced break-down spectroscopy // *Spectrochim Acta. Part B: At. Spectrosc.* 2012. V. 70, № 4. P. 24–32.
- Cook R.D., Forzani L. PLS regression algorithms in the presence of nonlinearity // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 2021. V. 213, 104307.
- Vasilyeva I.E., Shabanova E.V. Calibration model of simultaneous multielement atomic-emission analysis using analytical line groups of each determined element // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. V. 361. P. 280–282.
- ФР.1.31.2015.20474. Определение массовых долей фтора в порошковых пробах. Методика количественного химического анализа горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, зол, шлаков, руд и продуктов их переработки методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с фотоэлектрической регистрацией спектров и введением вещества в дуговой разряд по способу вдувания-просыпки. Иркутск, ИГХ СО РАН, 2014. 26 с.
- ФР.1.31.2020.36185. Методика измерений массовых долей элементов в порошках органоминеральных проб методом атомно-эмиссионной спектроскопии с непрерывным введением вещества в плазму дугового разряда и интегральной регистрацией спектров фотодиодными линейками. Иркутск, ИГХ СО РАН, 2019. 42 с.
- Raposo F. Evaluation of analytical calibration based on least-squares linear regression for instrumental techniques: A tutorial review // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016. V. 77. P. 167–185.
- Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2012. Т. 78. № 1(II). С. 14–24.
- Shabanova E., Vasilyeva I. Modeling of data structure for multivariate calibration in atomic emission spectrometry // *Progress in Chemometric research.* New York: NOVA Science Publishers, 2005. P. 137–149.
- Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения // *Журнал аналитической химии.* 2017. Т. 72, № 2. С. 99–118.
- Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектроскопия для определения благородных металлов: современное состояние и перспективы / В кн.: Аналитический контроль благородных металлов. Сер. «Мир химии» Под ред. Ю.А. Карпова, В.Б. Барановской, Л.П. Житенко. Москва, 2019. С. 79–121.

REFERENCES

- Margoshes M. Data acquisition and computation in spectrochemical analysis: A forecast. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1970, vol. 25, pp. 113–122. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(70\)80015-5](https://doi.org/10.1016/0584-8547(70)80015-5).
- Raikhbaum, Ya.D., *Fizicheskie osnovy spektral'nogo analiza [Physical Basis of Spectral Analysis]*, Moscow: Nauka, 1980. 159 p. (in Russian).
- 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.
- Weiss Z. Emission yields and the standard model in glow discharge optical emission spectroscopy: links to the underlying physics and analytical interpretation of the experimental data. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, vol. 61, no. 2, pp. 121–133. doi:10.1016/j.sab.2005.11.006.
- Dyar M.D., Carmosino M.L., Brevers E.A., Ozanne M.V., Clegg S.M., Wiens R.C. Comparison of partial least squares and lasso regression techniques as applied to laser-induced break-down spectroscopy of geological samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, vol. 70, no. 4, pp. 51–67. doi:10.1016/j.sab.2012.04.011.
- Geladi P. Some recent trends in the calibration literature. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2002, vol. 60, no. 1–2, pp. 211–224. doi:10.1016/S0169-7439(01)00197-6.
- Hopke P.K. The evolution of chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, 2003, vol. 500, pp. 365–377. doi:10.1016/S0003-2670(03)00944-9.
- Oliveira A.F., Gonzalez M.H., Nogueira A.R.A. Use of multiple lines for improving accuracy, minimizing systematic errors from spectral interferences, and reducing matrix effects in MIP OES measurements. *Microchemical Journal*, 2018, vol. 143, pp. 326–330. doi:10.1016/j.microc.2018.08.032.
- Anderson R.B., Bell III J.F., Wiens R.C., Morris R.V., Clegg S.M. Clustering and training set selection methods for improving the accuracy of quantitative laser induced break-down spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, vol. 70, no. 4, pp. 24–32. doi:10.1016/j.sab.2012.04.004.
- Cook R.D., Forzani L. PLS regression algorithms in the presence of nonlinearity. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 213, 104307. doi:10.1016/j.chemo-lab.2021.104307.
- Vasilyeva I.E., Shabanova E.V. Calibration model of simultaneous multielement atomic-emission analysis using analytical line groups of each determined element. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1998, vol. 361, pp. 280–282. doi:10.1007/s002160050880.
- FR.1.31.2015.20474. *Opreделение massovykh dolei ftora v poroshkovykh probakh. Metodika kolichestvennogo khimicheskogo analiza gornykh porod, rykhlykh otlozhenii, donnykh osadkov, pochv, zol, shlakov, rud i produktov ikh pererabotki metodom dugovoi atomno-emissionnoi spektrometrii s fotoelektricheskoi registratsiei spektrov i vvedeniiem veshchestva v dugovoi razriad po sposobu vduvaniia-prosyпки [Determination of the mass fractions of fluorine in powder samples. Technique of quantitative chemical analysis of rocks, loose sediments, bottom sediments, soils, ash, slags, ores and products of their processing by the method of arc atomic emission spectrometry with photoelectric registration of spectra and introduction of the substance into the arc discharge by the blow-spilling way.]* Irkutsk: IGC SB RAS, 2014. 26 p. (in Russian).
- FR.1.31.2020.36185. *Metodika izmerenii massovykh dolei elementov v poroshkakh organomineral'nykh prob metodom atomno-emissionnoi spektrometrii s nepreryvnyim vvedeniiem 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).
- Raposo F. Evaluation of analytical calibration based on least-squares linear regression for instrumental techniques: A tutorial review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016, vol. 77, pp. 167–185. doi:10.1016/j.trac.2015.12.006.
- Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. [Arc atomic emission analysis for the study of geochemical objects]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2012, vol. 78, no. 1(II), pp. 14–24. (in Russian).
- 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, pp. 137–149.
- Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Certified reference materials of geological and environmental objects: Problems and solutions. *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, vol. 72, no. 2, pp. 129–146. doi:10.1134/S1061934817020149.
- Shabanova E.V., Vasil'eva I.E. [Scintillation atomic emission spectrometry for the determination of precious metals: current state and prospects]. In: *Analytical control of precious metals*. Ser. "The World of Chemistry", edited by Yu.A. Karpov, V.B. Baranovskaya, L.P. Zhitenko. Moscow: Technosphera, 2019, pp. 79–121. (in Russian).