

На правах рукописи

Васильева Ирина Евгеньевна

**СИСТЕМА КОМПЬЮТЕРНОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ
ДУГОВЫХ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ В АНАЛИЗЕ
ТВЕРДЫХ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗЦОВ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва – 2006

Работа выполнена в Институте геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Филиппов Михаил Николаевич

доктор технических наук, профессор
Коровин Юрий Иванович

доктор химических наук, профессор
Зоров Никита Борисович

Ведущая организация: Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
(г. Новосибирск)

Защита диссертации состоится 29 ноября 2006 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 217.043.01 при Государственном научно-исследовательском и проектном институте редкометаллической промышленности "ГИРЕДМЕТ" по адресу: Москва, 119017, Б. Толмачевский пер., 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГИРЕДМЕТа.

Отзыв на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенный печатью организации, просим направлять в адрес диссертационного совета.

Автореферат разослан 29 сентября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Э.С. Блинова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одним из наиболее быстрых и недорогих аналитических методов получения информации об элементном составе неохарактеризованных природных и техногенных материалов является прямой атомно-эмиссионный анализ (АЭА) с дуговым возбуждением, фотографической регистрацией и визуальной интерпретацией спектра, позволяющий одновременно из одного спектра определять до 65 макро- и микроэлементов. Погрешность определения вследствие субъективности визуальной расшифровки и интервальной оценки содержания, как правило, превышает 30 % отн., и результат соответствует полуколичественному анализу, что является основным недостатком метода. Тем не менее, с 30-х годов прошлого столетия прямой полуколичественный атомно-эмиссионный анализ (ПКАЭА) широко используется при поисковых геолого-геохимических исследованиях для изучения наиболее сложных по своему многообразию твердых природных образцов, так как имеет пределы обнаружения большинства типоморфных элементов на уровне и ниже кларков и обеспечивает высокую информативность данных. Переведение геохимических исследований на базу более точных методов анализа при сохранении требований к информативности результатов приводит к их существенному удорожанию из-за необходимости применять одновременно несколько аналитических методов или методик к каждому образцу. Поэтому улучшение метрологических характеристик результатов ПКАЭА за счет его компьютеризации является компромиссным способом повышения эффективности геохимических поисков минерального сырья.

Направление исследований. Появление в аналитической практике сканирующих микрофотометров (МФМ) и многоканальных спектрометров на основе твердотельных детекторов изображения (ТТД), управляемых ЭВМ, обеспечило автоматический сбор исходных спектральных данных для непрерывной шкалы измерения интенсивности в цифровом виде, что позволяет осуществить переход от визуальной интерпретации спектров к их компьютерной обработке. Однако до настоящего времени компьютеризация оказывает наименьшее влияние на рутинный дуговой ПКАЭА твердых проб по сравнению с другими инструментальными методами, так как сдерживается отсутствием теоретически обоснованных и хорошо согласующихся с экспериментальными данными моделей и алгоритмов обработки спектральной информации.

Несмотря на то, что общие вопросы построения математических моделей

разработаны достаточно хорошо, их адаптация и применение при моделировании процессов обработки аналитических сигналов дуговых атомно-эмиссионных спектров с учетом разнообразия химического состава образцов и особенностей спектральной аппаратуры требуют специальных исследований. Компьютеризация расшифровки спектров, полученных при многоканальной регистрации, базирующаяся на современных методах многомерного статистического анализа данных (МСА) и статистической обработки объектов числовой и нечисловой природы, использующая опыт и знания, накопленные поколениями спектроскопистов при выполнении визуальной интерпретации, позволит унифицировать процесс получения результатов и улучшить их метрологические характеристики. Кроме того, она сохранит минимальными время и стоимость элементно-определения даже при использовании дорогостоящего спектрального оборудования и программного обеспечения в лабораториях, выполняющих большое количество анализов.

Цель и задачи работы. Целью исследования явилась разработка системы компьютерной расшифровки дуговых атомно-эмиссионных спектров, получаемых при многоканальной регистрации спектров, её алгоритмическое описание и применение для улучшения метрологических характеристик результатов методик АЭА. Достижение цели потребовало решения следующих взаимосвязанных задач: структурирования справочных и экспериментальных данных для выявления наиболее информативных признаков и построения на их основе моделей и алгоритмов обработки спектральной информации, оптимизируемых по качеству результатов анализа; формализации описания процесса визуальной расшифровки спектров; выбора и оптимизации алгоритмов поиска аналитической линии в спектре; разработки модели аналитического параметра любой спектральной линии и моделей n -мерных градуировок для расширения области определяемых содержаний аналита с учетом состава исследуемого твердого образца, особенностей анализатора и условий получения спектра; выбора оценок и разработки хемометрических способов оценивания адекватности предложенных моделей, а также создания алгоритмического и программного обеспечения для компьютерной обработки спектров и его апробации при разработке разнообразных методик анализа твердых природных и техногенных образцов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. На основе оценок метрологических характеристик результатов анализа структурирована многомерная информация, используемая при визуальной

интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров, что позволило формализовать выбор наиболее информативных многомерных признаков на каждом этапе интерпретации и описать последовательность формирования таблиц экспериментальных данных для моделей обработки спектральной информации. Установлено, что таблицы спектральных данных должны включать как независимые признаки интенсивности группы линий аналита и линий интерферентов, макроэлементов, мешающих кантов молекулярных полос, а также содержания перечисленных элементов в градуировочной (обучающей) выборке образцов. Охарактеризованы принципиальные отличия процедур визуальной интерпретации спектров и обработки данных в количественных методиках АЭА.

2. Процесс интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров впервые описан как последовательное решение классификационных и вычислительных задач анализа, обеспечивающих учет изменений макро- и микросостава анализируемых твердых образцов, условий получения их спектров и особенностей спектрального оборудования. Разработана концептуальная модель системы компьютерной обработки спектров, структурно включающая базы справочных и экспериментальных данных (БД), описания методических приемов и правил (база знаний), модули вычислительных программ и экспертных систем для решения классификационных задач, графического сервиса и описание последовательности их отношений и связей. Система настраивается при одновременном обучении и тестировании по градуировочным образцам и оценкам результата анализа, задаваемым нормами качества.

3. Выполнена оптимизация алгоритма поиска положения реперных и аналитических линий за счет вычисления параметров дисперсионной кривой спектрометра в каждом спектре (экспозиции) и идентификации линии аналита по "образу" её спектрального окружения. Применение алгоритма позволило определить допустимые погрешности процедуры и установить длины волн молекулярных полос CaO 547,3462 нм и SiO 249,755 нм.

4. Предложена модель аналитического параметра спектральной линии, которая включает для заданного способа расчета фона как независимые признаки среднее значение интенсивности, его воспроизводимость и скошенность, что позволяет учитывать состав исследуемого твердого образца, условия получения спектра и особенности спектральной аппаратуры. Предложен хемометрический способ выбора оптимального варианта модели аналитического параметра с использованием кластерной ранжировки.

5. Для спектров, зарегистрированных многоканальным детектором, предложены многомерные градуировочные модели, обеспечивающие расширение диапазона одновременно определяемых содержаний элементов до 4-7 порядков и различную степень учета спектральных и неспектральных эффектов. Разработана n -мерная модель системы линейных градуировок по группе спектральных линий определяемого элемента с использованием вероятностного распределения Вейбулла для описания погрешностей результатов анализа. Адаптированы n -мерные модели линейной регрессии на главных компонентах (РГК) и нелинейной нейросетевой (НС) регрессии для группы линий аналита и линий интерферентов, макроэлементов и мешающих кантов молекулярных полос.

6. Для оценивания адекватности предложенных моделей обработки данных разработаны хемометрические способы выбора оптимального варианта типа градуировки, группы аналитических линий, набора градуировочных образцов на основе кластерной ранжировки размаха относительной систематической погрешности результатов анализа или его ранговых оценок в интервале содержаний обучающей выборки. При определении элементов в широком диапазоне содержаний продемонстрированы преимущества нелинейных градуировок по сравнению с линейными моделями.

7. Созданы программные продукты для компьютерной обработки спектральных данных с учетом спектральных и неспектральных помех, включающие базы данных: аналитических линий элементов; содержаний элементов в природных и искусственных стандартных образцах состава, контрольных пробах, аттестованных смесях; нормативов для оценки качества результатов; программные модули для решения вычислительных и классификационных задач, в частности, экспертная система оценки соответствия макросоставов исследуемой пробы и градуировочных образцов.

Степень обоснованности результатов исследования. Предложенные и разработанные методические подходы основаны на моделировании процессов обработки спектральных данных с применением методов многомерного статистического анализа (МСА) и прикладной статистики объектов нечисловой природы. В качестве критериев оптимизации моделей используются общие в аналитической химии представления о качестве результатов анализа, характеризуемом минимальными случайными и систематическими погрешностями. Для сравнения вариантов решения каждой классификационной задачи и выбора оптимальной модели используются модификации кластерной ранжировки.

Достоверность результатов разработанных методик анализа подтверждена способами контроля качества по стандартным образцам состава, методами стандартных добавок или разбавления нейтральной средой, получением согласованных результатов измерений независимыми аналитическими методами.

Практическая значимость. Результаты оценки эффектов, влияющих на аналитические сигналы в дуговых атомно-эмиссионных спектрах, и предложенные способы их учета позволили выработать обоснованные рекомендации по выбору условий получения и регистрации спектров, моделей и алгоритмов их обработки. Формализация процесса визуальной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров обеспечила улучшение метрологических характеристик результатов ПКАЭА. Выполненные исследования явились основой для разработки методик определения макро- и микроэлементов, включая благородные металлы, в горных породах, рудах, почвах и осадках; в природных кварцитах, кварце и металлургическом кремнии. Качество результатов анализа, полученных при использовании разнообразной спектральной аппаратуры, различных аналитических методик и системы компьютерной обработки спектров, не уступает по информативности данным визуального АЭА и, в большинстве случаев, соответствует требованиям количественного химического анализа (КХА). Восемь методик¹ аттестованы как стандарты и методики предприятий, включены в область аккредитации Аналитического отдела Института геохимии им. А.П. Виноградова

-
- СТП ПГО-005-83. Методика массового спектрального анализа сухих остатков вод / Отв. исп. И.Е. Васильева, А.Г. Томилова. Иркутск: ПГО "Сосновгеология", 1983. 11 с.
 - СТП ПГО-007-83. КС УКАР. Методика массового (полуколичественного) сокращенного спектрального анализа / И.Е. Васильева, К.Н. Третьякова. Иркутск: ПГО "Сосновгеология". 1983. 12 с.
 - СТП ПГО-009-87. КС УКАР. Методика массового (полуколичественного) полного спектрального анализа / Отв. исп. И.Е. Васильева, К.Н. Третьякова, В.Ф. Жеребцова. Иркутск: ПГО "Сосновгеология". 1984. 32 с.
 - СТП ПГО-014-87. КС УКАР. Контроль точности результатов полуколичественного атомно-эмиссионного спектрального анализа / Отв. исп. И.Е. Васильева. Иркутск: ПГО "Сосновгеология", 1987. 38 с.
 - МП. Химико-спектральное определение золота в горных породах и рудах / Отв. исп. И.Е. Васильева, М.С. Малюгин. Иркутск: ПГО "Сосновгеология", 1986. 14 с.
 - МП. Химико-атомно-эмиссионное определение платины и палладия в горных породах и рудах / Отв. исп. И.Е. Васильева, М.С. Малюгин. Иркутск: ПГО "Сосновгеология", 1987. 13 с.
 - МП. Определение фтора по молекулярной полосе CaF в горных породах и объектах окружающей среды методом эмиссионного спектрального анализа / Отв. исп. Л.А. Гребиневская, М.С. Малюгин, И.Е. Васильева. Иркутск: ГПП "Сосновгеология", 1993. 13 с.
 - МП. Определение рения в горных породах и рудах на установке Пульсар-7000 / Отв. исп. И.Е. Васильева, М.С. Малюгин, Л.А. Гребиневская. Иркутск: ГПП "Сосновгеология", 1995. 8 с.
 - СТП ИГХ-015-01. Мультикремний, кремний кристаллический, диоксид кремния, кварц и трихлорсилан. Методика выполнения измерений массовых долей примесей. (Госстандарт РФ, Свид-во ВС НИИФТРИ №05-2002) / Отв. исп. И.Е. Васильева, О.А. Пройдакова, Е.В. Шабанова. Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 2001. 25 с.

СО РАН и Центральной аналитической лаборатории Байкальского филиала "Сосновгеология" ГУФГП "Урангеологоразведка" и широко используются в производственной практике геолого-геохимических работ. Программный комплекс для обработки спектров, оцифрованных сканирующим микрофотометром ИФО-462, был использован для изучения процессов рафинирования технического кремния и выполнения аттестационных анализов стандартных образцов кварцитов и металлургического кремния предприятия ЗАО "Кремний" (г. Шелехов, Иркутская обл.). Аналитические результаты, полученные по методикам СТП ИГХ-015-01, использованы при опробовании месторождений гранулированного кварца Патомского нагорья (Иркутская обл.) и подсчете запасов месторождения кварцитов Бурал-Сарьдаг (Бурятия). Впервые определены содержания благородных металлов в нерастворимом углеродистом веществе из черносланцевых пород.

Работа выполнена согласно тематическому плану НИР ИГХ СО РАН, поддержана программами МН РФ "Приоритетные направления науки и техники Иркутской области" и Администрации Иркутской области. Разработанные методики использованы при выполнении интеграционных проектов РАН № 6.7.6 "Металлогеническая эволюция и условия проявления рудообразующих систем в геодинамических поясах Центрально-Азиатского складчатого пояса" и Сибирского отделения РАН № 155 "Научные основы новых технологий создания кремниевых солнечных элементов"; № 156 "Физико-химические основы получения кристаллов с заданными свойствами для физики высоких энергий, солнечной энергетики и лазерной техники"; № 161 "Золото и серебро Сибири и Дальнего Востока: рудообразующие системы и геодинамические обстановки формирования крупных месторождений комплексных и нетрадиционных типов руд".

Личный вклад автора заключается в постановке всех рассматриваемых в работе задач, в исследовании структуры спектральной информации, используемой при визуальной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров, и преобразовании данных в форматы, используемые при компьютерном представлении и обработке данных.

Под руководством автора разработаны модели, алгоритмы и программные продукты для компьютерной реализации основных этапов обработки спектральных данных при решении вычислительных и классификационных задач анализа, созданы базы данных и правил, а также графического представления и верификации исходных, промежуточных и выходных данных результатов.

На защиту выносятся:

- Результаты структурирования спектральной информации, используемой при визуальной интерпретации спектров для учета влияния на результат анализа аппаратного дрейфа, мешающих элементов и макросостава образцов, и таблицы спектральных данных, которые включают как независимые признаки интенсивности группы линий аналита, линий интерферентов, макроэлементов, мешающих кантов молекулярных полос и содержания перечисленных элементов в градуировочной (обучающей) выборке образцов.
- Концептуальная модель системы компьютерной обработки спектров с модульной структурой, обеспечивающая решение вычислительных и классификационных задач анализа, а также верификацию их решений с помощью графических и хемометрических способов.
- Оптимизированный алгоритм поиска и идентификации аналитической линии, включающий поиск группы реперных линий и построения дисперсионной кривой в каждом спектре (или экспозиции) и проверку положения линии определяемого элемента по "образу" спектрального окружения, повышающий надежность поиска аналитической линии в спектре с учетом влияния линий мешающих элементов.
- Модель аналитического параметра любой спектральной линии, описывающая статистические свойства сигнала и учитывающая состав исследуемого образца, условия получения спектра и особенности спектрального оборудования, и хемометрический способ выбора оптимального варианта модели аналитического параметра с использованием кластерной ранжировки.
- Многомерные градуировочные модели, обеспечивающие расширение диапазона одновременно определяемых содержаний элементов до 4-7 порядков и разную степень учета спектральных и неспектральных эффектов: система линейных градуировок с использованием вероятностного распределения Вейбулла для описания погрешностей результатов анализа и адаптированные к данным АЭА n -мерные градуировки с использованием регрессии на главных компонентах (РГК) и нейросети (НС).
- Хемометрический способ выбора оптимальной модели градуировки, группы аналитических линий и набора градуировочных образцов при использовании кластерной ранжировки для размаха относительной систематической погрешности результатов анализа образцов обучающей и тестирующей выборок или его ранговых оценок.

- Базы данных аналитических линий элементов; содержаний элементов в природных и искусственных стандартных образцах состава, контрольных пробах, аттестованных смесях, нормативов для оценки качества результатов; программные модули для решения вычислительных и классификационных задач, в частности, экспертную систему оценки соответствия макросоставов исследуемой пробы и градуировочных образцов для компьютерной интерпретации спектров.
- Методики одновременного определения макро- и микроэлементов, в том числе благородных металлов, в разнообразных твердых природных и техногенных образцах с метрологическими характеристиками КХА.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях и совещаниях: II Всесоюзной конференции по новым методам спектрального анализа и их применениям (Иркутск, 1981), Всесоюзном совещании "Метрологическое обеспечение спектрогеохимических исследований" (Ереван, 1984), Всесоюзных школах передового опыта "Современное состояние и проблемы золотометрического анализа геологических проб" (Алма-Ата, 1988; 1989), XI International Conference on Analytical Atomic Spectrometry (Moscow, 1990), II Всесоюзной конференции "Математические методы и ЭВМ в аналитической химии" (Москва, 1991), XXI Съезде по спектроскопии (Звенигород, 1995), International Congress on Analytical Chemistry (Moscow, 1997), European Conference on Analytical Chemistry EUROANALYSIS-VIII, IX, X, XI (Edinburgh, England, 1993; Bologna, Italy, 1996; Basel, Switzerland, 1998; Lisbon, Portugal, 2000), III Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-98" (Краснодар, 1998); European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (France, Pau, 1999); XIV Уральской конференция по спектроскопии (Заречный, 1999); Международной конференции "Математика, информатика и управление" (Иркутск, 2000); International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry (Belgium, Antwerp, 2000); II International Siberian Geoanalytical Seminar (Irkutsk, 2001); XI Всероссийском семинаре "Нейроинформатика и ее приложения" (Красноярск, 2001), III, IV, V, VI, VII Конференциях по аналитической химии "Аналитика Сибири и Дальнего Востока" (Иркутск, 1990; Томск, 1993; Новосибирск, 1996; 2000; 2004); Международном форуме "Аналитика и аналитики" (Воронеж, 2003); 5th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials GEOANALYSIS 2003 (Finland, 2003); IV Международном симпозиуме "Применение анализаторов МАЭС в промышленности" (Новосибирск, 2003); Всероссийской конференции "Аналитика

России" (Москва, 2004); International Conference on Chemometrics and Bioinformatics in Asia (China, Shanghai, 2004); International Winter Symposium on Chemometrics WSC-2, 3, 4 (Барнаул, 2003; Пушкинские горы, 2004; Черноголовка, 2005); Совещания "Кремний-2004" (Иркутск, 2004); Конференции "Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего востока" (Иркутск, 2005).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 27 статьях и 65 тезисах докладов в российской и зарубежной печати; восемь методик анализа аттестованы в ранге стандартов и методик предприятия; интегрированный программный продукт "Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров" (ИПП АРДЭС) зарегистрирован в Реестре программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ (свид-во № 2006610490 от 01.02.2006 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 8 глав и заключения; списка литературы, включающего 457 ссылок. Работа изложена на 328 страницах машинописного текста, содержит 75 таблиц, 54 рисунка и приложение на 9 страницах.

Автор выражает искреннюю признательность и глубокую благодарность своим коллегам к.т.н. Е.В. Шабановой, к.т.н. И.В. Емельяновой, ведущему программисту А.М. Кузнецову, к.ф.-м.н. И.Л. Васильеву за помощь в разработке и внедрении алгоритмического и программного обеспечения для АЭА; д.х.н. Т.Н. Гуничевой и д.ф.-м.н., профессору А. И. Непомнящих за поддержку и помощь в работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Структурирование спектральной информации

В работе проблемы компьютеризации метода обсуждаются с позиции его информационной схемы АЭА² (рис. 1), когда аналитический сигнал описывается положением (длиной волны) в спектре, величиной (интенсивностью) и формой

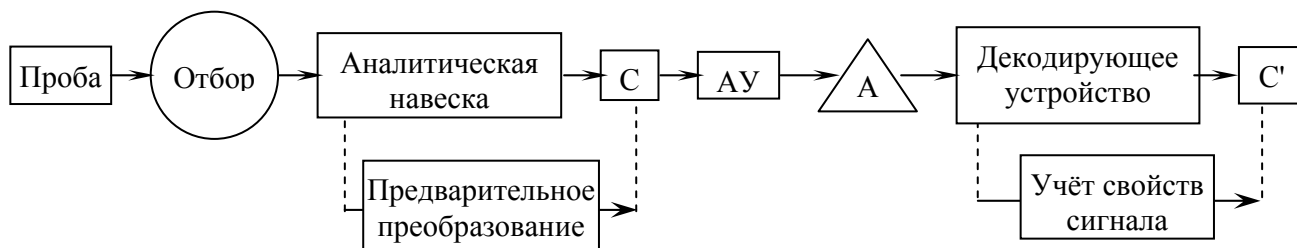


Рис. 1. Схема преобразования сигнала и передачи информации при анализе вещества:
АУ – аналитическое устройство; А – аналитический сигнал; С – содержание аналита в пробе;
С' – результат анализа.

² Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М.: Наука, 1980. 158 с.

(контуром спектральной линии). Эти характеристики зависят от состава исследуемого образца, совокупности аппаратуры и аналитических операций. Аналитические сигналы являются кодами (информацией) о присутствующих в пробе химических элементах и содержании каждого из них. Основой анализа является однозначная связь между входным химическим и выходным аналитическим сигналами. Для декодирования этой связи используется градуировочная зависимость (ГЗ), устанавливаемая при аппроксимации по таблице экспериментальных измерений аналитического сигнала в образцах с известным содержанием аналита, с помощью которой расшифровывается информация, содержащаяся в аналитическом сигнале, оцениваются содержание элемента в пробе C' и точность его определения.

Метрологические характеристики результатов были исследованы для следующих типичных условий выполнения ПКАЭА:

- Объекты анализа – твердые природные и техногенные образцы разнообразного состава (горные породы, руды, почвы, осадки, зола углей и биоматериалов, металлы, сплавы и др.);
- Навеска 5-20 мг вещества при полном испарении из канала электрода с токо-временной разверткой спектра; навеска 10-100 мг для способа вдувания-просыпки с коэффициентом использования не менее 70 %;
- Вертикальная / горизонтальная дуга постоянного / переменного тока между графитовыми электродами;
- Одновременно регистрируемый диапазон длин волн не менее 120 нм (225-350 нм); обратная дисперсия 0,4-0,6 нм/мм; щель 9-15 мкм;
- Использование при получении по способу испарения вещества из канала электрода и регистрации спектра токо-временной развертки для увеличения разрешающей способности спектрометра;
- Визуальное измерение интенсивности в спектре;
- Интерпретация спектров по способу появления-усиления линий: градуировка по группе спектральных линий каждого элемента с использованием единого набора СО, КП и искусственных смесей самого разнообразного состава; учет спектральных и неспектральных эффектов, временного дрейфа, нестабильности процессов испарения пробы и возбуждения атомов в плазме через величину предела обнаружения для каждой линии;
- Интервальная оценка содержания в шкале, кратной $\sqrt[8]{10}$;

- Одновременное определение до 65 макро- и микроэлементов в диапазоне содержаний 5-7 порядков: от предела обнаружения (10^{-5} - 10^{-3} %) до $10 \times n$ % масс.;
- Полуколичественный анализ, воспроизводимость результата > 30 % отн.

В прямом АЭА проба не подвергается предварительной обработке, кроме измельчения, поэтому на интенсивность линий и фона максимально влияют процессы плавления и испарения вещества, массопереноса и возбуждения атомов в дуговом источнике возбуждения спектра (ИВС). Диспергирующая и регистрирующая спектр системы, входящие в АУ, вносят спектральные искажения в аналитические сигналы за счет наложений линий мешающих элементов и молекулярных полос. Неконтролируемые в ИВС и АУ процессы оказывают индивидуальное влияние на величину и форму аналитических сигналов каждой пробы.

При визуальной интерпретации спектров эти влияния учитываются при обработке большого объема спектральной информации по способу появления-усиления спектральных линий каждого элемента

$$DL_1 < \dots < DL_{p-1} < DL_p < DL_{p+1} < \dots, \quad (1)$$

где DL_p – пределы обнаружения элемента по группе его линий, причем DL_1 – предел обнаружения самой чувствительной "последней" линии. Градуировочные таблицы (табл. 1), составленные для каждого аппаратного варианта методик ПКАЭА, содержат 350-500 спектральных линий элементов. В группу линий каждого аналита отобраны наиболее информативные аналитические сигналы, для которых указаны возможные спектральные помехи (длины волн мешающих элементов их пределы обнаружения и потенциалы возбуждения, канты молекулярных полос). Для оценки вероятности появления помехи даны потенциалы возбуждения линии аналита и интерферента. Воспроизводимость результата на пределе обнаружения составляет более 70 %, поэтому использование величины DL_p как оценки содержания аналита в пробе даже в интервальной шкале ухудшает точность анализа.

Экспериментальное изучение зависимости относительного стандартного отклонения (ОСО) результатов ПКАЭА от содержания аналита при имитации визуальных оценок инструментальными измерениями, показало, что переход с одной аналитической линии на другую сопровождается резким увеличением ОСО (рис. 2). Величина относительной систематической погрешности (ОСП) результата зависит от макросостава образцов и остаётся постоянной в широком концентрационном диапазоне (рис. 3). В зависимости от состава основы образца и присутствия мешающих элементов реальный предел обнаружения меняется в

десятки и сотни раз (табл. 2).

Таблица 1. Формат данных по аналитическим линиям молибдена для ПКАЭА образцов силикатной основы [СТП ПГО-007-83: спектрограф СТЭ-1, фотометод; аппарат для вдувания-просыпки АИ-3, ток 20 А]

Молибден							
потенциал ионизации 7,099 эВ							
№ линии	Длина волны, нм; степень ионизации	Энергия верхнего уровня, эВ	Предел обнаружения, % масс.	Информация о мешающих элементах			
				Элемент;	Длина волны, нм;	Предел обнаружения, % масс.;	Энергия верхнего уровня, эВ
1.	317,035 I	3,91	0,00005	Fe	317,035 II	1	5,60
2.	319,397 I	3,88	0,00007 [0,0001]	Cu	319,410 I	0,05	5,52
3.	320,883 I	3,86	0,0001 [0,0003]	Cr	320,862 II	1	6,41
...			...				
5.	287,151 II	5,86	0,0005 [0,0015]	Cr	287,163 I	0,1	5,33
				W	287,136 I	1	
				U	287,097 II	1	
6.	310,135 I	6,07	0,0015 [0,003]	Ni	310,166 I	0,5	4,11
				U	310,239 II	1	
...				
8.	265,811 I	6,13	0,01				
...				
10.	290,307 II	7,55	0,1	V	290,308 II	0,07	4,59

В квадратных скобках указаны пределы обнаружения для карбонатной основы.

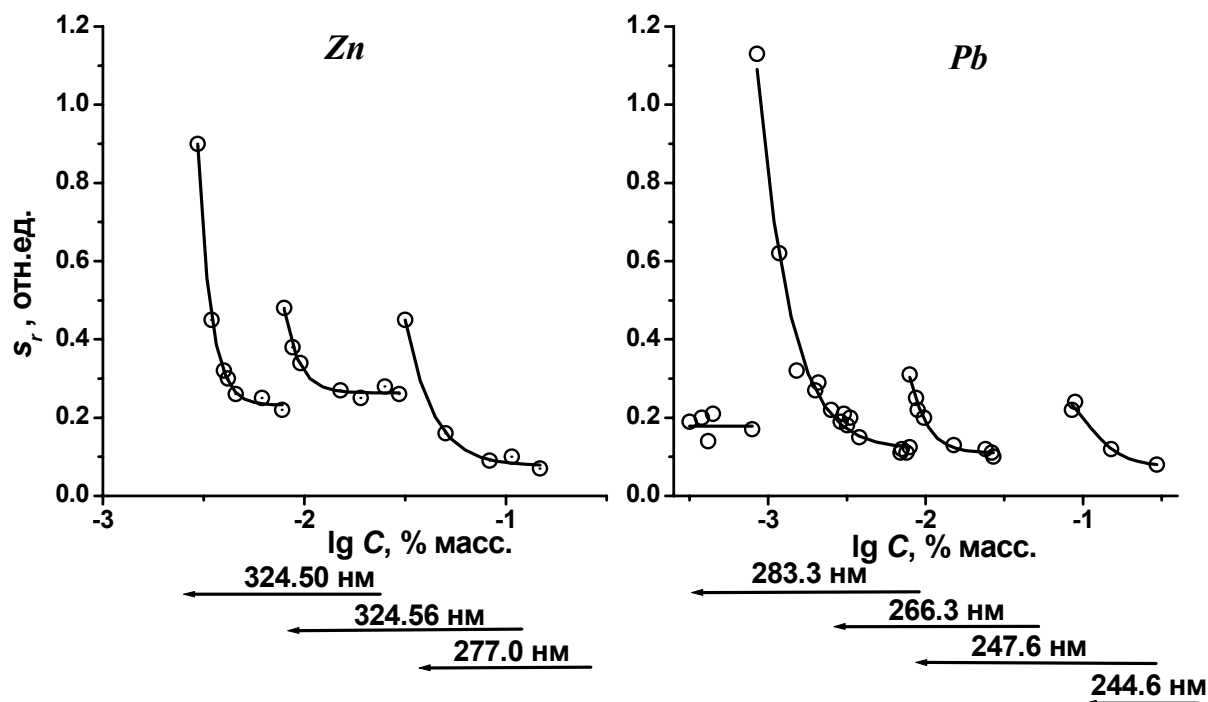


Рис. 2. Зависимость ОСО от содержания Zn и Pb [СТП ПГО-007-83].

Таблица 2. Реальные пределы обнаружения La, Ce и Nd в геологических образцах с учетом влияния спектральных помех и основы образца

Основа (мешающие элементы)	Элементы, длины волн (нм) и пределы обнаружения (10^{-4} % масс.)					
	La		Ce		Nd	
	398,85	399,57	422,26	424,87	401,22	430,36
Чистый графитовый порошок	2,0	1,5	4,6	2,7	0,8	2,5
Гранит (Ti, Cr, Zr, Ce)	0,1	0,1	0	0,1	9,2	0
Дунит, СДУ-1 (Cr, Ti, Zr, Mn)	0,4	0,3	0,3	0,3	3,3	0,9
Циркониевая руда, СЦ-1 (Ti, Zr, Cr, Mn)	33	0,4	1,6	0,5	534	1,2
Лопаритовый концентрат, СВТ-16 (Ce, La, Nd, Pr, Nb, Ti, Ta)	140	239	247	265	688	1596

Примечание. ОСО измеренных сигналов = 5%.

Выполненное изучение метрологических характеристик результатов АЭА показало, что при интерпретации спектров числовая и нечисловая спектральная информация должна быть структурирована следующим образом. Таблицы спектральных данных для учета влияния на сигналы определяемых элементов спектральных, неспектральных и прочих факторов должны содержать как независимые признаки:

1) интенсивности группы линий аналита и линий интерферентов, макроэлементов, кантов мешающих молекулярных полос; 2) содержания перечисленных элементов в градуировочных образцах (обучающей выборке). При настройке (обучении) системы интерпретации по спектрам образцов с известными содержаниями определяемых элементов использование метода обратного распространения ошибки и такой структуры информации позволяют решать основные классификационные и вычислительные задачи анализа. В частности, оценивать качество спектра пробы (условий получения спектра и обработки фотоматериала), формировать группы аналитических линии элементов, составлять наборы градуировочных образцов, учитывать влияние

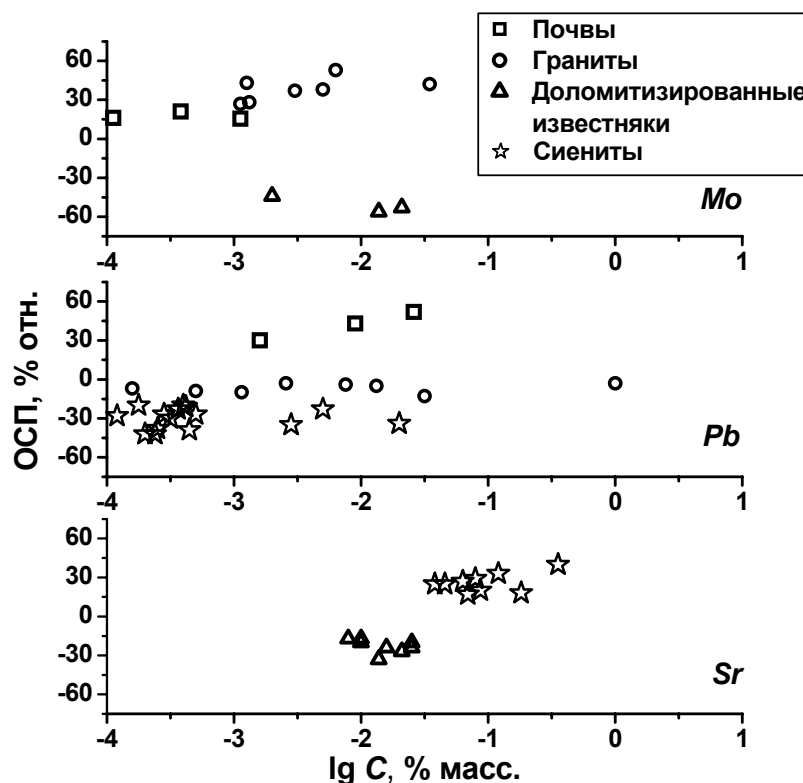


Рис. 3. Зависимость ОСП в результатах определения Mo, Pb и Sr [СТП ПГО-009-84] от содержания аналита.

основы, наложений спектральных линий, временного дрейфа прибора и пр.

В методиках количественного АЭА с инструментальным измерением спектральной интенсивности влияние этих факторов на результаты анализа минимизируется применением специальных приемов. Добавление к пробе буфера, носителей, реагентов для химических реакций в электроде и пр. унифицирует условия получения спектров, снижая влияние основы и мешающих элементов за счет разбавления; введение внутренних стандартов повышает точность учета нестабильности процессов в дуговом ИВС. Однако эти приемы приводят к снижению информативности методик количественного АЭА, уменьшая количество и диапазон содержаний определяемых элементов, разнообразие объектов, анализируемых по единому градуировочному графику.

Обзор спектрального оборудования для АЭА свидетельствует, что современное развитие техники спектрального анализа обеспечивает высокий уровень автоматизации получения и регистрации атомно-эмиссионных спектров за счет использования стабилизированных дуговых ИВС, многоканальных регистраторов спектра и программного обеспечения для их управления. Замена визуальной интерпретации компьютерной обработкой спектров сдерживается по следующим причинам:

1. Многолетние и многочисленные исследования с использованием физического и термодинамического моделирования (Р. Boumans, F. Maessen, А.К. Русанов, L. de Galan, Я.Д. Райхбаум, В.Н. Музгин, А.А. Пупышев и др.) не привели к созданию теории, которая с удовлетворительной точностью могла бы связать интенсивность спектральной линии с разнообразными процессами в дуговом ИВС.

2. Процесс визуальной интерпретации, основывающийся на обработке большого объема спектральной информации, до сих пор не имеет формализованного описания. Это связано с тем, что правильность и экспрессность визуальной интерпретации спектров в значительной степени зависят от опыта и профессионализма аналитика.

Множественность воздействий на аналитический сигнал в дуговом АЭА препятствует созданию физической модели интенсивности спектральной линии. Построение и применение математических моделей управления для обработки спектральных данных способны обеспечить унификацию способов обработки данных, снижение влияния принимаемых субъективных решений и улучшение качества результатов, особенно для измерений интенсивности с высокой точностью при автоматизированной многоканальной регистрации спектров.

Использование для интерпретации измеренных данных концепции информационной модели "химическая модель + шум"³ не требует числового описания всех параметров физических процессов аналитического метода

$$Y=AX+E, \tag{2}$$

где Y – матрица информативных признаков, X – матрица содержаний, A – матрица коэффициентов и E – матрица ошибок. Данные в модели делятся на систематическую (детерминированную) часть, которая, в принципе, может быть "точно" известна, и случайную часть (шум), распределение которой может быть неопределенным. Точность результата, получаемого при использовании этой модели, зависит от степени детерминированности и уровня шумов и меняется при моделировании структуры данных (признаков), включаемых в модель.

Формализация описания процесса расшифровки спектров

Для замены визуальной интерпретации компьютерной обработкой необходимо профессиональные знания и опыт специалистов в предметной области АЭА (монографии, методические руководства, атласы и таблицы линий и пр.) представить в машинно-употребимых формах (математические модели, алгоритмы, базы данных, программы и пр.). Так как знания являются хорошо структурированной информацией, для формализации описания и создания моделей процесса визуальной обработки спектров справочные данные и экспериментальные данные, регистрируемые и измеряемые многоканальными детекторами в ходе анализа, структурируются подобно спектральной информации, накопленной за десятилетия применения визуального ПКАЭА. Выбор наиболее информативных признаков в дуговых эмиссионных спектрах твердых образцов, их организация в концептуальную модель атомно-эмиссионного анализа, их отражение в частных логических и информационных моделях являются необходимыми этапами создания программных продуктов для компьютерной обработки спектров. Для системы компьютерной обработки спектров разработана модульная структура организации данных и информации на этапе обучения и выполнения анализа (рис. 4). Система состоит из четырех блоков, решает классификационные и вычислительные задачи анализа при использовании информации, справочных и экспериментальных данных, накопленных в банке данных. Графический сервис визуализирует информацию и помогает принятию правильных решений.

Разработанная концептуальная модель АЭА (рис. 5) при визуальной

³ 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.

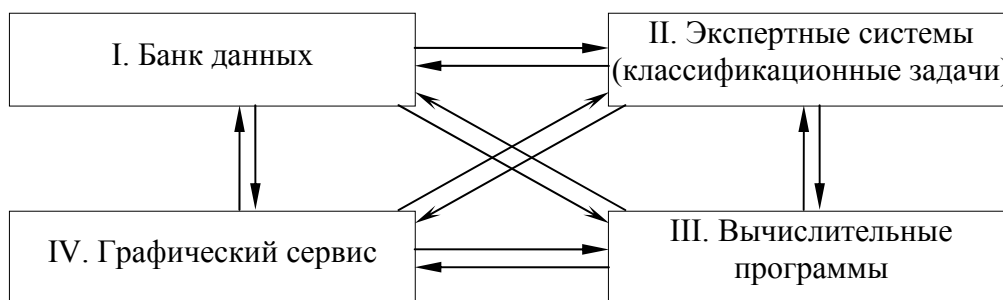


Рис. 4. Модульная структура программного обеспечения для обработки спектров

интерпретации и компьютерной обработке показывает взаимодействие справочных и экспериментальных данных (база данных – БД) и системы методических приемов и правил (база знаний), последовательности их применения и оценивания качества полученной информации на каждом этапе выполнения анализа вплоть до метрологической оценки результата (связи обозначены стрелками). Система компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров обеспечивает последовательное выполнение следующих этапов декодировки аналитических сигналов каждого присутствующего в пробе элемента (рис. 5):

- 1) поиска в спектре по характеристической длине волны аналитических линий определяемых элементов;
- 2) определения способа измерения их интенсивности;
- 3) построения на этапе обучения градуировочной зависимости, наиболее полно учитывающей спектральные и неспектральные влияния.

Модели и алгоритмы, разработанные для этих этапов анализа, реализованы в компьютерных программах и созданных для их функционирования базах справочных и экспериментальных данных.

Статистические оценки для построения моделей обработки и хемометрических способов выбора оптимального варианта

Так как каждая задача имеет несколько вариантов решения, были разработаны хемометрические способы выбора оптимальной модели обработки, учитывающие особенности каждой спектральной установки. Для сравнения вариантов использованы статистические оценки измерений: среднее, ОСО, ОСП. Нормировка величины погрешности на среднее или аттестованное значение снижает чувствительность оценки к резко выделяющимся данным. В рамках общепринятых представлений о качестве выполнения каждой аналитической операции использование метода обратного распространения ошибки предусматривает оптимизацию моделей обработки спектральной информации при минимизации случайных и систематических погрешностей на этапах обучения (индекс *train*) и



Рис. 5. Концептуальная модель и схема функционирования системы компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров

тестирования (индекс *test*)

$$\begin{cases} \sum \text{погрешностей}_{train} = E_{train} \rightarrow \min, \\ \sum \text{погрешностей}_{test} = E_{test} \rightarrow \min; \end{cases} \quad \vee \quad E_{train} + E_{test} \rightarrow \min \leq \text{допуск}. \quad (3)$$

Каждый оптимизационный критерий соответствует логически обоснованному решению конкретной задачи аналитического процесса. Для сравнения вариантов и выбора оптимальной модели или алгоритма используются модификации кластерной ранжировки, позволяющие свести многокритериальную задачу к однокритериальной. Подход к экспериментальным наблюдениям как к объектам нечисловой природы⁴ повышает устойчивость математических моделей рассматриваемых явлений. При этом состоятельность модели зависит от уровня профессионального подхода к формированию набора признаков.

Система компьютерной обработки спектров или её отдельные звенья разрабатывались и прошли апробацию при автоматизации различных аналитических методик, выполняемых с использованием разнообразного спектрального оборудования и программного обеспечения (табл. 3).

Оптимизация алгоритма поиска аналитической линии в спектре

Поиск положения аналитических сигналов выполняется при визуальной интерпретации только с позиций распознавания образов. При компьютерной обработке спектров для установления связи между длиной волны (нм) и номером отсчета или канала регистрирующего устройства аналитическая функция дисперсионной кривой (ДК) задается в виде полинома некоторой степени или сплайн функции на всем интервале регистрируемых длин волн или на некоторых её участках, например, соответствующих размеру фотодиодной линейки. Затем численные параметры модели рассчитываются методом наименьших квадратов (МНК). Функция ДК и набор реперных линий подбирается индивидуально для каждой спектральной установки. Устойчивость параметров модели во времени зависит от свойств оптических и механических узлов и помехоустойчивости электронных блоков прибора. Наилучшей моделью ДК признается функция, обеспечивающая минимизацию разностей табличных и вычисленных значений длин волн реперных линий, используемых как обучающая выборка,

$$\Delta\lambda_{train} (\text{для реперных линий} \rightarrow \text{обучение}) = \lambda_{табл} - \lambda_{выч} \rightarrow \min. \quad (4)$$

⁴ Орлов А.И. Объекты нечисловой природы (обзор) // Заводская лаборатория. 1995. Т. 61, № 3. С. 43-52.

Таблица 3. Аналитические методики, спектральное оборудование и программное обеспечение, использованное для разработки и апробации системы компьютерной интерпретации спектров

Методика анализа	Спектрограф	Способ получения спектра	Способ регистрации спектра, программа обработки
Прямой анализ 20 элементов в геологических образцах (горные породы, руды, осадки, почвы)	ДФС8 с плоской дифракционной решеткой 600 штр/мм, входная щель 0,008 мм	Способ вдувания-просьпки с транспортной подачей пробы: УСА-5, ток 20А; трехфазная дуга, ток 33 А	Фотопластинка 130×180 мм, микрофотометр АКС, шаг сканирования 7,5 мкм (КазВИРГ, г. Алма-Ата); Запись спектра на магнитной ленте. АКС-АРС-АСОД-Прогноз (ЕС 1022)
Анализ РЗЭ в геологических образцах (горные породы, руды)	ДФС-8 с плоской дифракционной решеткой 1800 штр/мм	Дуговой двухструйный плазматрон	Фотопластинка, сканирующий микрофотометр ИФО-462&ЕС-1040 (ЦКБ "Фотон" КОМЗ, г. Казань). Режимы сканирования спектров: интервалы от 0,1 до 1 нм; скорость – 0,1 мм/с, шаг 1 мкм. LIMDET-ИФО (IBM PC)
Прямой анализ 26 элементов в геологических образцах (горные породы, руды, осадки и почвы); Определение фтора по молекулярной полосе CaF в горных породах и почвах; Определение рения в горных породах и рудах	ДФС-8 с плоской дифракционной решеткой 600 штр/мм, входная щель 0,017 мм	Испарение из канала электрода, дуга постоянного тока, токо-временная развертка спектра	Фотоэлектрический многоканальный регистратор спектра Пульсар-7000 (НПФ Пульсар, г. Иркутск) с семью ПЗС-линейками по 1024 ячейки. Режим последовательной регистрации от одной до трех экспозиций. Запись спектров в интервалах: 230-240, 247-256, 264-273, 281-290, 297-306, 314-323, 330-339 нм или 527-536, 542-552 нм. Обработка в ПО (IBM PC) "Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов" (ПГО "Сосновгеология", г. Иркутск)
Mo, Ga, Pb, Au в горных породах и рудах; Анализ примесей в кварцитах, кварце, металлургическом кремнии; Au, Pt, Pd в рудах и концентратах НУВ	ДФС-458 с вогнутой дифракционной решеткой 1800 штр/мм, входная щель 0,008 мм	Испарение из канала электрода, генератор переменного тока ДГ-2, токо-временная развертка спектра	Фотопластинка, сканирующий микрофотометр ИФО-462. Оцифровка от 1 до 3-х экспозиций спектра на скорости 2,3 мм/с в интервалах 10-20 нм при шаге сканирования 6 и 3 мкм МФМ-ИФО версия I; МФМ-ИФО версия II
Определение примесей в кварцитах, кварце, кристаллическом кремнии; Прямой анализ Au, Ag, As, Pt, Pd в горных породах, рудах и НУВ	ДФС-458 с вогнутой дифракционной решеткой 1800 штр/мм, входная щель 0,012 – 0,015 мм	Испарение из канала электрода, генератор постоянного тока "Везувий", токо-временная развертка спектра	Многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС с фотодиодными линейками, ПО АТОМ (ВМК-Оптоэлектроника, г. Новосибирск). Программный комплекс (ИГХ СО РАН); нейросетевой программный пакет МОДЕЛИ (Институт биофизики СО РАН, г. Красноярск)

Основными проблемами при компьютерном поиске аналитической линии являются: 1) сдвиг спектра относительно неподвижного детектора; 2) поиск слабых сигналов аналита рядом с интенсивными линиями других элементов. Проверка достоверности модели осуществляется при поиске аналитических линий с использованием параметров выбранной модели дисперсионной кривой

$$\Delta\lambda_{test} (\text{для аналитических линий} \rightarrow \text{тест}) = \lambda_{табл} - \lambda_{выч} \rightarrow \min. \quad (5)$$

Выбор аналитической функции и поиск численных параметров модели дисперсионной функции прибора в значительной мере зависят от точности справочных значений длин волн реперных и аналитических линий. Поэтому логически обоснованным критерием оптимальности модели является одновременная минимизация (3) разностей табличных и вычисленных значений для реперных и аналитических линий

$$\begin{cases} \Delta\lambda_{train} \rightarrow \min \\ \Delta\lambda_{test} \rightarrow \min \end{cases} \quad (6)$$

Экспериментальная проверка алгоритма поиска аналитической линии

Алгоритм поиска аналитической линии реализован программно (рис. 5) и испытан для первых четырех вариантов спектрального оборудования из таблицы 3. Для анализатора Пульсар-7000 осуществлялся автоматический поиск набора реперных линии с использованием "образа" главной реперной линии, который был описан её положением в обучающем спектре и максимальной интенсивностью в широком спектральном диапазоне. Сдвиг спектра относительно неподвижного детектора учитывался в каждом спектре или в каждой экспозиции при построении ДК по заданному набору реперных линий во всех регистрируемых интервалах длин волн. Показано, что погрешность поиска зависит от правильности справочных данных длин волн (табл. 4). Если программно задается погрешность поиска для реперных линий ± 2 отсчета и для аналитических линий ± 1 отсчет, поиск линии завершается успешно, несмотря на то, что погрешность поиска отличается в два раза для разных справочных данных (длины волн линий стронция). По справочной длине волны молекулярной полосы CaO, линия не может быть найдена. Установлено, что погрешность поиска аналитической линии в спектре не должна превышать $\pm 0,008$ нм при входной щели спектрографа 15 мкм. Идентификация найденного и справочного положения аналитической линии необходима при поиске слабых сигналов. Для этого составленный на этапе обучения "образ" аналитической линии, описанный только её положением относительно линий

других элементов в диапазоне 2-10 нм, сравнивается с "образом", полученным при расчете по ДК. В методике определения фтора программно реализован алгоритм независимого поиска максимумов 1-го и 2-го кантов молекулярной полосы CaF и проверки их взаимного расположения (23 ± 1 отсчет). Показано, что применение "образа" молекулярной полосы CaF повышает эффективность поиска слабых сигналов в присутствии мешающих элементов (Fe, Cr, Ti) и обеспечивает уменьшение ошибки второго рода, когда их линии могут быть приняты за пики кантов полосы CaF.

Компьютерный поиск главной реперной линии, идентификация найденной и заданной аналитической линии выполняются при определении бора в природных кварцитах и металлургическом кремнии (входная щель спектрографа 0,008 нм, шаг сканирования МФМ 3 мкм). Независимый поиск линий бора проверяется "образом" спектрального окружения – количеством отсчетов между пиками линий В, Fe и Si с погрешностью ± 1 отсчет. С помощью предложенного алгоритма поиска установлена длина волны молекулярной полосы SiO 249,755 нм, мешающей линии бора В 249,7723 нм. Использование в оптимизированном алгоритме поиска и идентификации аналитической линии "образов" реперных и аналитической линий повышает надежность поиска её положения, учитывая сдвиг спектра относительно неподвижного детектора и влияние линий мешающих элементов.

Таблица 4. Погрешности поиска длин волн для анализатора Пульсар-7000

Линии	Справочная длина волны, нм	Среднее значение расчётной длины волны, нм	Погрешность определения длины волны, нм
	$\lambda_{\text{табл}}$	$\lambda_{\text{выч}}$	$\lambda_{\text{табл}} - \lambda_{\text{выч}}$
Реперные	Fe 543,453	543,4542	- 0,0012
	Fe 544,692	544,6904	+ 0,0016
	Fe 545,561	545,5612	- 0,0002
	Fe 549,752	549,7518	+ 0,0002
	Fe 550,147	550,147	- 0,0004
Аналитические	Fe 542,970	542,9696	+ 0,0004
	Sr 548,084	548,0894	- 0,0054
	548,0865*		- 0,0029
	Sr 548,612	548,6153	- 0,0033
	548,6135*		- 0,0017
	Sr 550,417	550,4202	- 0,0032
550,4184*		- 0,0018	
	CaO 547,30**	547,3462	- 0,0462

Примечание. Справочные значения взяты из: Таблицы спектральных линий (А.Н. Зайдель и др., 1977); (*) Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа (С.К. Калинин и др., 1967); (**) Отождествление молекулярных спектров (Р. Пирс, А. Гейдон, 1949).

Модель аналитического параметра спектральной линии. Хемометрический способ выбора оптимального варианта модели

Аналитический параметр рассматривается как оценка аналитического сигнала при заданных способах вычисления фона и интенсивности. Базовыми понятиями модели аналитического параметра (АП) спектральной линии являются: 1) способ коррекции спектрального фона, который обеспечивает частичное исключение, как матричного эффекта, так и наложения мешающих линий и 2) вариант суммирования измерений интенсивности под контуром линии, который, учитывая в некоторой степени влияние неградуированных вкладов, определяет величину аналитического параметра. Программное обеспечение многоканальных спектрометров позволяет задать для каждой линии большое число логически обоснованных вариантов учета фона и вычисления интенсивности. При выполнении анализа в диалоговом окне обрабатывающей программы необходимо указать только один наиболее помехоустойчивый вариант АП.

На основании теории информации и метода моментов построена модель аналитического параметра любой спектральной линии, описывающая статистические свойства сигнала и учитывающая состав исследуемого образца, условия получения спектра и особенности спектрального оборудования. Структура модели АП включает набор независимых признаков: среднее значение АП (\overline{AP}), его воспроизводимость (s_r) и скошенность ($A_{Ю} = \left| \frac{M - \overline{AP}}{M} \right| \times 100\%$, где M – медиана выборки). Для каждого заданного варианта АП в n спектрах градуировочного образца рассчитываются описывающие модель статистические характеристики.

Исходя из аналитического смысла, оптимальный АП должен иметь максимальное значение для среднего арифметического, минимальное рассеяние или наилучшую воспроизводимость, наименьшую скошенность, т.е. необходимо выбрать такой АП, который был бы оптимален по большинству частных критериев $w_m(k)$ одновременно, где k – информативный признак, m – число независимых признаков

$$\begin{cases} w_1(\overline{AP}) \rightarrow \max, \\ w_2(s_r) \rightarrow \min, \\ w_3(A_{Ю}) \rightarrow \min. \end{cases} \quad (7)$$

При интерпретации системы как задачи многокритериальной оптимизации сравнение между собой частных критериев в одной системе уравнений проводим

после их представления в порядковой шкале. Для этого вводим функции $W_m(k)$ для каждого признака многокритериальной модели

$$W_m(k) = \begin{cases} 1, & w_m(k) = w_m^*, \\ 0, & w_m(k) \neq w_m^*; \end{cases} \quad (8)$$

где w_m^* – числа, которые являются решениями системы уравнений этой многокритериальной модели. Проводим для каждого признака ранжирование со связями, присваивая наилучшему значению ранг, равный 1, остальным – 0. После замены значений признаков рангами с помощью (8) находим максимальную сумму рангов, соответствующую оптимальному варианту АП. Задачу для многокритериальной модели переписываем как однокритериальную оптимизационную задачу

$$W(k) = \sum_{m=1}^3 W_m(k) \rightarrow \max. \quad (9)$$

Хемометрический способ выбора оптимального аналитического параметра (7)-(9) выполняем для каждого градуировочного образца. Оптимальный АП исследуемой спектральной линии для всех образцов обучающей выборки вычисляется как наиболее часто повторяющийся вариант. Оптимальные АП, рассчитанные по спектрам градуировочных образцов и исследуемых проб, используем для вычисления градуировочной зависимости и расчета содержаний аналитов. Они определяют качество результатов анализа.

Модель градуировки по группе спектральных линий определяемого элемента с описанием погрешности результатов анализа распределением Вейбулла

Для описания декодирующей функции каждой p -той спектральной линии модели (1) используется эмпирическая формула Ломакина-Шайбе

$$I = aC^b, \quad (10)$$

где I – интенсивность или АП спектральной линии, C – содержание элемента, a и b – некоторые постоянные, зависящие от свойств излучающих атомов и способа возбуждения спектра. В интервале 2-2,5 порядка содержаний аналита ГЗ (10) является линейной в логарифмической шкале.

Для расширения диапазона определяемых содержаний при компьютерной обработке спектров в рамках теории вероятности и математической статистики разработана модель градуировки, основанная на параллельности градуировочных графиков двух-пяти линий аналита при аппроксимации ОСО результатов анализа (s_r) с помощью распределения Вейбулла. Модель позволяет вычислить

концентрации (точки) перехода с одной аналитической линии на другую, её графическое представление схематично дано на рис. 6. Модель включает систему регрессионных уравнений, которые можно записать при $p = \overline{1,3}$

$$\begin{aligned} \lg AP_1 &= a_{11} + a_{21} \lg C; \\ \lg AP_2 &= a_{12} + a_{22} \lg C; \\ \lg AP_3 &= a_{13} + a_{23} \lg C, \end{aligned} \quad (11)$$

где $\lg AP_p$ и $\lg C$ – логарифмы АП спектральной линии и массовой доли аналита соответственно, a_{1p} и a_{2p} – оценки a и b (10), полученные МНК.

По определению модели линии регрессии должны быть параллельными, то есть коэффициенты a_{2p} равны между собой в пределах погрешности измерения. Для каждой линии с помощью МНК по 5-8 градуировочным образцам строится линейная регрессия (11), для которой ширина полосы неопределенности задается суммарной погрешностью $\leq 10\%$ отн. Интервал содержаний $[C_H; C_B]$ градуировочного графика (ГГ)

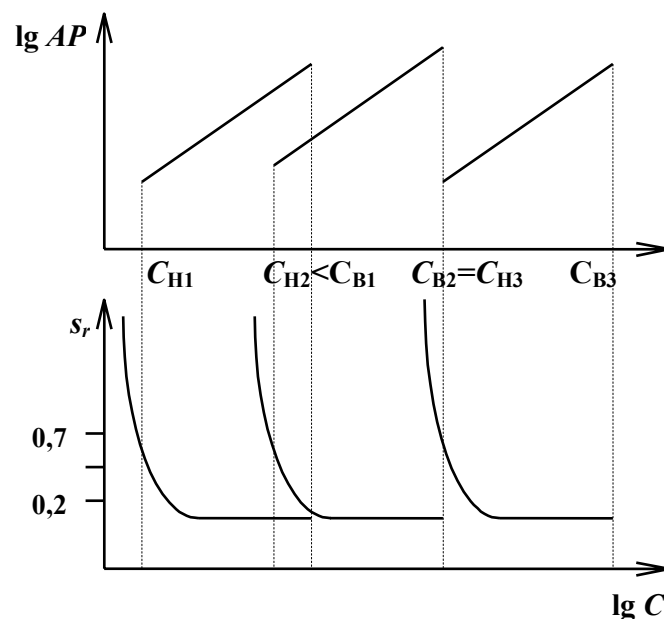


Рис. 6. Графическая схема модели градуировки по группе линий определяемого элемента

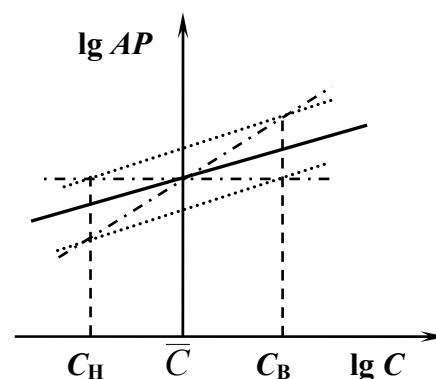


Рис. 7. Ширина полосы неопределенности ГГ

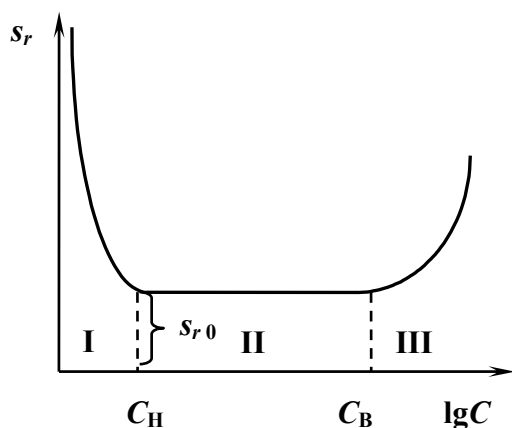


Рис. 8. Зависимость относительного стандартного отклонения результата анализа (s_r) от содержания определяемого элемента

определяется точками, для которых мультипликативная и аддитивная погрешности АП совпадают (рис. 7), за пределами интервала мультипликативная погрешность быстро увеличивается. Найденная точка (C_B) является границей перехода с одной линии регрессии на следующую. Функция s_r для каждой аналитической линии имеет характерный вид (рис. 8). Каждая из трех областей может быть описана плотностью вероятности распределения Вейбулла

$$p(C) = \mu_0 \alpha C^{\alpha-1} e^{-\mu_0 C^\alpha} \quad (12)$$

Первые две области изображены на схеме модели (рис. 6). Каждой области соответствует свой вид функции $\mu(C) = \mu_0 \alpha C^{\alpha-1}$, где $\mu_0 > 0$ и $\alpha > 0$ – некоторые числовые параметры. Значения $\alpha < 1$, $\alpha = 1$, $\alpha > 1$ характеризуют функции поведения погрешности результата в трех областях содержания. Значения параметров μ_0 и α для каждого анализа оцениваются по экспериментальным значениям C_{jp} и s_{rjp} для $j = \overline{1, J}$ образцов обучающей и тестовой выборок и позволяют найти нижнюю (C_{np}) и верхнюю (C_{vp}) точки перехода для ГГ каждой спектральной линии. Показано, что абсцисса точки пересечения мультипликативной и аддитивной погрешностей линии регрессии совпадает с абсциссой точки функции плотности вероятности, для которой значение $\mu(C)$ становится существенно отличным от μ_0 и $\alpha > 1$ (при $s_{r0} = 0,20-0,10$), подтверждая содержание анализа, соответствующее верхней точке перехода на ГГ другой аналитической линии. Компьютерная реализация градуировки по группе линий осуществляется в разработанном макросе программы Excel. Ограничением модели (11)-(12) является условие параллельности ГГ для всей группы аналитических линий, которое нарушается присутствием помех от линий мешающих элементов и молекулярных полос. Описанная модель и процедура градуировки позволяет учесть погрешность измерения АП при построении системы линейных градуировок и погрешность результата анализа, описав ее плотностью вероятности распределения Вейбулла. Традиционно используемый для решения этой задачи метод "jack-knife" оказывается не менее трудоемким и требует обязательного графического представления результатов градуировки для отбраковки данных.

Адаптация *n*-мерных градуировочных моделей к данным прямого АЭА.

Оценка и способ оценивания *n*-мерных градуировочных моделей

Для обработки аналитической информации при использовании методов многомерного статистического анализа (МСА) определяемые и наиболее информативные характеристики объектов вносятся в таблицу экспериментальных данных. Содержания элементов в СО и аналитические параметры многочисленных линий различных элементов составляют обучающую и тестирующую выборки. По этим данным проводятся обучение и верификация градуировочной модели.

В качестве моделей ГЗ применяются линейные $\lg AP = a_1 + a_2 \lg C$ – (МНК-1) и квадратичные $\lg AP = a_1 + a_2 \lg C + a_3 \lg^2 C$ – (МНК-2) одномерные регрессии, где

$\lg AP$ и $\lg C$ – логарифмы АП спектральной линии и массовой доли элемента соответственно, a_1, a_2, a_3 – коэффициенты, полученные МНК.

Для компьютерной обработки данных с использованием n -мерной регрессии на главных компонентах (РГК) разработана и применяется программа PCR-Calibration. Аппроксимация выполняется с помощью многомерного МНК при задании уровня информативности 70-100 %. РГК-градуировка требует большого количества образцов, в которых аттестованы все определяемые элементы, а в таблице данных отсутствуют пустые клетки. Ограничением РГК является хорошее описание только линейных связей.

Нейросетевая программа "Модели" (НС) осуществляет нелинейную многомерную регрессию с регулируемой гладкостью без жестких ограничений на пропуски в таблице данных (табл. 3). В качестве интерполирующего используется один из вариантов многомерных представлений в виде интегралов Фурье. При оптимизации используется метод быстрого вычисления многомерных градиентов (метод множителей Лагранжа) и метод сопряженных градиентов.

Несмотря на то, что теоретические аспекты градуировки методик достаточно хорошо развиты, проблема выбора статистической оценки и способа оценивания градуировки продолжает оставаться сложной задачей. Известно, что градуировка любой методики должна быть устойчивой к спектральным и матричным влияниям в широком диапазоне содержаний аналита. Поэтому для сравнения n -мерных градуировок, выбора наиболее информативных нечисловых признаков (группа линий аналита, линии интерферентов и макрокомпонентов) и составления набора градуировочных образцов, включаемых в таблицу экспериментальных данных, используется наглядная и легко интерпретируемая оценка – размах относительной систематической погрешности (РОСП): ΔR_{train} на интервале градуировки $\Delta C_{train}[C_{min}; C_{max}]$ или ΔR_{test} на интервале тестирования $\Delta C_{test}[C_{min}; C_{max}]$.

Если обучающая выборка содержит J образцов, используя некоторую градуировочную модель, вычислим для каждого аналита в j -том образце ОСП результата по формуле

$$R_j = \frac{C_{выч} - C_{ат}}{C_{ат}} \times 100\%, \quad j = \overline{1, J} \quad (13)$$

где $C_{выч}$ и $C_{ат}$ – это вычисленное и аттестованное содержание аналита соответственно. РОСП для J образцов на интервале обучения ΔC_{train} будет представлен как

$$\Delta R_{train} = R_{max} - R_{min}. \quad (14)$$

Предсказательную способность ГЗ дополнительно можно оценить по данным тестирующей выборки. Тестирующая выборка состоит из образцов с известными содержаниями аналита. Для тестирующей выборки на интервале $\Delta C_{test}[C_{min}; C_{max}]$

$$\Delta R_{test} = R_{max} - R_{min}. \quad (15)$$

Если случайная погрешность результата для каждого градуировочного образца соответствует допустимым нормам КХА, рассеяние откликов СО вокруг расчетной регрессии отражает не только вариации взаимного влияния элементов на измеряемый сигнал, но, прежде всего, отличия макросоставов образцов в градуировочной и тестирующей выборках. В данной интерпретации РОСП характеризует весь диапазон ΔC , а не отдельную точку, описывающую массовую долю аналита C_j , и описывает, в первую очередь, влияние систематических отличий химического состава градуировочных образцов на предсказательную способность ГЗ. Оценка РОСП не накладывает ограничений на тип и размерность сравниваемых моделей градуировки. Условие, согласно которому желательно, чтобы обучающая и тестирующая выборки содержали одинаковое количество идентичных по макросоставу образцов, экономически невыгодно и часто нереализуемо из-за отсутствия достаточного количества СО определенного состава. Поэтому тестовый набор обычно меньше, чем обучающий, и обязательно включает независимое измерение спектров образцов из обучающей выборки.

Хемометрический способ выбора наилучшей градуировочной модели

Согласно условию (3) для градуировки любого типа и размерности условие оптимальности в интервале C_{train} можно записать функцией w

$$w = \Delta R \rightarrow \min. \quad (16)$$

Для сравнения нескольких градуировочных моделей на интервале C_{train} , ранжируем по возрастанию полученные величин ΔR_{train} (14). Минимальному значению ΔR_{train} присвоим ранг, равный 1. В ситуации, когда величины ОСП двух или более градуировок отличаются менее чем на 5 %, берем среднее значение между номерами мест, на которые они попадают при ранжировании. Введение такого ограничения является необходимым, чтобы учесть влияние вклада случайных погрешностей (шумов) в РОСП. Сравнение величин (ΔR_{train}), полученных на интервале обучения ΔC_{train} , или их рангов для различных типов градуировки позволяет выбрать наиболее подходящую модель к имеющемуся разнообразию составов и найти оптимальную структуру табличных данных для этой модели.

Сопоставление различных градуировочных моделей было проведено на одних и тех же обучающей и тестирующей выборках, хотя количество образцов в выборках и величины интервалов C_{train} и C_{test} отличались между собой. Использование суммы рангов РОСП обучающей и тестирующей выборок в обобщенном критерии снижает влияние различного объема выборок. Если для обучающей и тестирующей выборок при использовании одной и той же модели градуировки реализуется условие одновременной минимизации значений РОСП, рангов РОСП или суммы их рангов

$$\begin{cases} w_{train}(\Delta R_{train}) \rightarrow \min, \\ w_{test}(\Delta R_{test}) \rightarrow \min; \end{cases} \quad \vee \quad w_{train} + w_{test} \rightarrow \min, \quad (17)$$

можно признать, что модель обеспечивает наиболее правильное предсказание содержания аналита при выполнении исследуемой методики анализа. Если для одновременного определения группы элементов используется единая n -мерная модель градуировки, условие (18) должно выполняться для каждого аналита.

Способы учета влияния основы образца

Учет влияния макросостава при анализе геологических образцов (рис. 3, табл. 3) предусмотрен в программном модуле системы компьютерной обработки спектров (рис. 5) и выполняется внесением поправки в результат анализа или составлением набора градуировочных СО, макроэлементный состав которых является наиболее близким к составу анализируемой пробы.

В программном обеспечении АКС-АРС с этой целью на этапе обучения вычисляются поправочные коэффициенты $r_{jl} = \frac{C_{jl}^{am}}{C_{jl}^{выч}}$, где C_{jl}^{am} и $C_{jl}^{выч}$ – аттестованное и вычисленное по заданной ГЗ содержание l -го элемента в j -том стандартном образце, соответственно. Между поправочными коэффициентами и $C_{выч}$ для петрогенных элементов устанавливается многомерная регрессия. По минимальной разности между вычисленными содержаниями макрокомпонентов в СО и анализируемой пробе выбирается j -ый СО, наиболее близкий по составу к анализируемой пробе. Вектор поправочных коэффициентов этого СО используется для корректировки вычисленных содержаний l -го элемента в анализируемой пробе

$$C_l = \bar{r}_l \times \bar{C}_l. \quad (18)$$

Экспертная система (ЭС) оценки соответствия макросоставов пробы и градуировочных образцов встроена в ПО к регистратору Пульсар-7000. С учетом геохимической типизации горных пород и в соответствии со значением их

эффективного потенциала ионизации (V_i)⁵ в дуговом ИВС, градуировочные образцы подразделяются на три наиболее распространенные типа макросоставов (аналитические основы). Для СО, занесенных в БД, рассчитываются значения V_i и отношения содержаний кремния и кальция ($\lg C_{Si}/C_{Ca}$); а по их спектрам – отношения площадей линий кремния Si 1 (288,15 нм), Si 2 (251,92 нм), Si 3 (253,23 нм). Составленные классификационные критерии приведены в табл. 5.

Таблица 5. Классификационные критерии для оценки соответствия макросоставов

Состав основы		V_i (эВ)	Отношение площадей	
			Si1/Si3	Si2/Si3
1.	Кислый силикатный	4,4 - 5,3	≤ 9	< 6
2.	Средний и основной силикатный	5,3 - 6,0	$> 9 \dots \leq 13$	< 6
3.	Ультраосновной, карбонатный	$> 6,0$	> 13	≥ 6

Расчетные значения отношений площадей в спектре пробы указывают на принадлежность исследуемой пробы определенному составу основы, что позволяет использовать для градуировки набор СО, макросостав которых близок к содержаниям петрогенных элементов в анализируемой пробе.

При определении бора в кварцитах и кристаллическом кремнии для построения декодирующей функции были изучены условия применения n -мерных РГК- и НС-градуировок с помощью моделирования структуры таблицы экспериментальных данных и РОСП как оценки оптимальности модели градуировки. Применение информационной модели (2) и методов МСА позволили учесть влияние основы и спектральных факторов, определяющих интенсивность линий при получении атомно-эмиссионных спектров, вариации которых ухудшают точность результатов анализа.

Экспериментальная проверка моделей и алгоритмов обработки спектральной информации

В программном обеспечении регистрирующих приборов АКС-АРС, ИФО-462, Пульсар-7000, МАЭС (табл. 3) реализованы разнообразные варианты способов учета фона и вычисления интенсивности любой спектральной линии. При разработке каждой автоматизированной методики многоэлементного АЭА с использованием БД и соответствующих программных модулей системы (рис. 5) выполняются выбор оптимального АП для всех аналитических линий элементов,

⁵ Смирнова Е.В., Васильева И.Е., Петров Л.Л., Лончих С.В. Эффективный потенциал ионизации как характеристика влияния основы в атомно-эмиссионном анализе // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41, № 8. С. 1361-1370.

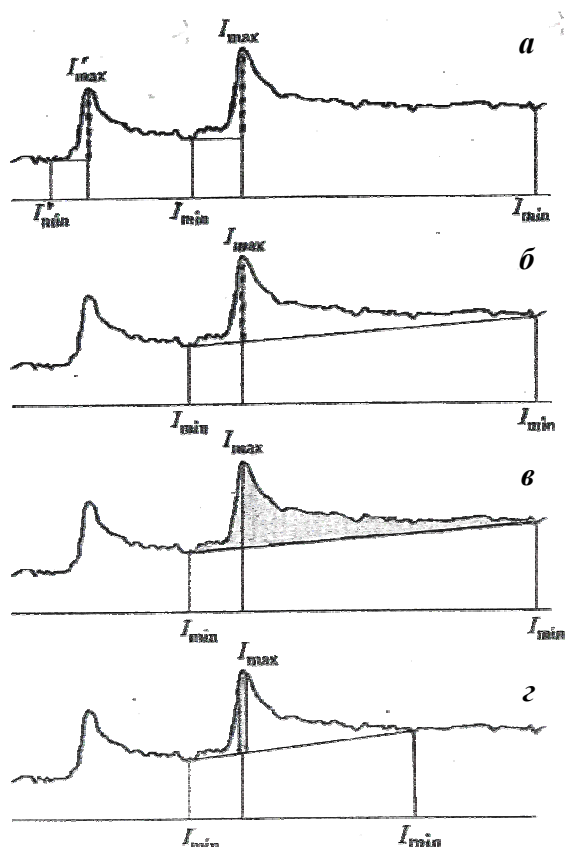


Рис. 9. Варианты учета фона и расчета АП для 1-го и 2-го кантов молекулярной полосы CaF: а) I – минимальный фон слева, пиковый АП 1-го канта; Ia – минимальный фон слева, пиковый АП 2-го канта; б) II – фон на интервале, пиковый АП 2-го канта; в) IV – фон на интервале, полная площадь под контуром линии; г) III – фон на интервале, интегральный АП по трем диодам; III_n и IV_n – интегральные АП III и IV соответственно, нормированные на молекулярный фон полосы CaF между 1-м и 2-м кантами

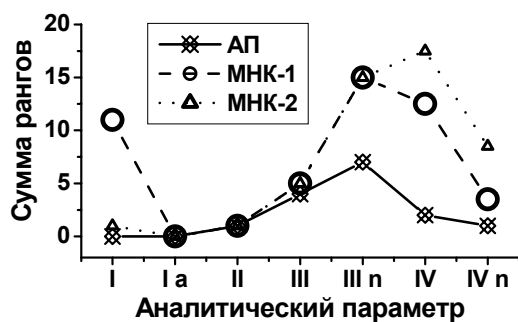


Рис. 10. Сравнение вариантов АП и типов ГЗ по суммам рангов

типа градуировки и структуры выборки данных для градуировки и выполнения анализа. Экспериментальная проверка работоспособности моделей и алгоритмов осуществлялась на спектрах обучающей и тестовой выборок.

Эмиссионное определение фтора по молекулярной полосе CaF. Для градуировки методики было использовано пять ГСО, в которых содержание фтора менялось от 0,026 до 0,94 %. Поиск оптимального АП для семи вариантов АП (рис. 9) для 1-го и 2-го кантов молекулярной полосы и выбор типа градуировки (МНК-1 или МНК-2) осуществлен на выборке из 20-25 спектров каждого градуировочного образца. По условию (7) оптимальным АП выбран нормированный интегральный АП III_n с оптимальной градуировкой МНК-1 по условию (16). Ранговые критерии (рис. 10) выделили также пиковый АП 1-го канта полосы CaF в сочетании с градуировкой МНК-1, подтверждая многолетний опыт их применения в классических методиках определения фтора с фотографической регистрацией спектров.

Методика химико-атомно-эмиссионного определения Au и Pt в горных породах и рудах с предварительным концентрированием на кремнийорганическом сорбенте ПСТМ-3Т оперирует навеской образца 10 г. За счет отделения основы при концентрировании влияние макросостава и мешающих

элементов минимизируется. При коэффициенте концентрирования ($K=200$) анализ выполнялся в диапазонах 0,001-100 г/т Au и 0,01-50 г/т Pt. Используемая модель

градуировки (11) включала группы линий Au и Pt. При аппроксимации плотностью вероятности распределения Вейбулла (12) зависимостей $s_{r\text{Au}} \sim f(C_{\text{Au}})$ и $s_{r\text{Pt}} \sim f(C_{\text{Pt}})$ для каждой линии были установлены числовые значения параметров μ_0 , α и интервалы $[C_{\text{н}}; C_{\text{в}}]$. Вычисленные для каждой аналитической линии значения содержания в точках перехода с одной регрессии на следующую приведены в табл. 6. Результаты численного эксперимента хорошо согласуются с данными визуальной интерпретации и обеспечивают расширение диапазона определяемых содержаний для Au и Pt до 6 и 4 порядков соответственно при воспроизводимости результатов 0,2-0,3. При оценке правильности результатов по СО не выявлены значимые систематические погрешности (табл. 7).

Таблица 6. Результаты численного эксперимента при определении нижних и верхних границ содержаний ГГ для линий Au и Pt: I – МНК-1, – модель ((11)-(12)), III – визуальная обработка по модели (1)

Элемент; длина волны, нм	Нижняя точка перехода, г/т			Верхняя точка перехода, г/т		
	I	II	III	I	II	III
Au 267,59	0,001	0,003	0,001	0,1	0,05	0,03
Au 274,83	0,03	0,06	0,05	0,5	0,1	1
Au 264,15	0,2	0,25	0,3	3	2	10
Au 238,77	1	1	0,7	60	60	500
Pt 265,94	0,015	0,02	0,01	2	3	5
Pt 262,80	0,2	0,2	0,1	7	8	50

Таблица 7. Результаты определения Au и Pt (г/т) в СО и контрольных пробах (КП-1÷4)

Стандартный образец	Аттестованное	Найденное	Используемые в модели ((11)-(12)) линии, нм
Содержание Au, г/т			
ГСО № 2738-83 Руда	4,6 ± 0,2	5,0 ± 0,3	Au 238,775; Au 235,265
ГСО № 2739-83 Концентрат	34 ± 1	34 ± 1	Au 238,775; Au 235,265
ГСО № 2740-83 Хвосты обогащения	0,9 ± 0,003	0,84 ± 0,02	Au 264,149
ОСО № 63-86 Почва	0,023 ± 0,003	0,022 ± 0,003	Au 267,595
ОСО № 65-86 Почва	0,0067 ± 0,0011	0,0055 ± 0,0010	Au 267,595
Содержание Pt, г/т			
КП-1	0,056	0,073 ± 0,016	Pt 265,94
КП-2	0,13	0,15 ± 0,04	Pt 265,94
КП-3	0,30	0,37 ± 0,04	Pt 265,94; Pt 262,80
КП-4	0,64	0,64 ± 0,14	Pt 265,94; Pt 262,80
ГСО 3614-87 Руда пирротиновая	0,92 ± 0,07	0,82 ± 0,16	Pt 265,94; Pt 262,80
ГСО 3615-87 Руда пирротиновая	1,26 ± 0,07	1,50 ± 0,23	Pt 265,94; Pt 262,80

Результаты автоматизации и компьютеризации методик определения макро- и микроэлементов в твердых природных и техногенных образцах

Методики прямого АЭА горных пород, руд, почв и осадков. С использованием разработанных моделей и способов обработки спектральной информации были автоматизированы многоэлементные методики прямого АЭА геологических образцов по способу вдувания-просыпки (20 элементов) и способу испарения из канала электрода (27 элементов). В качестве оптимального АП рассчитывалась площадь под контуром аналитической линии. В зависимости от летучести элемента (способ испарения из канала электрода) АПы суммировались по нескольким экспозициям. Тип градуировки (МНК-1 или МНК-2) задавался диапазоном содержаний аналитов в наборах градуировочных образцов. Учет влияния состава при АЭА по способу вдувания-просыпки выполнялся по алгоритму (18). При испарении пробы из канала электрода для выбора градуировочной основы использована ЭС оценки соответствия состава пробы и градуировочных образцов.

Таблица 8. Показатели точности прямого АЭА горных пород, руд, почв и осадков по способу вдувания-просыпки с компьютерной интерпретацией спектра

Элемент	Интервал содержаний, % масс.	Объем выборки	Среднее содержание, % масс.	Относительное стандартное отклонение	Относительная систематическая погрешность, % отн.	
					без учета влияния состава	с учетом влияния состава
Pb	0,0005-0,00099	12	0,0007	0,07	1	–
	0,001-0,0049	48	0,0019	0,12	18	7,0
	0,005-0,0099	6	0,0087	0,11	50	11
	0,01-0,049	42	0,022	0,09	-4	–
Zn	0,001-0,0049	18	0,0026	0,25	27	4,1
	0,005-0,0099	24	0,0066	0,20	32	15
	0,01-0,049	66	0,0245	0,19	-17	8,2
Cr	0,001-0,0049	12	0,0013	0,16	39	17
	0,005-0,0099	42	0,0079	0,15	19	16
	0,01-0,049	42	0,013	0,16	24	19
Mo	0,0001-0,00049	54	0,00015	0,32	59	19
	0,0005-0,00099	12	0,00065	0,18	43	21
	0,001-0,0049	6	0,0013	0,15	55	14
Ni	0,001-0,0049	36	0,0020	0,33	-33	-7,3
	0,005-0,0099	36	0,0066	0,25	59	12
Co	0,0001-0,00049	23	0,00024	0,18	8	–
	0,001-0,0049	24	0,0020	0,30	31	20
Ag	0,00001-0,000049	20	0,000014	0,17	-20	–
	0,00005-0,000099	8	0,00005	0,02	-49	-12
	0,0001-0,00049	8	0,00011	0,04	-40	-18

Некоторые показатели точности результатов определения ряда аналитов для

двух способов введения вещества в дуговой разряд приведены в таблицах 8, 9. Сравнение результатов анализа ГСО с нормами КХА свидетельствует об адекватности алгоритмов и моделей обработки спектральной информации при использовании системы компьютерной интерпретации спектров (табл. 10).

Таблица 9. Показатели точности прямого АЭА горных пород, осадков и почв по способу испарения из канала электрода при компьютерной интерпретации спектров с использованием ЭС учета адекватности макросостава проб и градуировочных образцов

Элемент	Интервал содержаний, % масс.	Объем выборки	Среднее содержание, % масс.	Относительное стандартное отклонение	Относительная систематическая погрешность, % отн.
Si	20-29	20	22,1	0,29	12
	30-39	40	32,64	0,24	-0,34
Ca	0,05-0,099	23	0,082	0,33	6,2
	5,0-9,9	19	7,53	0,33	-7,6
Mn	0,01-0,049	30	0,0145	0,43	3,5
	0,10-0,49	53	0,136	0,30	15
Ti	0,05-0,099	28	0,094	0,21	2,9
	0,5-0,99	30	0,864	0,18	-3,8
Ni	0,001-0,0049	44	0,00103	0,18	29
	0,005-0,0099	32	0,0046	0,25	3,3
Co	0,001-0,0049	41	0,004	0,41	4,2
Cr	0,001-0,0049	29	0,0013	0,30	21
	0,01-0,049	16	0,0213	0,21	14
Cu	0,01-0,049	10	0,018	0,35	5,0
Zn	0,01-0,049	33	0,0104	0,38	-2,2
	0,05-0,099	15	0,027	0,33	13
Zr	0,01-0,049	66	0,017	0,45	14
	0,05-0,099	16	0,069	0,33	-21
Nb	0,001-0,0049	23	0,0023	0,69	6,5
	0,01-0,049	12	0,038	0,30	17

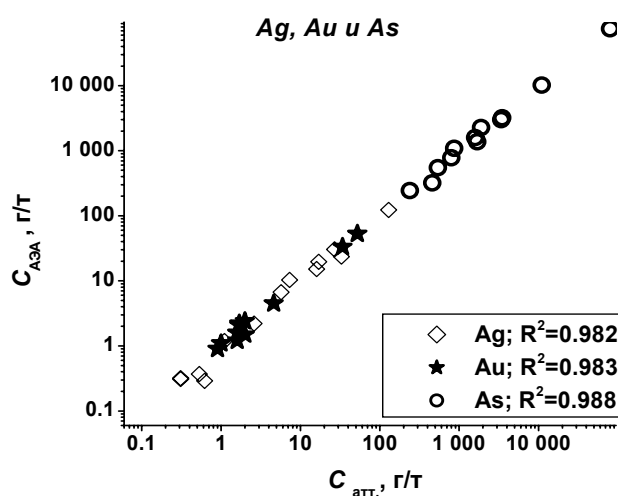


Рис. 11. Оценка правильности определения Au, Ag и As в ГСО руд и продуктов их обогащения

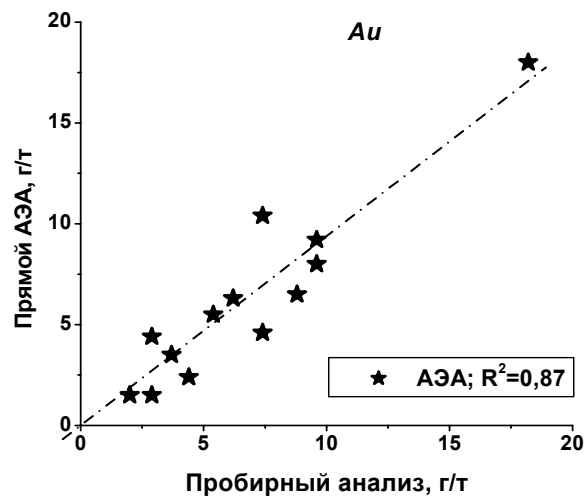


Рис. 12. Результаты определения золота в пробах методами с различной навеской: АЭА – 20 мг; пробирным анализ – 10 г

Результаты оценки правильности определения Au, Ag и As представлены на рис. 11. При сравнении результатов АЭА золота ($s_r < 0,40$) с данными пробирного анализа коэффициент корреляции составил 0,87 (рис. 12).

Таблица 10. Результаты определения некоторых элементов в ГСО горных пород по методикам с компьютерной обработкой спектров

Элемент	ГСО	Аттестованное содержание, % масс.	Способ вдувания-просыпки, $n=6$		Способ полного испарения из канала электрода, $n=10$		Норма ОСО для КХА
			С, % масс.	ОСО	С, % масс.	ОСО	
Pb	СГ-1А	0,023 ± 0,002	0,023	0,14	0,023	0,32	0,21
	СГ-2	0,0023 ± 0,0007	0,0024	0,12	0,0027	0,35	0,30
	СТ-1А	0,0005 ± 0,0001	0,0006	0,10	–	–	0,30
Ni	СГ-1А	0,0011 ± 0,0003	0,0012	0,22	0,0011	0,23	0,30
	СГ-2	0,0011 ± 0,0005	0,0011	0,22	0,0015	0,30	0,30
	СТ-1А	0,0090 ± 0,0006	0,010	0,32	–	–	0,25
Mn	СГ-1А	0,162 ± 0,008	0,172	0,16	0,184	0,23	0,11
	СГ-2	0,0139 ± 0,0015	0,017	0,20	0,0127	0,40	0,24
Ti	СГ-1А	0,043 ± 0,004	–	–	0,045	0,15	0,27
	СГ-2	0,138 ± 0,018	–	–	0,134	0,26	0,14
	СТ-2	0,954 ± 0,030	–	–	1,098	0,10	0,09
Cr	СГ-1А	0,0012 ± 0,0003	0,0013	0,10	0,0012	0,12	0,29
	СТ-1А	0,014 ± 0,001	0,016	0,19	–	–	0,25
Ca	СГ-1А	0,10 ± 0,015	–	–	0,11	0,23	0,28
	ССл-1	0,064 ± 0,014	–	–	0,076	0,22	0,28
Ba	СГ-1А	0,0019 ± 0,0004	0,0016	0,27	0,0025	0,30	0,30
	СГД-1А	0,13 ± 0,01	0,132	0,07	–	–	0,21
	СГД-2	0,152 ± 0,015	–	–	0,155	0,35	0,21

Методика определения благородных металлов (БМ) в концентратах нерастворимого углеродистого вещества (НУВ) позволила впервые оценить содержания Ag, Au, Pt, Pd, Rh в образцах этой фазы углеродистого вещества, выделенных из черносланцевых пород золоторудных месторождений Байкало-Патомского нагорья, Центрального Алдана, Енисейского кряжа и Средней Азии. Система компьютерной интерпретации спектров была использована для выбора аналитических линий, их оптимальных АП и типов градуировок для интервалов содержания (г/т): Au [2-2500], Ag [0,03-1000], Pt [2-5000], Pd [1-1000] и Rh [5-1000]. Эти условия обработки спектров концентратов НУВ при $K > 300$ обеспечивают пределы обнаружения, сопоставимые с кларками БМ (10^{-6} - 10^{-8} % масс.). Достоверность полученных результатов подтверждена определением БМ в ГСО (табл. 11), методами добавок и разбавления реальных образцов НУВ (табл. 12), сравнением определений Ag и Au в образцах НУВ с результатами нейтронно-активационного анализа – НАА, выполненного в ЦНИРГИ, г. Москва (табл. 13).

Таблица 11. Оценка правильности результатов определения Au, Pt и Pd (г/т) в СО руд

СО	Au		Pt		Pd	
	С _{атт}	найдено	С _{атт}	найдено	С _{атт}	найдено
CHR-Pt ⁺	4,3	4,4 ± 0,5	58	64 ± 17	80,8	92 ± 14
ВП-2	0,27 ± 0,05	<0,5	2,64 ± 0,34	2,8 ± 1,2	–	–
35-90-ШР-5	42,80 ± 9,94	52,4 ± 8,8	–	<2	–	<1
КМ-1	3,8 ± 0,3	4,1 ± 0,4	8,58 ± 0,35	8,1 ± 1,2	37,6 ± 4,2	39,6 ± 10,2

Таблица 12. Оценка правильности определения Au и Pt (г/т) в НУВ прямым АЭА (I) методами добавок (II) и разбавления (III)

Образец НУВ (С, % масс)	Au			Pt		
	I	II	III	I	II	III
ЧК-1	67 / 14*)	100/15	–	100/25	120/20	–
СЛ-3-1 (69,78)	1000/4,0	1600/11	1500/16	110/14	68/20	93/29
VII Кур-80 (34,97)	8,1/12	–	7,85/2,7	40/27	46/24	38/14
П №2 (22,6)	3,82/4,0	–	4,25/3	71/7,1	–	52/26
П №3 (98,85)	<1	2	–	10/20	13/10	–
П №6 (13,21)	31/18	28/15	–	–	–	–

*) за чертой даны значения сходимости для n = 3-5

Таблица 13. Результаты определения БМ (г/т) в образцах НУВ прямыми методами

Образец НУВ	Содержание С, % масс.	Ag		Au		Pt	
		АЭА	НАА	АЭА	НАА	АЭА	НАА
КС-720-5	45,64	11,1	<5,0	10,6	11,92	6,6	Анализ не проводился
КС-720-6	76,92	21,35	8,0	23,5	28,50	13,15	

Методика прямого атомно-эмиссионного определения примесей в природных кварцитах, кварце и металлургическом кремнии. При использовании модели АП спектральной линии и хемометрического способа выбора были найдены оптимальные варианты АП 40 аналитических линий 20 определяемых элементов для набора градуировочных образцов разнообразного состава (кварцы БС, Lisma, KB; кварцит СКВ, почвы СДПС, металлургический кремний СОП-1,3, 4, 12 и их смеси КП). В таблице 14 жирным шрифтом отмечены суммы рангов АП линий некоторых аналитов, оптимальных по критериям (7)-(9). По оптимальным АП для элементов, диапазон содержания которых в наборе градуировочных образцов не превышает 2-х порядков, строились линейные градуировки МНК-1, при изменении содержаний в диапазоне 3-5 порядков – МНК-2. Сравнение результатов определения примесей в СО с опорными значениями свидетельствует о точности, удовлетворяющей требованиям КХА (табл. 15). Как показано на рис. 13, использование нелинейных моделей (МНК-2, НС) является более предпочтительным по сравнению с линейными градуировками (МНК-1, РК). Увеличение объема обрабатываемой информации также снижает ранг РОСП. Выбор наиболее информативных аналитических линий для учета спектральных помех и

Таблица 14. Аналитические линии и суммы рангов вариантов АП (спектрограф ДФС-458, регистратор МАЭС)

Элемент	Длина волны, нм	Интенсивность; фон										
		АП1 – Площадь; усреднение на интервале	АП2 – Интеграл 5 диодов; усреднение на интервале	АП3 – Интеграл 5 диодов; под максимумом пика	АП4 – Интеграл 3 диода; усреднение на интервале	АП5 – Интеграл 3 диода; под максимумом пика	АП6 – Интеграл 1 диода; усреднение на интервале	АП7 – Интеграл 1 диода; под максимумом пика	АП8 – Пик; усреднение на интервале	АП9 – Пик; под максимумом пика	АП10 – Пик; слева от пика	АП11 – Пик; справа от пика
Автоматический поиск границ пика; усреднение фона справа и слева от пика в окрестности 2-х диодов												
Al	265,248	17			9	3	3	5	0	1	7	6
	308,215	22	7	2	3	3	8	6	2	2	16	6
Ca	315,886	17			5	2	0	0	0	1	1	2
	317,933	14			1	3	3	3	0	3	8	2
Co	241,446	11					8	8	26	8	10	
	345,351	15					13	7	16	9	8	
Cu	324,754	26			9	3	9	5	1	2	7	12
	327,396	21			4	5	6	6	1	3	13	6
Fe	246,888	26			5	5	2	3	3	0	5	14
	302,107	32			5	4	9	5	4	4	4	4
Mg	280,271	21	9	3	2	3	8	6	1	3	3	8
Mn	280,108	34					8	4	2	5	6	13
Ni	310,156	27					9	10	4	4		14
	341,476	27					7	9	3	5	17	7
Si	244,336	38	3	2	8	6	5	3	2	3	3	8
	302,001	19			17	4	8	11	1	1	9	4
Ti	308,804	33					12	5	3	2	9	8
V	310,23	32					5	7	3	5	6	20
	318,399	15					7	10	3	4	28	6
Автоматический поиск границ пика; усреднение фона справа от пика в окрестности 2-х диодов и слева от пика в окрестности 1-го диода												
B	249,772	5			23	8	4	4	6	7		3
	249,677	11			15	2	4	7	5	5		8

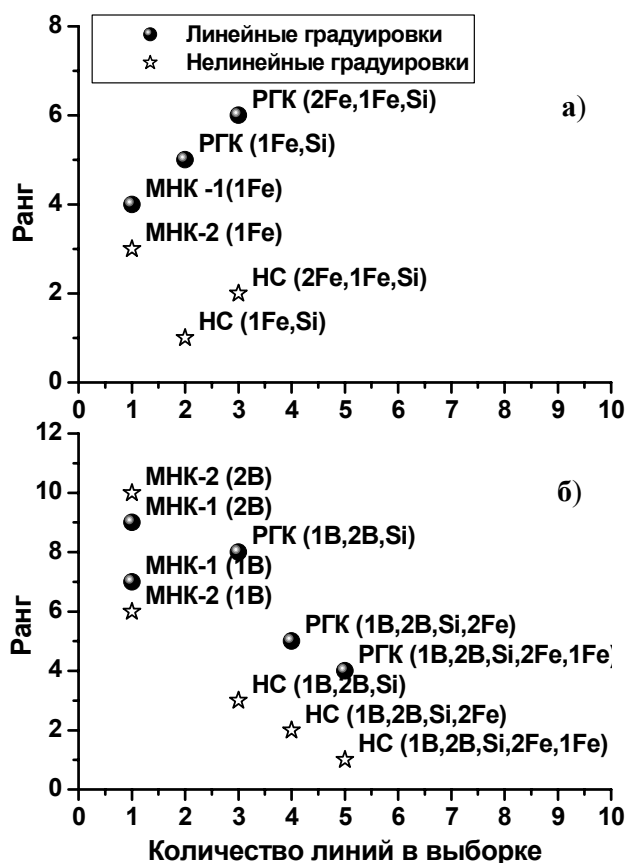


Рис. 13. Ранги РОСП линейных (МНК-1 и РГК) и нелинейных (МНК-2 и НС) градуировок, включающих различное число спектральных линий, при определении: а) – железа, б) – бора

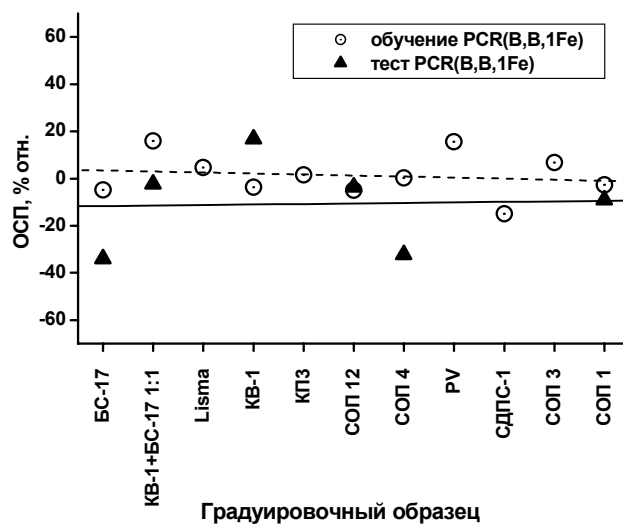


Рис. 14. РОСП обучающей и тестовой выборки при определении бора с учетом влияния молекулярной полосы SiO и Fe

неспектрального влияния вариаций состава макроэлементов выполнялся по условию (17) при моделировании структуры обучающей и тестовой выборок и использовании РГК-модели. Численный эксперимент (рис. 14, табл. 16) показал, что многомерные РГК-модели имеют преимущества по сравнению с одномерной моделью МНК-1 даже для диапазонов содержания аналита, не превышающих два порядка, так как преобразуют неградулируемые спектральные и матричные влияния в градулируемые.

Таблица 15. Результаты определения примесей (10^{-4} % масс.) в стандартных образцах природного кварцита Кв-1, кристаллического кремния № 6106-56 (USA) и обогащенной кварцевой крупки IOTA st (UNIMIN, USA)

Элемент	Кв-1		№ 6106-56		IOTA st	
	Найдено (n=10)	$C_{атт}$	Найдено (n=10)	$C_{атт}$	Найдено (n=10)	Среднее
Al	71 ± 15		1400 ± 15	1414 ± 88	15,3 ± 2,7	15,2
Ca	28 ± 7		145 ± 53	104 ± 6	< 3	0,4
Cr	35 ± 9	35 ± 3	20 ± 2	31 ± 4	< 0,7	< 0,05
Cu	5,5 ± 0,8	6,5 ± 0,5	295 ± 4	311 ± 30	0,06 ± 0,02	< 0,05
Fe	3240 ± 220	3220 ± 140	3560 ± 200	3188 ± 165	0,33 ± 0,9	0,3
Mg	4,7 ± 1,1		18 ± 2		0,1 ± 0,04	0,1
Mn	15,0 ± 2,7	15,5 ± 2,3	101 ± 14	104 ± 7	0,12 ± 0,05	0,08
Ni	5,6 ± 1,0	5,6 ± 0,8	14,7 ± 0,2		< 0,7	< 0,05
Ti	10,5 ± 1,4	12,0 ± 2,4	294 ± 29	289 ± 13	1,4 ± 0,2	1,4
Zr	0,8 ± 0,2		17,0 ± 0,3	17 ± 1	0,5 ± 0,1	0,4
B	2,3 ± 0,6		22 ± 2	19 ± 5	< 0,3	0,08

Таблица 16. Модельные структуры и размахи ОСП для обучающей и тестирующей выборок при определении бора с использованием РГК-градуировки в интервалах содержаний (% масс.): В [0,0001-0,006]; Si [42-99]; Fe [0,0005-1]; Al [0,0005-1]; Ca [0,0005-0,7]; ко – спектр образца кварцевой крупки IOTA 4 (UNIMIN, USA)

Влияние	Структура выборки		ΔR_{train}	ΔR_{test}
Спектральные помехи	РГК (1В; 2В)	без учета ко	98	100
	РГК (1В; 2В)	линии бора с учетом ко	35	43
	РГК (2В; 2Fe)		192	113
	РГК (1В; 2В; 2Fe)		51	80
Влияние макропримесей	РГК (1В; 2В; Si)	линии бора с учетом ко	37	42
	РГК (1В; 2В; 1Fe)		31	51
	РГК (1В; 2В; Ca)		154	122
	РГК (1В; 2В; Al)		59	62
Спектральные помехи + Влияние макропримесей	РГК (1В; 2В; 1Fe; 2Fe)	линии бора с учетом ко	27	55
	РГК (1В; 2В; Si; 1Fe; 2Fe)		27	54
	РГК (1В; 2В; Si; 1Fe)		33	51
	РГК (1В; 2В; 1Fe; 2 Fe; Al)		70	68
	РГК (1В; 2В; Si; 1Fe; 2Fe; Al)		70	68
	РГК (1В; 2В; Si; 1Fe; Ca)		147	163
	РГК (1В; 2В; Si; 1Fe; 2Fe; Ca; Al)		149	137

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты исследований, направленных на компьютеризацию процесса интерпретации спектров в многоэлементном дуговом АЭА твердых образцов, сводятся к следующему:

1. Для улучшения качества результатов ПКАЭА с дуговым возбуждением, фотографической регистрацией и визуальной интерпретацией спектров по способу появления-усиления линий:

- выполнено структурирование справочной и экспериментальной спектральной информации, обеспечившее выявление независимых признаков для расширения области определяемых содержаний аналитов и учета влияний на интенсивность аналитических линий особенностей аппаратуры и методических приемов, спектральных и неспектральных эффектов;
- показано, что структура таблиц данных должна включать как независимые признаки интенсивности группы линий аналита, линий макроэлементов и интерферентов, мешающих кантов молекулярных полос, их метрологические характеристики, а также содержания перечисленных элементов в градуировочных образцах разнообразного макро- и микросостава;
- разработаны с использованием предложенной структуры и аттестованы пять методик полуколичественного и количественного АЭА геологических образцов и объектов окружающей среды, включая многоэлементные;

○ впервые дано описание процесса интерпретации спектра (визуальной или компьютерной) как последовательное решение классификационных и вычислительных задач анализа, обеспечивающих учет разнообразия макро- и микросоставов твердых образцов, условий получения их спектров и особенностей используемого спектрального оборудования.

2. Для создания и функционирования системы компьютерной расшифровки дуговых атомно-эмиссионных спектров, получаемых при многоканальном измерении спектральной интенсивности и её цифровой регистрации:

- разработана концептуальная модель системы компьютерной интерпретации спектров, модульная структура которой включает базы данных и знаний, модули вычислительных программ и экспертных систем для решения вычислительных и классификационных задач, а также верификации их решений с помощью графических и хемометрических способов.
- показана эффективность применения к операциям расшифровки спектра и для настройки системы методов МСА, статистики нечисловых объектов, метода обратного распространения ошибки, оптимизированного по критериям качества результатов анализа;
- разработаны и реализованы в программном обеспечении автоматизированных регистраторов алгоритмы и модели обработки спектральных данных:
 - оптимизированный способ поиска аналитической линии, включающий идентификацию линии аналита по "образу" спектрального окружения;
 - модель аналитического параметра спектральной линии, учитывающая влияние состава образцов и особенностей спектральной аппаратуры, и хемометрический способ выбора оптимального варианта АП;
 - многомерную модель градуировки по группе линий аналита при описании погрешности результатов плотностью вероятности распределения Вейбулла;
 - способы табличного представления спектральных данных для применения адаптированных n -мерных РГК- и НС- градуировок; преимущества нелинейных градуировок по сравнению с линейными моделями для диапазонов содержания аналита более трех порядков; хемометрический способ выбора типа градуировки и структуры таблицы данных;
- созданы базы данных (БД) и экспертные системы (ЭС):
 - БД групп аналитических линий 60 элементов; БД справочной информации по составам 173 природных и искусственных стандартных образцов, контрольных проб, аттестованных смесей и БД их экспериментальных

спектров, зарегистрированных многоканальным детектором; БД норм контроля качества результатов КХА;

- ЭС оценки соответствия макросоставов исследуемой пробы и градуировочных образцов; ЭС оценки качества результата анализа по рассчитанным метрологическим характеристикам.

3. Система компьютерной обработки спектров или её отдельные звенья прошли экспериментальную проверку:

- o с использованием разнообразного спектрального оборудования: дифракционных спектрографов с плоской (ДФС-8-1 и ДФС-8-3) и вогнутой (ДФС-458) дифракционной решеткой; дуговых ИВС постоянного тока (способ испарения образца из канала электрода) и переменного тока (способ испарения образца из канала электрода и способ вдувания-просыпки); при фотографической регистрации спектров с последующим измерением почернения сканирующими АМФ (АКС-АРС и ИФО-462); при фотоэлектрической регистрации спектров ПЗС- и фотодиодными линейками (Пульсар-7000 и МАЭС соответственно);
- o для аналитических методик, четыре из которых аттестованы: прямое определение элементов, включая благородные металлы (БМ), в геологических образцах (способ вдувания-просыпки и испарения образца из канала электрода); определение фтора по молекулярной полосе CaF; определение БМ в концентратах, полученных с использованием кремнийорганического сорбента ПСТМ-3Т; определение рения в горных породах и рудах; определение БМ в концентратах нерастворимого углеродистого вещества; определение примесей в природных кварцитах, кварце и металлургическом кремнии;

4. Применение системы в сочетании с автоматизацией прямых методик многоэлементного АЭА горных пород, руд, продуктов их переработки сохранило максимальную информативность результатов, обеспечило улучшение их метрологических характеристик при высокой производительности и расширение сферы их использования. Результаты АЭА, полученные при использовании системы компьютерной обработки спектров, настроенной на выполнение апробированных методик, для большинства элементов соответствуют нормам КХА III-VI категорий точности. Тысячи геохимических проб проанализированы в ЦАЛ Байкальского филиала "Сосновгеология" ГУФГП "Урангеологоразведка" и ИГХ СО РАН при выполнении производственных, научно-исследовательских и договорных работ. Результаты анализов использованы при аттестации стандартных образцов состава горных пород и руд, кварцитов, кварца, кристаллического кремния, золы каменных

углей; для оценки и подсчета запасов кварцитов месторождений Иркутской области и Бурятии, при разработке технологических процессов получения кристаллов с заданными свойствами для физики высоких энергий, солнечной энергетики и лазерной техники, при изучения роли углеродистого вещества в процессах рудообразования месторождений в черносланцевых формациях.

Перспективы дальнейшего совершенствования системы компьютерной обработки спектров обусловлены интенсивным развитием систем регистрации и их аппаратно-программного обеспечения, связаны с расширением использования при моделировании процессов обработки спектральных данных многомерного статистического анализа, статистики нечисловых объектов, экспертных систем для решения вычислительных и классификационных задач АЭА.

Основные публикации по теме диссертации

1. Васильева И.Е. Исследование влияния погрешности, обусловленной неоднородностью дисперсного материала, на точность приближенно-количественных методов спектрального анализа // Сб.: Новые методы спектрального анализа. Новосибирск: Наука, 1983. С. 151-154.
2. Смирнова Е.В., Васильева И.Е., Петров Л.Л., Лончих С.В. Эффективный потенциал ионизации как характеристика влияния основы в атомно-эмиссионном анализе // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41, № 8. С. 1361-1370.
3. Васильева И.Е. О системе управления качеством полуколичественного спектрального анализа // Заводская лаборатория. 1987. Т. 53, № 11. С. 37- 40.
4. Васильева И.Е., Малюгин М.С., Пожидаев Ю.Н. Химико-атомно-эмиссионный анализ благородных металлов в горных породах // ЭИ "Общие и комплексные проблемы технических и прикладных наук и отраслей народного хозяйства", Алма-Ата, 1988. № 4. С. 23-24.
5. Vasil'eva I.E., Emel'yanova I.V. Methods of correction of semiquantitative atomic-emission analytical results of geologic sample by application of an automatic spectra interpretation technique // Abst. XI CANAS, M.: Nauka, 1990. P. 214.
6. Васильева И.Е. Сопоставление аналитических возможностей спектрографов ДФС-8, СТЭ-1, ДФС-458С при проведении полуколичественного атомно-эмиссионного анализа геологических образцов // Тез. докл. III регион. конф. "Аналитика Сибири – 90" Иркутск, 1990. С. 277.
7. Васильева И.Е. Разработка экспертных систем для интерпретации атомно-эмиссионных спектров геологических образцов // Тез. докл. II Всесоюзн. конф. "Математические методы и ЭВМ в аналитической химии" М.: ГЕОХИ, 1991. С. 18.

8. Васильева И.Е. О базах данных для автоматизированной интерпретации атомно-эмиссионных спектров // Тез. докл. II Всесоюзн. конф. "Математические методы и ЭВМ в аналитической химии" М.: ГЕОХИ, 1991. С. 20.
9. Васильева И.Е., Кузнецов А.М., Кузнецов М.П. Программа "Предел обнаружения" // Журн. аналит. химии. 1993. Т.48, № 5. С. 921-922.
10. Vasil'eva I.E. Database and expert systems for an automatic interpretation of atomic-emission spectra of geological samples // Book of Abstracts EUROANALYSIS VIII, UK, Edinburg, September 5-11, 1993.
11. Васильева И.Е., Кузнецов А.М. База данных образцов для градуирования многоэлементных методик атомно-эмиссионного анализа // Тез. докл. V конф. "Аналитика Сибири и Дальнего Востока", Новосибирск, 12-15 ноября 1996. СД-55.
12. Смирнова Е.В., Васильева И.Е., Кузнецов А.М. Оценка спектральных помех при атомно-эмиссионном определении редкоземельных элементов цериевой группы в геологических объектах с использованием дугового двухструйного плазматрона // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 8. С. 876-883.
13. Васильева И.Е., Кузнецов А.М., Васильев И.Л., Шабанова Е.В. Градуировка методик атомно-эмиссионного анализа с компьютерной обработкой спектров // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 12. С. 1238-1248.
14. Васильева И.Е., Кузнецов А.М., Смирнова Е.В. Алгоритмы поиска кантов молекулярных полос при автоматизированном способе атомно-эмиссионного определения фтора // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53, № 2. С. 144-151.
15. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V. Calibration model of simultaneous multielement atomic-emission analysis using the analytical line groups of each determined element // Fresenius' J. Anal. Chem. 1998. v. 361, № 3. P. 280-282.
16. Smirnova E.V., Vasilyeva I.E. True detection limit of rare earth elements in atomic emission analysis with an arc two-jet plasmatron // Fresenius' J. Anal. Chem. 1998. v. 361, № 3. P. 285-286.
17. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., Kuznetsov A.M. Evaluation of similarity of macroelement compositions of sample and calibrating RSM in multielement AEA // Chimia. 1998. v. 52, № 7-8. P. 340.
18. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Кузнецов А.М. Экспертная система оценки соответствия макросоставов пробы и градуировочных образцов в многоэлементном АЭА // Тез. Докл. III Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-98", Краснодар, 20-25 сентября 1998. С. 70-71.
19. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., Sokolnikova Yu.V. et al. Selection of internal standard for determination B and P by ICP-MS in silicon photovoltaic materials // J. Anal. At. Spectrometry. 1999. v. 14, № 9. P. 1521-1523.

20. Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Вилор Н.В., Прокопчук С.И., Мартихаева Д.Х., Меньшиков В.И., Цыханский В.Д., Петров Л.Л., Бессарабова О.И., Кажарская М.Г., Васильева И.Е. Тонкодисперсное золото и углерод в рудах Сухого Лога (геохимический аспект) // Геология и геофизика. 1999. Т. 40, № 9. С. 1324-1330.
21. Васильева И.Е. Структурная схема базы данных для интерпретации спектров в атомно-эмиссионном анализе // Тез. Докл. XIV Уральской конф. по спектроскопии, г. Заречный, 14-16 сентября, 1999. С. 5-7.
22. Непомнящих А.И., Красин Б.А., Васильева И.Е. и др. Кремний для солнечной энергетики // Изв. Томского ПУ. 2000. Т. 303, № 2. С. 176-190.
23. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Васильев И.Л. Оптимизационные задачи при выборе методических условий анализа вещества // Заводская лаборатория. 2001. Т. 67, № 5. С. 60-66.
24. Развозжаева Э.А., Вилор Н.В., Прокопчук С.И., Мартихаева Д.Х., Меньшиков В.И., Сопина О.Т., Петров Л.Л., Бессарабова О.И., Кажарская М.И., Васильева И.Е. Особенности распределения тонкодисперсного золота в рудах углеродистой сульфидно-прожилковой формации // Разведка и охрана недр. 2001. № 6. С. 35-37.
25. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Сокольникова Ю.В. и др. Комплекс методов определения примесей в мультикремнии и продуктах его производства // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, № 1. С. 24-34.
26. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Автоматизация визуальной интерпретации атомно-эмиссионных спектров // Тез. докл. IX Всерос. семинара "Нейроинформатика и ее приложения", Красноярск, 5-7 октября 2001 г. С. 30.
27. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Охонин В.А. Формирование обучающей выборки для нейросети при выполнении прямого атомно-эмиссионного анализа // Тез. докл. IX Всерос. семинара "Нейроинформатика и ее приложения", Красноярск, 5-7 октября 2001 г. С. 197-198.
28. Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Цыханский В.Д., Васильева И.Е., Прокопчук С.И. Платина в углеродистом веществе руд месторождения Сухой Лог // Геология и геофизика. 2002. Т. 43, № 3. С. 286-296.
29. Непомнящих А.И., Еремин В.П., Красин Б.А., Васильева И.Е. и др. Мультикристаллический кремний для солнечной энергетики // Изв. высших учебных заведений. Материалы электронной техники. М.: МИСиС. 2002. № 4. С. 16-24.
30. Жиряков А.С., Таусон В.Л., Акимов В.В., Лодейщиков В.В., Васильева И.Е. Поведение элементов в твердой и жидкой фазах в процессе извлечения платиноидов из керамических конденсаторов // Тр. Междунар. совещ. "Экологические проблемы и новые технологии переработки минерального сырья. Плаксинские чтения" Москва-Чита, М.: Наука, 2002. Ч. 4. С. 145-154.

31. Васильева И.Е. Дуговой АЭА твердых образцов как задача искусственного интеллекта // Аналитика и контроль. 2002. Т.6, № 5. 512-526.
32. Васильева И.Е., Развозжаева Э.А., Шабанова Е.В. Определение благородных металлов в углеродистом веществе прямым атомно-эмиссионным анализом // Тез. докл. Всерос. конф. "Актуальные проблемы аналитической химии", 11-15 марта 2002 г. Москва. Т. 2. С. 180-181.
33. Nepomnyaschikh A.I., Fedosenko V.A., Eremin V.P., Krasin B.A., Eliseev I.A., Vasilyeva I.E. et al. Low cost multicrystalline silicon as base for development of PV industry // Energy Cooperation in Northeast Asia: Prerequisites Condition, Ways. Irkutsk, 2002. P. 341-348.
34. Петров Л.Л., Васильева И.Е., Гуничева Т.Н. и др. Аналитический отдел Института геохимии им. А.П. Виноградова // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 12. С. 1300-1308.
35. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Непомнящих А.И. Модель аналитического параметра спектральной линии в атомно-эмиссионном анализе // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71, № 1. С. 11-18.
36. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Васильев И.Л., Непомнящих А.И. Модели градуировки и оценка их применимости в многоэлементном атомно-эмиссионном анализе твердых образцов // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71, № 2. С. 9-15.
37. Shabanova E.V., Vasilyeva I.E. Modeling of data structure for multivariate calibration in atomic emission spectrometry // Progress in chemometric research. / Editor A. Pomerantsev. New York: NOVA Science Publishers, 2005. P. 137-149.
38. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Васильев И.Л. Применение МАЭС для автоматизации дугового атомно-эмиссионного анализа // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 2. С. 150-156.
39. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Прямое атомно-эмиссионное определение серебра и золота в геологических образцах // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71, № 10. С. 10-16.