

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



АХМЕТЖАНОВ ТИМУР ФАРИТОВИЧ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РУДАХ И
ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ ПРЯМЫМИ МЕТОДАМИ
СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

Специальность – 1.4.2 — Аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н. Попов А.М.

Москва – 2023

Содержание

Список используемых сокращений	4
Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	10
1.1. Краткое описание объектов исследования и сложностей их анализа	10
1.2. Методы определения РЗЭ с химическим разложением проб	12
1.2.1. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	12
1.2.2. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	16
1.2.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией ...	21
1.2.4. Спектрофотометрия и люминесценция	22
1.3. Методы определения РЗЭ без химического разложения проб	24
1.3.1. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором	24
1.3.2. Нейтронно-активационный анализ	27
1.3.3. Рентгенофлуоресцентный анализ	31
1.3.4. Оптическая эмиссионная спектрометрия	35
1.3.5. Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия	37
1.4. Хемометрический подход к анализу спектральных данных	43
1.4.1. Многомерная регрессия	43
1.4.2. Подходы к планированию эксперимента	49
1.5. Формулирование задач исследования	52
Глава 2. Экспериментальная часть	54
2.1. Используемые образцы	54
2.1.1. Реагенты, использованные для создания градуировочного набора	54
2.1.2. Стандартные образцы	54
2.1.3. Железомарганцевые конкреции из Карского моря	55
2.2. Оборудование	56
2.2.1. Рентгенофлуоресцентный анализ	56
2.2.2. Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия	58
2.3. Описание градуировочного набора образцов для определения РЗЭ	61
2.4. Пробоподготовка	62
2.5. Программное обеспечение и основные положения термодинамического моделирования эмиссионных спектров	63
2.6. Методика диагностики лазерной плазмы	63
2.7. Основные формулы ЛИЭС-анализа без градуировочного графика	65

2.8.	Методика обработки спектров для построения регрессионных моделей.....	68
2.9.	Методика построения многомерных регрессионных моделей.....	69
2.10.	Способы оценки правильности и прецизионности	70
	Результаты и их обсуждение	72
Глава 3.	Разработка подходов к оценке содержания РЗЭ в железомарганцевых конкрециях с помощью элементов-индикаторов методами ЛИЭС и РФА	72
3.1.	ЛИЭС-анализ с построением градуировочного графика.....	73
3.2.	ЛИЭС-анализ без градуировочного графика	79
3.2.1.	Диагностика лазерной плазмы	79
3.2.2.	Сравнение правильности определения отношения Mn/Fe с помощью лабораторной и настольной ЛИЭС-систем	84
3.2.3.	Погрешность ЛИЭС-анализа без градуировочного графика	85
3.3.	Сравнение правильности определения отношения элементов-индикаторов содержания РЗЭ в железомарганцевых конкрециях Карского моря	86
Глава 4.	Разработка подходов к решению проблемы спектральных наложений при прямом определении Ce, La, Nd, Pr и Sm в рудах методом ЛИЭС	89
4.1.	Особенности объектов исследования и градуировочного набора.....	90
4.2.	Выбор аналитических линий.....	92
4.3.	Оптимизация параметров эксперимента	95
4.4.	Построение и сравнение регрессионных моделей	98
4.4.1.	Настольная ЛИЭС-система.....	98
4.4.2.	Лабораторная ЛИЭС-система.....	100
4.4.3.	Лабораторная ЛИЭС-система с низким спектральным разрешением	103
4.5.	Сравнение правильности определения Ce, La, Nd, Pr и Sm в рудах	104
4.6.	Апробация подходов с применением портативной системы «Z-300»	106
Глава 5.	Разработка подходов к решению проблемы спектральных наложений при прямом определении Ce, La, Nd, Pr и Sm в рудах и конкрециях с помощью РФА	112
5.1.	РФА с энергетической дисперсией.....	113
5.2.	РФА с волновой дисперсией	115
5.3.	Сравнение правильности определения Ce, La, Nd, Pr и Sm в рудах и пелагических отложениях	118
	Заключение.....	121
	Выводы	124
	Список литературы.....	126

Список используемых сокращений

РЗЭ — редкоземельные элементы

ЖМК — железомарганцевые конкреции

МС-ИСП — масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

АЭС-ИСП — атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

РФА-ВД — рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией

РФА-ЭД — рентгенофлуоресцентный анализ с энергетической дисперсией

РФА-ПВО — рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением

ЛИЭС — лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия

ПЛС — проекции на латентные структуры

ИНАА — инструментальный нейтронно-активационный анализ

ОСО — относительное стандартное отклонение

ЭТААС — атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией

РНАА — радиохимический нейтронно-активационный анализ

ДДП — дуговой аргоновый двухструйный плазматрон

ЛТР — локальное термодинамическое равновесие

РГК — регрессия на главные компоненты

ЛС — латентные структуры

ГК — главные компоненты

КМК — кобальтоносные железомарганцевые корки

ПЗС — прибор с зарядовой связью

СКО — среднеквадратичное отклонение

СО — стандартные образцы

ПО — программное обеспечение

Введение

Редкоземельные элементы представляют интерес для производства катализаторов, магнитов, аккумуляторов и высокотехнологического оборудования, такого, например, как электродвигатели и микроэлектроника. Среди источников РЗЭ можно выделить используемые в настоящее время, например, ниобиевые руды, и перспективные — железомарганцевые конкреции. Фундаментальные научные исследования, которые проводят за счет изучения элементного состава образцов, требуют высокоточного определения каждого элемента, включая РЗЭ, для чего используют затратные по времени и ресурсам лабораторные методы — АЭС/МС-ИСП и НАА. Однако, в том случае, если целью ставится экспрессная сортировка проб на конвейерной ленте или в ходе геохимического поиска, то наиболее актуально экспрессное определение РЗЭ методами прямого спектрального анализа — РФА и ЛИЭС, для которых существует ряд коммерчески-доступных портативных систем. Экспрессности и портативности сопутствует не количественный, а полуколичественный анализ с относительной систематической погрешностью $\leq 30\%$. Обратная сторона портативности этих систем — два недостатка, присущих обоим методам: плохая чувствительность и низкое спектральное разрешение.

Первая проблема делает невозможным определение РЗЭ в железомарганцевых конкрециях, из-за малого содержания по сравнению с ниобиевыми, урановыми и другими рудами, богатыми РЗЭ. Поэтому разработка способов оценки содержания РЗЭ в ЖМК для их сортировки при использовании портативных систем является актуальной. В настоящей работе мы предлагаем использовать природную корреляцию отношения основных элементов (Mn, Fe) и содержания РЗЭ в конкрециях, которую ранее не использовали для сортировки ЖМК при помощи портативных ЛИЭС-систем. Корреляция объясняется тем, что РЗЭ накапливаются в ЖМК в процессе их формирования и роста. Актуальность использования именно Fe и Mn как элементов-индикаторов обусловлена тем, что их содержания в ЖМК достигают десятков процентов. Поэтому чувствительности портативных систем достаточно для определения отношения этих элементов и, как следствие, сортировки ЖМК на богатые и бедные редкоземельными элементами.

Вторая проблема обуславливает как спектральные наложения в спектрах руд богатых РЗЭ. Поэтому для входящего контроля отбираемого сырья актуальна разработка подходов к решению проблемы спектральных наложений при прямом определении РЗЭ. Поскольку для определения РЗЭ в соответствующих рудах на конвейерной ленте пригодны крупногабаритные системы, то не менее актуальной является задача изучения влияния спектрального разрешения на правильность анализа. Для решения проблемы спектральных

наложений применяются многомерные регрессионные модели, при построении которых важно, чтобы они позволяли определять содержания РЗЭ в любых соотношениях. Для этого коэффициент попарной корреляции содержания РЗЭ в градуировочном наборе должен быть близок к 0. Поэтому при анализе руд возникает проблема высокой корреляции содержаний РЗЭ в доступных стандартных образцах. Так, в СО ниобиевых и урановых руд серии OREAS коэффициент корреляции содержаний РЗЭ близок к 1. Для решения этой проблемы используются различные планы эксперимента, однако они имеют существенные недостатки: либо они не многоуровневые (т.е. созданы не для построения градуировочных зависимостей), либо имеют квадратичную зависимость числа образцов от количества уровней содержания, либо коэффициент попарной корреляции остается далек от нуля. В настоящей работе для мы предлагаем использовать ПЛС регрессию в сочетании с планом эксперимента, который лишен описанных недостатков и ранее не использовался для определения содержания РЗЭ в рудах при помощи РФА- и ЛИЭС-систем.

Цель работы состояла в разработке подходов к решению проблемы спектральных наложений при прямом определении Ce, La, Nd, Pr и Sm в образцах ниобиевых и урановых руд, а также подходов к оценке содержания РЗЭ в железомарганцевых конкрециях с помощью элементов-индикаторов при использовании портативных РФА- и ЛИЭС-систем.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Выбрать наиболее интенсивные эмиссионные линии свободные от эффекта самопоглощения для анализа руд и конкреций путем проведения термодинамического моделирования спектров лазерной плазмы.

2. Разработать план эксперимента, позволяющий получить сетку концентраций пяти редкоземельных элементов с как можно более низкой попарной корреляцией для подготовки набора градуировочных образцов, состоящего из смесей оксидов РЗЭ, железа и титана, позволяющего определять содержание РЗЭ в любых соотношениях с помощью многомерных регрессионных моделей.

3. Путем сравнения правильности определения отношения элементов-индикаторов (Mn, Fe) различными вариантами ЛИЭС-анализа и РФА сделать выводы о применимости предложенных подходов к оценке содержания РЗЭ в ЖМК Карского моря.

4. Путем сравнения правильности определения Ce, La, Nd, Pr и Sm, достигнутой при использовании одномерных и многомерных регрессионных моделей, сделать выводы о применимости предложенных подходов к решению проблемы спектральных наложений при прямом определении этих элементов в рудах методом ЛИЭС; провести апробацию подходов с помощью коммерчески-доступной портативной системы «Z-300».

5. Путем сравнения правильности определения Ce, La, Nd, Pr и Sm в рудах и конкрециях методом РФА в вариантах с полным внутренним отражением и с волновой дисперсией при использовании одномерных и многомерных регрессионных моделей сделать выводы о применимости предложенных подходов к решению проблемы спектральных наложений.

Научная новизна

Разработаны подходы к оценке содержания РЗЭ в железомарганцевых конкрециях при использовании портативных ЛИЭС-систем, основанные на прямом экспрессном определении отношения элементов-индикаторов (Fe, Mn).

Показано, что предложенный и использованный в настоящей работе план эксперимента, состоящий из набора 20 градуировочных образцов с низким попарным коэффициентом корреляции содержаний Ce, La, Nd, Pr, Sm (<0.03) с 20 уровнями и 5 факторами, позволяет построить регрессионные модели на основе ПЛС для определения содержания РЗЭ в рудах методами ЛИЭС и РФА.

Показано, что методика с использованием ПЛС регрессии в сочетании с планом эксперимента позволяет улучшить правильность определения Ce, La и Nd с помощью РФА с энергетической дисперсией, Ce, La, Nd, Pr и Sm с помощью РФА с волновой дисперсией и Ce, La и Nd с помощью ЛИЭС.

Практическая значимость:

Предложен способ прямого экспрессного полуколичественного определения отношения элементов-индикаторов (Fe, Mn) содержания РЗЭ методом ЛИЭС в железомарганцевых конкрециях Карского моря, который может найти применение при проведении как океанологических исследований, так и для входящего контроля отбираемого сырья.

Разработаны способы прямого полуколичественного определения Ce, La, Nd, Pr и Sm в ниобиевых и урановых рудах с помощью ЛИЭС или РФА, которые могут найти применение при проведении экспрессной сортировки сырья как при геохимических поисковых работах, так и на ленте конвейера.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Термодинамическое моделирование спектров лазерно-индуцированной плазмы позволяет выбрать аналитические линии свободные от эффекта самопоглощения в образцах руд и железомарганцевых конкреций.

2. Вариант ЛИЭС без градуировочного графика позволяет проводить полуколичественное определение элементов-индикаторов (Fe, Mn) содержания РЗЭ в морских ЖМК.

3. Предложенный и использованный в настоящей работе план эксперимента позволяет рассчитать сетку содержаний Ce, La, Nd, Pr и Sm с низким попарным коэффициентом корреляции (<0.03) в градуировочном наборе.

4. Многомерная регрессия на основе ПЛС в сочетании с планом эксперимента позволяет улучшить правильность определения Ce, La, Nd, Pr и Sm в ниобиевых и урановых рудах с помощью ЛИЭС и РФА, а также Ce, La, Nd, Pr и Sm в ЖМК методом РФА с волновой дисперсией.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов на каждом этапе работ обеспечивалась в первую очередь анализом независимого тестового набора стандартных образцов известного состава, а также использованием современных методик, средств обработки результатов экспериментов и применением современного рентгенофлуоресцентного и лазерно-искрового эмиссионного спектрометрического оборудования. Статистическая обработка результатов проводилась в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, ГОСТ Р ИСО 16269-4-2017, ГОСТ Р ИСО 3534-1-2019, МИ 2175-91 ГСИ.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.2 – Аналитическая химия по областям исследований:

- методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.);

- математическое обеспечение химического анализа;

Публикации и апробация.

По теме диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ: из них 6 статей в российских и зарубежных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science и Scopus), рекомендованных диссертационным советом МГУ для публикации результатов диссертационных работ по специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия», представлено 4 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: на международной конференции «9th EuroMediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy» (Пиза, Италия, 2017 г.), XXV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2018" (Москва, МГУ, 2018 г.), 12-ом зимнем симпозиуме по хемометрике «Современные методы анализа данных» (Саратов, 2020 г.), 13-ом зимнем симпозиуме по хемометрике (Россия (онлайн), 2022 г.).

Структура и объём работы:

Полный текст работы состоит из 5 глав и включает 150 страниц, в том числе 41 рисунок и 17 таблиц. Список литературы содержит 285 наименований.

Личный вклад автора:

Личный вклад автора заключался в поиске, систематизации и анализе данных литературы по теме работы, планировании, постановке и проведении экспериментов, обработке, интерпретации полученных результатов и подготовке их к публикации. В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит соискателю, за исключением работ [Pashkova G.V., Chubarov V.M., **Akhmetzhanov T.F.**, Zhilicheva A.N., Mukhamedova M.M., Finkelshtein A.L., Belozerova O.Yu. // Spectrochim. Acta Part B. 2020. V. 168. 105856] и [Popov A.M., **Akhmetzhanov T.F.**, Zaytsev S.M., Drozdova A.N., Kalko I.A., Labutin T.A. // J. Anal. At. Spectrom. 2022. V. 37. P. 2144–2154], в которых вклад автора состоял в выполнении и обработке части экспериментов.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Краткое описание объектов исследования и сложностей их анализа

Редкоземельные элементы представляют собой группу из семнадцати химических элементов периодической таблицы химических элементов, в частности пятнадцать лантаноидов, а также иттрий и скандий, согласно определению Международного союза теоретической и прикладной химии (англ. IUPAC). В атомах лантаноидов конфигурация валентных электронов внешней оболочки одинакова, в то время как 4f-орбитали постепенно заполняются с увеличением атомного номера. Экранирование 4f-орбиталей приводит к схожести физических и химических свойств этих элементов. РЗЭ применяются в различных областях промышленности и высоких технологий, от сотовых телефонов и телевизоров до светодиодных лампочек и ветряных турбин. Месторождения РЗЭ можно разделить на первичные и вторичные. Первичные – это месторождения, образованные магматическими, гидротермальными и/или метаморфическими процессами. Чаще всего это месторождения щелочных магматических пород и карбонатитов. Именно с последними или их измененными эквивалентами связаны крупнейшие в мире месторождения РЗЭ [1]. Они находятся в Баян Обо (Китай), Маунтин Пасс (США) и Томторе (Россия) [2]. Обнаружение новых месторождений редкоземельных элементов и определение концентраций и относительного обогащения РЗЭ представляет интерес для промышленной разведки и добычи полезных ископаемых [3]. Существуют перспективные источники РЗЭ. Исследования показали, что различные типы донных отложений характеризуются высоким содержанием редкоземельных элементов [4–6]. Они представлены в основном тремя типами объектов: полиметаллические конкреции, железомарганцевые корки (кобальтовые корки) и глубоководные илы. Первые образуются на покрытых наносами абиссальных равнинах (на глубине 4500–6000 м) и встречаются в поверхностных донных отложениях в абиссальных равнинных илах, в основном в Тихом и Индийском океанах. Кобальтовые корки (кобальтоносные железомарганцевые корки) встречаются во всех океанах на подводных горах, хребтах и плато на твердом скальном субстрате. Они образуются в результате осаждения из холодных придонных вод на глубинах обычно около 1000–3000 м, а обогащение РЗЭ происходит в основном за счет сорбции железомарганцевых оксидов и глинистых минералов в корках, а также в конкрециях [3]. С точки зрения определения содержания РЗЭ в конкрециях и корках, важную информацию несет отношение Mn/Fe, которое является индикатором содержания в ЖМК редкоземельных и ряда других ценных металлов [7]. В частности, в корках высока степень обогащения Се, на долю которого

приходится 40–70% от суммы РЗЭ [8], кроме того, они содержат высокие концентрации экономически важных металлов (например, Co, Ti, Ce, Zr, Ni, Pt, Mo, Te, Cu, W).

Сходство физических и химических свойств РЗЭ делает их определение сложным и трудоемким процессом вне зависимости от используемого аналитического метода. В частности, при одновременном определении нескольких РЗЭ из-за многочисленных спектральных наложений. На сегодняшний день для определения РЗЭ в геологических объектах чаще всего применяется МС-ИСП. Спектральные наложения со стороны сигналов заряженных ионов молекулярных комплексов можно выделить среди основных проблем метода. Влияние спектральных наложений на правильность определения РЗЭ можно минимизировать различными способами: использованием масс-спектрометров высокого разрешения, реакционных [9] и столкновительных ячеек [10,11], предварительным разделением. Правильность определения РЗЭ методом АЭС-ИСП снижается не только из-за спектральных наложений, но и из-за влияния матричных эффектов, для устранения которых используют химические способы разделения. АЭС-ИСП используется для определения РЗЭ из-за возможности экспрессного многоэлементного анализа в широком диапазоне концентраций. Оба этих метода объединяет отсутствие возможности прямого анализа твердых образцов. Поэтому одновременное определение нескольких РЗЭ затруднительно не только с точки зрения измерения инструментальными методами, но и с точки зрения разделения и последующего концентрирования. Отделение элементов основы может применяться ко всем методам, включая те, которые не требуют химического разложения твердого образца, например, РФА-ВД. Отделение РЗЭ друг от друга требует применения ещё более сложных, дорогостоящих и затратных по времени методик. Важно отметить, что выбор наиболее подходящего метода определения РЗЭ диктуется природой образца, исходя из которой можно делать вывод о содержании определяемых элементов. Обычно случай определения следовых количеств (нг/г) РЗЭ требует больших затрат времени и реагентов. Поэтому на практике все чаще применяются методики с использованием ультразвука, позволяющие сократить расход кислот и время пробоподготовки. Для определения редкоземельных элементов в геологических объектах большое значение имеет возможность проведения экспрессного прямого анализа, что позволяет избежать потерь, возникающих при химическом разложении и/или отделении матрицы, а также проводить анализ микропроб. ИНАА обладает высокой чувствительностью, пригодной для определения РЗЭ в геологических образцах, однако на правильность негативно влияют помехи со стороны элементов основы. Кроме того, необходимость облучения образца в течение нескольких часов, используемого при определении РЗЭ, снижает экспрессность определения особенно при прямом анализе

твердых проб. РФА также позволяет проводить прямой анализ геологических образцов. Пределы обнаружения для РЗЭ находятся в диапазоне мкг/г и уступают таковым для АЭС-ИСП, однако, к примеру, при анализе руд богатых редкоземельными элементами это не играет решающей роли. Поскольку в РФА с энергетической дисперсией тоже существует проблема спектральных наложений, то для определения РЗЭ методом РФА применяются спектрометры с волновой дисперсией, обладающие значительно большим спектральным разрешением. Среди методов прямого анализа отдельно стоит выделить ЛИЭС [12], которая имеет как преимущество над остальными методами (дистанционный анализ), так и объединяет недостатки (влияние матричных эффектов на аналитический сигнал, спектральные помехи, локальность анализа, самопоглощение эмиссионных линий), что затрудняет определение редкоземельных элементов. Выбор метода определяется задачей, которая налагает требования на точность, чувствительность и экспрессность, поэтому важно подробно рассмотреть известные из литературы сложности, возникающие при определении редкоземельных элементов.

1.2. Методы определения РЗЭ с химическим разложением проб

1.2.1. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Одним из наиболее распространенных методов определения РЗЭ является МС-ИСП. К его главным достоинствам можно отнести высокую чувствительность, правильность, возможность потокового анализа большого числа проб. Важнейшей стадией анализа методом МС-ИСП является пробоподготовка, которая помимо химического разложения может включать разбавление исследуемого раствора, отделение матрицы, разделение и концентрирование редкоземельных элементов. В обзорной работе 2004 года [13], посвященной методам концентрирования, были рассмотрены онлайн и оффлайн методики (жидкость-жидкостной экстракции, сорбционного концентрирования, ионного обмена и соосаждения) разработанные с 80-ых годов. Использование метода капиллярного электрофореза для разделения лантаноидов и актиноидов с использованием α -гидроксиизомасляной кислоты рассмотрено в обзорной работе [14], среди примеров, приведенных в работе, можно отметить определение РЗЭ в образцах руд [15]. Методам концентрирования редкоземельных элементов для определения спектральными методами, посвящен обзор [16], в котором описана работа по определению 14-и РЗЭ, включая Y в геологическом образце [17]. В отечественном обзоре [18] авторы отмечают важную проблему, характерную и для редкоземельных элементов – поскольку растворы, получаемые после разложения геологических образцов, содержат большое количество

элементов основы, для концентрирования микрокомпонентов необходимо использовать высокоселективные адсорбенты и подходы, направленные на глубокую очистку концентрата от элементов матрицы. Также в обзоре рассмотрены варианты концентрирования РЗЭ при анализе морской воды, позволяющие достичь пределов обнаружения до 1 пг/л.

В работе [19] предложен метод предварительного концентрирования с использованием соосаждения системы $Ti(OH)_4 - Fe(OH)_3$ для определения РЗЭ в геологических образцах. Правильность определения оценивали с помощью анализа шести стандартных образцов сравнения (почва серии GSS и осадочные отложения серии GSD из Китая). Содержания РЗЭ в зависимости от конкретного элемента и образца находились в пределах 0.28–432 мкг/г. Погрешность определения в большинстве случаев составляла менее 10%, а относительное стандартное отклонение находилось в пределах 5–10%.

Проблему изобарных наложений сигналов ионов $^{134}Ba^{16}O^{1}H^+$, $^{135}Ba^{16}O^+$, $^{136}Ba^{16}O^{1}H^+$ и $^{137}Ba^{16}O^+$ в [20] решили с помощью проточно-инъекционной твердофазной экстракции в режиме реального времени с привитыми малеиновой кислотой политетрафторэтиленовыми волокнами в качестве сорбента. С использованием этого сорбента авторы показали возможность быстрого, селективного и чувствительного определения (ультра) следовых содержаний редкоземельных элементов в пробах донных отложений, почвы и морской воды. Данный способ экстракции позволяет концентрировать РЗЭ в 69–97 раз и отделять их от основных компонентов матрицы, достигая пределов обнаружения 1–20 пг/л. Повторяемость 16-и параллельных определений 50 нг/л РЗЭ в указанных матрицах составила 0.5–1.1 %.

На проблемы анализа образцов горных пород с помощью МС-ИСП без предварительного концентрирования указывается в работе [21]. Авторы особенно выделяют изобарные наложения, связанные со сложностью матриц геологических образцов, как следствие – необходимость их учета и коррекции. Подчёркивается, что в случае анализа ультраосновных магматических горных пород для определения РЗЭ (1–100 нг/г) требуется концентрирование, что снижает экспрессность метода. Решить эти две проблемы авторы смогли с помощью применения математического подхода, основанного на анализе стандартного образца, близкого по составу к образцам с неизвестным содержанием РЗЭ, что позволило провести и учет изобарных наложений, и не потребовало предварительного концентрирования. Для тестирования подхода был проведен анализ базальтовых пород, при этом относительная погрешность определения РЗЭ составила около 2%. Для ультраосновных пород стандартных образцов сравнения перидотита (USGS PCC-

1) и дунита (DTS-1) с содержаниями на уровне нг/г также была достигнута прецизионность результатов на уровне 3–9%.

Коррекции изобарных наложений при анализе ультраосновных пород посвящена работа [22]. В ней предложена процедура учета мешающего влияния сигналов оксида и гидроксида Ba при определении Eu, а также сигналов оксида Pr и гидроксида Ce при определении Gd. Поскольку не всегда возможно (случай DTS-2 и JP-1 в работе [22]) использовать стандартные образцы сравнения для проведения коррекции (случай USGS PCC-1 и DTS-1, в работе [21]). Идея авторов, в основе которой лежало еще одно исследование [23] по этой тематике, заключалась в использовании отношения интенсивностей пиков изотопов оксидов Ba (которое измерили в стандартных растворах) для проведения коррекции. Это позволило улучшить правильность учета этих наложений. Результаты анализа показали хорошую прецизионность (3–6% ОСО) даже для ультраосновных пород. Более того, анализ четырех геохимических стандартных образцов PCC-1, DTS-1, DTS-2 и JP-1, показал хорошее соответствие с аттестованными содержаниями, как указывают авторы. Таким образом, МС-ИСП позволяет проводить анализ ультраосновных пород с содержанием РЗЭ на уровне нг/г.

В работах [24,25] подчеркивается важность использования HF в смеси кислот при определении РЗЭ для полного разложения образцов речных отложений и почвы. В противном случае результаты анализа могут быть систематически занижены. Кроме того, авторы указали на необходимость учета помех со стороны оксида бария при определении Eu, а также перекрывание сигналов Nd и Ce.

Сравнение МС-ИСП и АЭС-ИСП при определении РЗЭ в геологических образцах проводилось в работе [26]. Авторы показали, что оптимизация охлаждаемой распылительной камеры позволяет на 50% снизить образование мешающих ионов оксидов. Точность оценивали с помощью анализа стандартных образцов осадков и почв. Прецизионность измерений МС-ИСП составила 3–8% ОСО. Для определения методом АЭС-ИСП авторы провели выбор аналитических линий, чтобы избежать спектральных наложений, а также использовали внутренний стандарт (линия Lu II 291.139 нм) для устранения матричных эффектов. Апробацию методик проводили с помощью образцов ледниково-морских отложений, собранных в Антарктиде. Полученные результаты оказались сопоставимы по точности, однако Pr, Tb, Ho, Tm и Lu с помощью АЭС-ИСП определить не удалось из-за сильных спектральных помех и/или недостаточной чувствительности.

Использование смеси кислот (HNO_3 и HClO_4) с HF не всегда ведет к получению результатов близких к истинным, что описано в работе [27] российских коллег. Авторами

предложен и в дальнейшем применен для геологических исследований усовершенствованный метод сплавления образца с метаборатом лития для анализа проб кислых горных пород и гранита из Южной Сибири. Идея заключалась в добавлении HF не для исходного разложения со смесью кислот, а после сплавления (и взаимодействия с концентрированной HNO₃) для того, чтобы предотвратить образование осадка SiO₂. При анализе стандартных образцов полученные экспериментальные результаты хорошо согласовались с аттестованными значениями.

На примере анализа стандартных образцов сравнения речных отложений (STSD-1, STSD-2) и добытого в Индии кимберлита (контрольная проба), в работе [28] показано, что методика сплавления с пероксидом натрия подходит для анализа этих геологических объектов. При этом авторы отметили, что в данном случае не требуется отделения матрицы. Суммарные содержания РЗЭ находятся в диапазоне от 418 до 726 мг/кг. В качестве независимого метода анализа кимберлитов авторы использовали ИНАА, который, как и МС-ИСП, широко применяется для определения РЗЭ в геологических образцах. Согласно результатам анализа с применением этих методов, авторы подчеркнули, что несмотря на заметную разницу в суммарном содержании РЗЭ, во всех проанализированных образцах наблюдается сходная картина распределения редкоземельных элементов, характерная для кимберлитов. При этом концентрации РЗЭ, определенные методом МС-ИСП, в пределах погрешности (ОСО < 5 %) согласуются с данными ИНАА (ОСО = 3–5 %) и литературными данными для кимберлитов.

Методики, в которых используется сплавление, имеют ряд недостатков, среди которых выделяют: (1) высокое общее содержание твердых частиц в полученных растворах, что может вызвать засорение горелки; (2) высокий риск загрязнения примесями в используемых реагентах и металлических тиглях, используемых в процессе разложения; (3) неполное растворение может привести к потерям при сплавлении. Первую проблему решают разбавлением или отделением аналита от исходного раствора. Использование ионообменных колонок позволяет отделить определяемое вещество от солей, оставшихся после сплавления, но эта процедура требует существенных временных затрат и сопряжена с риском загрязнения образца или потери определяемого вещества [29].

Труднорастворимые образцы, в частности базальтовые породы, в работе [30] было предложено растворять с использованием смеси HF и HNO₃ в микроволновой печи для достижения полного разложения проб и отсутствия осадка фторидов. Однако исследование показало, что амфиболиты из основного-ультраосновного комплекса оказались устойчивы к вскрытию с помощью этой методики (на это указывали потери Zr и Hf), по причине чего авторы использовали бомбу Парра (5 дней при 200 °С), позволившую добиться полного

разложения этих пород для определения содержания редкоземельных и ряда прочих элементов.

В работе [31] представлена методика определения РЗЭ в образцах с высоким содержанием железа, которое было предложено отделить с помощью сорбции на пенополиуретане. Растворение проводили в смеси HF, HCl и HNO₃. Авторы оптимизировали условия эксперимента для достижения максимальной экспрессности разложения, при этом степень удаления железа достигала 98.8% ± 0.1%, а степень извлечения РЗЭ 98 – 104%. Валидацию методики проводили с помощью стандартных образцов сравнения железных образований из Канады (FER-1, FER-2) и образца пирита (GBW07267) из Китая. Результаты количественного анализа в пределах погрешности согласуются с аттестованными, а ОСО составляет <5% для большинства РЗЭ. Авторы показали возможность определения РЗЭ при содержании от нг/г до мкг/г (в зависимости от элемента) в богатых железом минералах и подчеркнули, что предложенную методику можно использовать при анализе метеоритов.

Карандашев В.К. с коллегами в работе [32] представил исследование, посвященное сравнению методик химического разложения ниобий-редкоземельных руд с помощью смеси кислот и сплавления с флюсом. Авторы описали особенности выбора оптимальных параметров нагрева образцов и приемов, используемых при разложении. Среди сложностей описаны вышеупомянутая возможность загрязнения образцов в случае сплавления, а также влияние изобарных наложений гидридов РЗЭ с атомным номером меньшим на единицу и некоторых оксидов и гидроксидов. Авторы подчеркнули, что разработанные методики, основанные на автоклавном разложении и сплавлении, хорошо дополняют друг друга. Найденные содержания РЗЭ в образцах Австралийских и отечественных (Томторское месторождение в Якутии) ниобий-редкоземельных руд в пределах погрешности согласуются с аттестованными значениями.

1.2.2. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Метод АЭС-ИСП применяется для определения редкоземельных элементов как альтернатива МС-ИСП, однако уступает в чувствительности. Среди наиболее распространенных проблем АЭС-ИСП при определении редкоземельных элементов можно выделить спектральные помехи, негативное влияние элементов основы и, в некоторых случаях, необходимость проводить отделение матрицы и концентрирование для понижения предела обнаружения с мкг/л до нг/л [33]. Одним из частых объектов анализа методом АЭС-ИСП являются пробы природных вод, включая морские, речные, озерные, водопродные, подземные и сточные воды, а также антарктический лед. Главной проблемой анализа этих

образцов является то, что РЗЭ имеют очень низкие концентрации, поэтому было предложено множество методик концентрирования. К ним относятся жидкостная экстракция, дисперсионная жидкостная микроэкстракция и твердофазная экстракция с использованием смол или диоксида кремния. Множество вариантов анализа методом АЭС-ИСП обсуждается в соответствующих обзорных работах [34,35].

Решению проблемы, связанной с предварительным разделением и концентрированием посвящена работа [36], в которой авторы предложили методику, не требующую этих шагов при определении РЗЭ в бастнезитовых рудах. Требуется лишь растворение руд в кислоте, что делает процедуру пробоподготовки более простой и экспрессной. Для проверки были проанализированы два стандартных образца руды (GSP-2 и STM-1 из США). Относительная систематическая погрешность определения РЗЭ лежала в пределах $\pm 10\%$, а полнота разложения варьировалась в пределах 94 – 105%.

В работе [37] отделение матричных компонентов стало важной стадией пробоподготовки, поскольку в случае высокочистых веществ (Gd_2O_3) спектральные помехи могут привести к возникновению значительной систематической погрешности, что затрудняет определение примесей легких и тяжелых РЗЭ. В работе показана возможность отделения матричных компонентов близкая к 100% при использовании смеси метанол- HNO_3 . Авторы уделили внимание спектральной части и показали значительную разницу в профиле линии La II 408.67 нм до и отделения аналита от матрицы. Схожий способ устранения спектральных помех был продемонстрирован в [38], где авторы сравнили два подхода к проведению анализа: без и с использованием катионного обмена в процессе пробоподготовки. Отделение матрицы позволило расширить круг определяемых элементов в почвах и речных отложениях, включив в него Ce, Eu, La, Nd, Tb, Yb и Y. Относительная систематическая погрешность определения РЗЭ в стандартных образцах по методике, основанной на катионном обмене, находится в пределах $\pm 10\%$.

Решение проблемы недостаточной чувствительности АЭС-ИСП предложено в работе [39] с помощью применения синтезированных авторами наночастиц диоксида титана в качестве устойчивого (рН 6–9) сорбента для выделения и концентрирования. Материал показал относительно высокую химическую устойчивость в кислых растворах, а колонка с диоксидом титана может быть использована до 20 циклов сорбции-десорбции без потери ее свойств. Тестирование провели, в частности, на образцах речных осадков GBW07303 (Китай). В работе показана достаточная чувствительность для определения РЗЭ на уровне 10 нг/мл (ОСО < 6 %). Ещё две работы посвящены (1) совершенствованию пробоподготовки путем отделения РЗЭ от матрицы [40] и (2) применению АЭС-ИСП как инструмента для геохимических исследований [41]. В обеих работах проводился анализ

геологических объектов (горных пород и речных осадочных отложений), содержание РЗЭ в которых лежит в очень широких пределах (1 – 10000 мкг/г в зависимости от элемента). Во всех случаях метод АЭС-ИСП позволил проводить определение РЗЭ только после отделения матрицы и концентрирования.

Совершенствование методов химического разложения проб является актуальной задачей, и решение некоторых проблем показано в работе [42] на примере определения РЗЭ в золе. Предложенная авторами методика состоит из двух этапов. На первом этапе образцы подвергали разложению при нагревании с серной кислотой, затем с фтороводородной. На втором этапе в пробу с добавляли HCl и затем воздействовали микроволновым излучением до полного разложения угольной золы. Полнота извлечения La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y и Sc превышала 95%, что подтверждалось анализом стандартного образца сравнения CFA NIST-1633b. Этот подход впоследствии был применен к двум пробам угольной золы из Индии, отобраным на разных тепловых электростанциях. Исходя из результатов анализа авторы сделали вывод, что предложенный двухэтапный метод разложения в сочетании с АЭС-ИСП можно использовать для определения РЗЭ в ходе рутинного анализа. Подобные исследования, показывающие возможность определения РЗЭ с помощью этого аналитического метода, открывают широкие перспективы его применения для геологических исследований, как, например, в работе [43]. В качестве объектов анализа выступали пробы, отобранные из нескольких угольных шахт и трех скважин, в частности было проанализировано 105 проб, в т.ч. 69 угля, 31 сланца и 5 палеопочв. Использование АЭС-ИСП позволило определить концентрации РЗЭ в пенсильванских угленосных пластах в восточной части бассейна Иллинойс (Индиана), особенно в углях, где концентрации РЗЭ и иттрия лежат в пределах 200–3000 мг/кг (в пересчете на золу), и морских сланцах (200–800 мг/кг в пересчете на золу), связанных с углями.

Образцы гранитов и метаморфических горных пород, в некоторых случаях показывают устойчивость к использованию комбинации HF-HClO₄. Это приводит к систематическому занижению полученных результатов [44]. Для решения проблемы авторы использовали спекание с Na₂O₂, после чего РЗЭ отделяли от матрицы и концентрировали с помощью ионообменной колонки. Полнота отделения большинства РЗЭ составляла более 95 %, а относительное стандартное отклонение около 5% (кроме Pr). На примере результатов анализа 36 стандартных образцов было показано совпадение найденных содержаний с аттестованными.

Спектральные помехи в АЭС-ИСП ухудшают правильность анализа, в связи с чем требуется либо их учет, либо отделение элементов с богатым эмиссионным спектром, как показано в работе [45]. Авторами показано, что эта проблема остро стоит при анализе

образцов богатых ураном, таких как уранинит, карнотит и магния диуранат. Железо, содержащееся в магматических породах, также оказывает негативное влияние на правильность результатов АЭС-ИСП анализа, что требует его отделения. Для этого предложена методика с использованием триэтаноламина-гидроксида натрия (или пероксида водорода перед осаждением гидроксидом натрия в случае образцов, содержащих уран) и системы $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$. Авторы отмечают, что предложенная методика проста и обеспечивает приемлемую правильность при анализе стандартных образцов (при этом ОСО <5 %).

Решение проблемы спектральных наложений за счет усложнения процедуры пробоподготовки снижает экспрессность метода, а также требует проверки в каждом отдельном случае. Модернизация оборудования, как и развитие подходов к математической обработке эмиссионных спектров является актуальной темой для исследований, направленных на улучшение правильности и экспрессности АЭС-ИСП анализа. В одной из таких работ [46] проводилось исследование взаимных спектральных помех, создаваемых редкоземельными элементами, на примере сравнения трех коммерчески доступных приборов с разным спектральным разрешением. Опираясь на коммерческую спектральную базу данных АЭС-ИСП анализа, авторы выбрали соответствующие эмиссионные линии и провели анализ нескольких модельных растворов, а также проконтролировали правильность с использованием стандартного образца руды REE-1 (рудник Strange Lake, Квебек, Канада). Коррекцию спектральных помех авторы проводили с использованием расчетных коррекционных факторов, которые, ожидаемо, были полезны только для спектрометров с низким спектральным разрешением, где помехи оказались значительными. Два важнейших вывода были сделаны авторами: (1) для спектрометров высокого разрешения коррекционные факторы не улучшают правильность, которую, в свою очередь, не достигают спектрометры низкого разрешения даже с использованием поправочных коэффициентов, (2) поправочные коэффициенты могут не полностью компенсировать спектральные помехи (и даже приводить к переоценке). Тем не менее, в работе отмечается, что использование поправочных коэффициентов во многих случаях приводит к улучшению результатов для спектрометров низкого разрешения. Таким образом, если улучшенной правильности достаточно для определения РЗЭ, то математическая обработка может использоваться как альтернатива приобретению более дорогого оборудования.

Относительно простой способ математической коррекции, позволяющий учесть спектральные наложения недавно представлен в работе [47]. На примере решения задачи анализа отходов от электронных устройств авторы определили содержания некоторых РЗЭ, особо подчеркнув, что очень сложно следовать классическим методам коррекции

(упомянутым выше в настоящей работе) в случае сложной и/или неизвестной матрицы. То есть содержание мешающего элемента в стандартном и анализируемом образце может значительно отличаться, а из-за разницы в составе этих образцов простая привязка интенсивности в СО к его содержанию и пересчет в анализируемом образце может привести к недо- или переоценке. Поэтому авторы отметили как одно из достоинств предложенного метода то, что он не привязан к концентрации и основан только на расчете отношения интенсивностей. Хотя авторы при этом используют стандартный раствор как градуировку по одной точке для определения интенсивности мешающей линии на двух длинах волн, считая матричные эффекты пренебрежимо малыми. Из отношения интенсивностей рассчитывается поправочный коэффициент, который затем подставляется в уравнение линейной регрессии и используется для определения интенсивности чистого компонента. Для проверки подхода авторы использовали образцы электронных отходов. Авторы также подчеркнули, что эти образцы не являются СО, поэтому для контроля правильности в качестве опорных значений принимали результаты анализа методом МС-ИСП. Результаты анализа показали, что в большинстве случаев, описанный способ коррекции, позволил учесть спектральные наложения. Относительная систематическая погрешность в лучшем была близка к нулю, а в худшем составляла десятки процентов, в зависимости от элемента. Авторы сделали вывод, что предложенный способ более эффективен в учете спектральных наложений, чем расчет интенсивности с помощью встроенного программного обеспечения АЭС-ИСП спектрометров.

Предложенному подходу можно противопоставить предложенный несколько ранее российскими коллегами в работе [48]. В нем коэффициент перекрытия рассчитывали с использованием не только интенсивностей, но концентраций мешающего элемента в модельных растворах, а также числа длин волн для этого элемента. Полученные коэффициенты затем использовали для составления матрицы, в которой авторам удавалось на длине волны определяемого элемента получить как положительные (связанные с интенсивностью мешающего элемента), так и отрицательные (влияние базовой линии) коэффициенты взаимного влияния сигналов. Далее решение линейного уравнения в матричной форме позволяло получить концентрации искомых элементов. Процедуру коррекции авторы протестировали на образце ниобиевой руды из Томторского месторождения в Якутии и Австралийских стандартных образцах сравнения ниобиевых руд (OREAS 463, 465). Относительная систематическая погрешность определения большинства элементов находилась в пределах 10%. Однако в тех случаях, когда содержания РЗЭ находились на уровне предела обнаружения, относительная систематическая погрешность была существенно выше. Дополнительный вклад в систематическую погрешность вносили,

например, спектральные помехи со стороны элементов, не учтенных авторами. Именно этот момент играет большую роль в анализе и согласуется с мнением авторов работы [47] о том, что не всегда можно прогнозировать характер поправки, вносимой коэффициентами, полученными с использованием ряда растворов с известными концентрациями РЗЭ, особенно в случае сложных матриц. Ниобиевые руды без сомнения можно отнести к таковым.

1.2.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией

Совершенствование подходов к определению редкоземельных элементов в геологических образцах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией в различных вариантах по сей день остается актуальной задачей. В обзоре российских коллег [49] указывается на то, что взаимное влияние РЗЭ и формирование устойчивых карбидов (из-за взаимодействия с материалом печи) снижает чувствительность метода. В литературе описан пример применения этого метода совместно с РФА-ВД [50]. Такой подход позволяет проводить экспрессное определение высоких содержаний легких РЗЭ (La, Ce, Nd), содержание которых в некоторых горных породах находится на уровне сотен мг/кг, в то время как ЭТААС нужен для определения средних-тяжелых РЗЭ (Sm, Eu, Dy, Er и Yb) в пределах единиц мг/кг. Разумеется, растворение проб является немаловажной частью анализа и включает в себя разделение и концентрирование [51]. В противном случае элементы матрицы образца, такие как Fe, K, Na, Ca, Al, могут оказывать негативное влияние на правильность определения тяжелых РЗЭ (Eu, Yb, Dy, Ho и Tm). Влияние Na и K может быть устранено увеличением температуры озоления до ~2100 К, по утверждениям авторов. Помимо этого, совершенствование методик определения РЗЭ с помощью ЭТААС включало в себя устранение эффектов памяти, образующихся из-за взаимодействия РЗЭ с материалом печи [52]. Это удалось сделать при переходе от графитовых кювет Львова к металлическим (вольфрам, тантал), и с их помощью авторы статьи показали возможность снижения пределов обнаружения La с 7400 пг до 220 пг.

Определение Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm и Yb на уровне содержания 1–1000 пг/г в геологических объектах (WPR-1 (Перидотит), WMG-1 (Минерализованный Габбро), WMS-1 (Сульфидный минерал)) было проведено в работе [53]. Для этого авторы проводили концентрирование методом катионообменной хроматографии и соосаждения с оксалатом кальция и гидратированным оксидом железа. Особо была отмечена важность учета фона с помощью Зеемановской коррекции как способ повысить правильность анализа. Полученные результаты в целом согласовались с результатами независимого АЭС/МС-ИСП анализа. Поскольку для определения требовался лишь небольшой объем раствора (10–

40 мкл), авторы подчеркнули, что метод хорошо подходит для анализа объектов доступных в ограниченном количестве.

Успехи в определении редкоземельных элементов методом ЭТААС подробно описаны в ряде работ на примере Er, Nd в оптических кристаллах теллурита висмута [54], Dy и Eu в специфических биологических образцах [55], продуктах питания и воде [56]. Способ учета матричных эффектов, основанный на использовании отношения изотопов [57], в том числе РЗЭ [58], а также изучения их отношения было предложено проводить с помощью ЭТААС, как альтернативу МС-ИСП, в котором это затруднено изобарными наложениями.

Относительно недавно было опубликовано исследование [59], направленное на значительное упрощение пробоподготовки в методе ЭТААС для создания методики рутинного определения Yb в дорожной пыли, для чего авторы отказались от растворения образца в пользу приготовления суспензии. Хорошо известную проблему эффекта памяти из-за образования карбидов РЗЭ авторы решили использованием W в качестве постоянного химического модификатора. Отсутствие матричных эффектов авторы проверяли сравнением наклонов градуировочного графика и графика, полученного по методу добавок (разница составила менее 10% из чего авторы сделали вывод об отсутствии значимых матричных эффектов). Проверку методики проводили с использованием стандартных образцов сравнения почв (NIST 2586, TILL-1) и горной породы (NCS DC 73301). Относительная систематическая погрешность составила менее 5%, а ОСО трех параллельных измерений <10%. Предложенный метод авторы использовали для определения Yb (170–2100 мкг/кг) в 8 пробах дорожной пыли, собранных на северо-востоке Бразилии. Пробы дорожной пыли не были проанализированы независимым методом, поэтому невозможно с уверенностью говорить о возможностях этой методики, однако авторы отметили, что характер распределения иттербия во фракциях (>63 мкм, 63–38 мкм, <38 мкм) согласуется с литературными данными.

1.2.4. Спектрофотометрия и люминесценция

В 30–50 годы прошлого века были попытки применять не селективный метод спектрофотометрии в УФ и видимой областях, при изучении спектров поглощения редкоземельных элементов [60]. Авторы сталкивались с очевидной проблемой спектральных наложений в случае анализа смеси РЗЭ, которая приводила к отклонениям от закона Бугера-Ламберта-Бера. Усилия авторов работ [61–64] были сосредоточены в первую очередь на определении Pr, Nd и Sm, а также Ce [65]. Идея в то время заключалась в поиске и использовании наиболее изолированных контуров РЗЭ, однако достичь значимых

успехов авторам не удавалось. В результате на смену попыткам проводить «прямое» спектрофотометрическое определение РЗЭ в растворах (кроме некоторых случаев качественного анализа, в частности применительно к руде [66]) пришло использование хромогенных реагентов для повышения селективности [67]. С развитием нейтронно-активационного и масс-спектрометрического анализа интерес к использованию спектрофотометрии снизился, однако это не отменяет простоты и экспрессности метода. Именно эти качества спектрофотометрии были использованы российскими коллегами [68] в ходе 21 экспедиции научно-исследовательского судна «Академик Мстислав Келдыш» (1990 год) для решения задачи поиска гидротермальных источников за счет анализа проб морской воды непосредственно на борту корабля. Идея этой работы заключалась в использовании аномалий содержания Mn в качестве индикатора гидротермальной активности. Путем концентрирования Mn, отделения его от матрицы (морской воды) и последующего фотометрирования (длина волны 470 нм) раствора, авторами были получены кривые распределения этого элемента в зависимости от глубины отбора проб, которые позволили выявить аномалии вблизи гидротермальных шлейфов. Развитие вычислительной техники в свою очередь в сочетании с математической обработкой спектров поглощения открыло новые перспективы для этого метода. Работа российских коллег [69], направленная на разработку подходов к спектрофотометрическому определению Ce, Pr и Nd, будет подробно обсуждаться в части, посвященной многомерному подходу к обработке спектральных данных. Сочетание фотолюминесценции со спектрофотометрией в работе [70] использовалось для качественного анализа фторапатитов из Джумиллы (Испания). Исследование показало возможность детектирования примесей ионов трехвалентного Ce, Nd и Pr. Флуориметрическое определение примеси европия в высокочистом оксиде иттрия проводили в работе [71] с использованием триаминотриэтиламина в диапазоне 4.9×10^{-12} – 3.2×10^{-6} моль/л. Кроме того, в ряде работ, посвященных методу флуоресцентной спектроскопии, продемонстрирована возможность количественного определения Gd в диапазоне 0.02–0.1 мкг/мл [72], а также использования Gd для усиления сигнала комплекса тербия и аденозинтрифосфата как перспективного способа анализа биологических образцов [73] и косвенного определения Ce в рудах по тушению флуоресценции родамина 6Ж [74]. Последнее основано на окислении родамина 6Ж сульфатом четырехвалентного церия, имеющее достаточную чувствительность в диапазоне $(0.4–1.6) \times 10^{-6}$ моль/л. Интересное применение флуориметрии в качестве инструмента мониторинга РЗЭ при их извлечении из фосфогипса относительно недавно было представлено в работе [75]. Суммарное содержание редкоземельных элементов, определенное с помощью МС-ИСП, составляло около 350 мг/кг и позволило регистрировать сигналы Eu^{3+} , Sm^{3+} и Ce^{3+} . Авторы провели

детальный анализ полученных спектров флуоресценции и определили оптимальные длины волн регистрации РЗЭ.

1.3. Методы определения РЗЭ без химического разложения проб

1.3.1. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором

Альтернативой классическому варианту МС-ИСП анализа служит вариант с использованием лазерного пробоотбора, который не требует химического разложения образца, отделения матрицы и как следствие позволяет избежать связанных с этим проблем и в первую очередь возможных потерь при вскрытии. Разумеется, характерные для определения редкоземельных элементов методом МС-ИСП проблемы, такие как изобарные или спектральные наложения, матричные эффекты в случае сложных геологических объектов остаются (эта проблема существует и для не редкоземельных элементов). Кроме того, лазерный пробоотбор приводит к фракционированию продуктов абляции (капли расплава, конденсат газовой фазы, твердые, не испаренные фрагменты поверхности образца и агломераты) [76]. Сложность здесь заключается еще и в том, что неполное испарение и ионизация, в особенности крупных частиц, в плазме приводит к появлению фракционирования не только при испарении лазером, но и при прохождении полученного аэрозоля через индуктивно-связанную плазму, причем в первую очередь проходят более летучие элементы и более легкие изотопы, а это приводит к элементо- и изотопозависимым матричным эффектам [77].

Работа [78] посвящена характеристике аэрозоля, полученного с помощью фемтосекундного лазера, с использованием двух длин волн (198 нм и 266 нм) и двух ячеек разной конструкции: одно- и двух-объемной абляционных камерах (англ. single volume, two-volume ablation cells) на примере анализа соотношения изотопов $^{56,57}\text{Fe}$ в магнетите, которое сохраняет естественные, зависящие от массы флуктуации. Сбор и анализ аэрозоля на фильтрах показал, что двух-объемная камера позволяет минимизировать содержание агломератов, что связано с меньшим временем прохождения аэрозоля через камеру (0.7 с против 2 с), следовательно меньшим числом столкновений, которые успевают произойти. В то же время изотопный состав и распределение частиц железа разного размера не зависели от длины волны лазерного излучения, его плотности энергии (от ~ 1 до ~ 4 Дж/см²) и частоты повторения лазерных импульсов (от 5 до 25 Гц). Влияние положения образца в абляционной камере открытой конструкции большого объема на изменение межэлементного фракционирования Sm-Nd и изотопного фракционирования Nd изучено в

работе [79]. Авторы подчеркнули три основных проблемы, которые нужно преодолеть: (1) коррекция изобарных наложений $^{144}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ (характерная проблема для РЗЭ), (2) определение смещения массы Sm (англ. mass bias, т.е. отклонение найденного отношения изотопов от аттестованного [80]), (3) определение отношения $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, что необходимо для получения исходного изотопного состава Nd. Следующие решения были использованы в работе: (1) изобарные наложения ^{144}Sm учли измерением ^{149}Sm и недавно опубликованных изотопных содержаниях Sm, что позволило ввести поправочные коэффициенты, (2) смещение массы Sm определяли по экспоненциальному закону и измеряли $^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$ в исследуемом образце, (3) для определения отношения $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ был специально создан образец стекла, использованный в качестве внешнего стандарта. Сопоставление с результатами независимого метода (масс-спектрометрия с изотопным разбавлением и термоионизацией) показало сходимость с результатами определения $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, полученными авторами работы. В статье особо подчеркивается, что также возможно определение Eu и Gd, что позволяет одновременно определять аномалии Eu вместе с изотопным составом Sm-Nd. Существенное влияние на образование расплава, как следовало ожидать, влияет длительность лазерного импульса и переход от использования наносекундных лазеров к фемтосекундным снижает лазерно-индуцированное фракционирование в методе МС-ИСП с лазерной абляцией, что в свою очередь снижает влияние матричных эффектов на результаты анализа, как показано в работах [81,82]. Это происходит по причине того, что абляция с фемтосекундными лазерами не приводит к расплавлению мишени, как следствие отсутствие брызг расплава значительно сужает распределение частиц, попадающих в индуктивно-связанную плазму, в сторону меньшего среднего размера.

Анализ геологических образцов без химического разложения с помощью лазерного пробоотбора требует учета возможной неоднородности поверхности образца в случае определения валового состава РЗЭ. В этом случае локальность анализа стараются учитывать накоплением статистики [83], то есть используют множество лазерных импульсов в разных точках на поверхности образца, который часто прессуют в таблетку [84] или плавят (например, в вольфрамовом тигле [85]). В последнем случае возможны варианты как расплавления самого образца, так и сплавление образца с флюсом (часто используют Li-бораты [83,86,87]), что помогает его гомогенизировать, а иногда в качестве объектов исследования выступают природные стекла, образовавшиеся в ходе вулканических процессов.

В отличие от классического МС-ИСП (где используют разбавление растворов, изотопное разбавление и метод добавок), лазерная абляция связана с испарением твердых

образцов для построения градуировочной зависимости, как метода количественного анализа, а это может привести к проявлению негативного влияния матричных эффектов на результаты определения РЗЭ, что в свою очередь требует учета. Этот учет проводят с помощью нормировки на внутренний стандарт, которым для минералов зачастую выступает кальций ввиду его широкого распространения среди состава множества минералов [87]. В аналитической практике для построения градуировочного графика принято использовать набор образцов матрицы которых близки друг к другу и к анализируемым образцам, что применимо и в случае МС-ИСП с лазерной абляцией. В таком случае, как указывается в работе [88] относительная погрешность не превышает 5% для большинства РЗЭ. Однако, относительная погрешность до 15% имеет место для Y, Gd и Tb, что авторы связали с фракционированием из-за различий матриц между синтетическими (NIST) и геологическими образцами стекол. Природу матричных эффектов в статье связали с разным распределением частиц по размерам для градуировочных и анализируемых геологических образцов. Кроме того, в работе указывается, что фракционирование элементов для импульсного наносекундного Nd:АИГ лазера с длиной волны 193 нм менее заметно, чем для лазера с длиной волны 213 нм, хотя из рисунков можно видеть, что коэффициенты фракционирования для лантаноидов близки (не превосходят 5% для 193 нм и 213 нм), вероятно, в силу схожести их физико-химических свойств.

Сравнение МС-ИСП в классическом варианте с химическим разложением и без него (лазерная абляция), представленное в работе [89], показывает, что в случае анализа стандартных образцов сравнения базальтовых стекол (BIR-1, BHVO-2, BCR-2) при нормировке на внутренний стандарт (^{44}Ca) правильность методов оказывается сопоставимой при определении редкоземельных элементов (сходимость с литературными данными в пределах $\pm 10\%$), в то время как нормировка на ^{29}Si приводит к систематическому завышению результатов анализа. Наибольшая погрешность (40%) была замечена в случае La определенного классическим вариантом МС-ИСП в образце стекла BIR-1G, однако в статье указано, что дать объяснение этой погрешности в рамках проведенного эксперимента не представляется возможным. Авторы отметили, что при анализе базальтовых стекол не наблюдалось влияние спектральных помех на определение РЗЭ.

В дополнение к определению валовых содержаний РЗЭ, лазерная абляция прекрасно подходит в качестве инструмента для составления карты поверхности неоднородных геологических образцов. Так в работе [90] описано картирование распределения РЗЭ в ксенотиме и флоренсите на основе интенсивностей сигналов масс-спектрального детектирования с пространственным разрешением 7–12 мкм.

1.3.2. Нейтронно-активационный анализ

Начиная с середины шестидесятых и до конца восьмидесятых годов прошлого века нейтронно-активационный анализ (НАА) был основным методом определения содержания редкоземельных элементов. Принято различать два варианта нейтронно-активационного анализа: инструментальный и радиохимический. В инструментальном нейтронно-активационном анализе подсчет γ -квантов проводится после нейтронного облучения без дальнейших манипуляций с образцом, позволяя определять, например, в базальте около 15–20 элементов, включая лантаноиды в зависимости от их концентрации. Радиохимический вариант метода отличается тем, что после облучения образец проходит химическую подготовку, чтобы отделить определяемые элементы от матрицы, после чего проводится определение (в частности РЗЭ). Выбор конкретного варианта метода связан с содержанием в матрице определяемого образца радионуклидов с высокой активностью, создающих высокий уровень фонового сигнала, отсюда следует необходимость отделять эту матрицу (РНАА) или проводить прямой анализ (ИНАА). Существенной проблемой метода, если не брать в расчет потребность в ядерном реакторе, является крайне низкая экспрессность (если только не проводится определение элементов по короткоживущим дочерним радиоизотомам $t^{1/2} = 30$ минут). Процедура ИНАА требует длительного (от часов до дней) облучения, затем «охлаждения» около 2 или более дней, прежде чем можно будет начать первую серию подсчета γ -квантов ^{140}La , ^{153}Sm , ^{175}Yb , ^{177}Lu . Проблему, в случае геологических образцов, представляет высокая активность ^{24}Na , чьи высокоэнергетические γ -кванты вносят большой вклад в интенсивность комптоновского рассеяния, создающего высокий уровень фонового сигнала. Второй подсчет γ -квантов можно провести примерно через 3–5 недель после окончания облучения, потому что к этому времени короткоживущие радионуклиды уже успевают претерпеть распад до пренебрежимо малых значений содержаний. Это открывает возможность обнаружить сигналы ^{141}Ce , ^{147}Nd , ^{152}Eu , ^{160}Tb и ^{169}Yb , а основной вклад в комптоновский фон в геологических образцах начинают вносить ^{59}Fe и ^{46}Sc и, в некоторых случаях, ^{60}Co [91]. В случае использования РНАА стоит помнить о том, что последствием применения метода становятся радиоактивные отходы химических реакций.

Несмотря на некоторые недостатки, существуют области, где ИНАА незаменим, например, при анализе труднорастворимых твердых веществ, при анализе проб с малым содержанием элементов, во избежание загрязнения на стадии пробоподготовки (химического разложения или сплавления). В работе [92] ИНАА с минимальной пробоподготовкой применялся для определения Ce, Dy, Eu, Ho, La, Lu, Nd, Sm, Tb и Yb (0.05–10 мг/кг) в стандартном образце морских осадочных отложений (HISS-1, Канада),

озерных отложений (SL-1, МАГАТЭ) и морских отложений (GBW-07313, Китай). Среди источников погрешности выделили, например, тот факт, что радиоизотоп ^{28}Al может образоваться в результате разных ядерных реакций $^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$ или $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$, или $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$. Также отмечено, что линия гамма-излучения 320 кэВ может быть зарегистрирована в результате распада как ^{51}Ti , так и ^{51}Cr до уровней в ^{51}V . В работе [93] выделили и другие факторы, вносящие погрешность в результаты анализа методом НАА. Например, стоит учитывать, что в образце могут содержаться продукты деления урана, аналогичные радиоизотопам, применяемым для определения некоторых РЗЭ. Дополнительно следует учитывать вклад дочерних радиоизотопов, которые образуются в ходе ядерных реакций (n, γ) различных элементов-мишеней и становятся такими же, как радиоизотопы определяемых РЗЭ. Например, радиоизотопы ^{140}La , ^{141}Ce и ^{147}Nd , обычно используемые в НАА, также образуются при делении ^{235}U , а коэффициент мешающего влияния каждого из этих радиоизотопов определяется как активность, возникающая при облучении 1 мкг чистого природного урана, деленная на активность, возникающую при облучении 1 мкг аналита. Возможна идентификация и коррекция этих факторов (подробное изложение можно найти в обзоре [94]) с использованием различий в периодах полураспада радиоизотопов (например, ^{51}Ti - 5.8 минут, ^{51}Cr - 27.7 суток) и/или информации, полученной за счет других радиоизотопов аналита, и отношения интенсивностей от разных гамма-линий (например, при распаде ^{51}Ti гамма-излучение испускается также с энергиями 605 кэВ и 928 кэВ, чего не происходит при распаде ^{51}Cr). Стоит отметить, что поскольку все реагенты, которые используются при разложении проб и отделении РЗЭ в РНАА, не обладают активностью, пробоподготовка не вносит загрязнения в образец. В работе [95] указано, что использование поправочных коэффициентов может в некоторых случаях привести к недо- или переоценке учета влияния мешающих компонентов на правильность определения содержания аналитов. В опубликованном исследовании показано как коррекция мешающего влияния радиоизотопа ^{235}U при определении ^{140}La привела к систематической погрешности в сторону завышения. Однако для ^{141}Ce и ^{147}Nd использование коррекции позволило снизить систематическую погрешность.

Развитие МС-ИСП привело к снижению частоты использования НАА в аналитической практике. Однако оба метода могут использоваться для определения следовых (0.001–0.02 нг/мл для МС-ИСП, 0.001–0.27 мкг для ИНАА) количеств РЗЭ, что показано в работе [96], на примере анализа чернил для выявления поддельных документов. Авторы подчеркнули, что с точки зрения криминалистики преимуществом ИНАА является то, что это неразрушающий метод многоэлементного анализа. Кроме того, вероятность загрязнения образца, как говорилось выше, крайне мала, поэтому эти особенности

позволяют рассматривать ИНАА как метод рутинного анализа для идентификации и определения РЗЭ в криминалистике. Отмечается также, что единственным ограничением может быть то, что ИНАА требует использования ядерного реактора и, разумеется, имеет низкую экспрессность ввиду существенных временных издержек связанных с определением РЗЭ по долгоживущим дочерним радиоизотопам. В свою очередь, МС-ИСП полезен в качестве альтернативного метода определения РЗЭ.

В настоящее время НАА с успехом применяется для определения редкоземельных элементов в речных осадочных отложениях [97], метеоритах [98], обсидиане из карьеров Мексики [99], граните [100] и ряде других минералов, добытых в Египте [101], ультраосновных породах алмазного месторождения Ганы [102], карбонатитах, добытых из месторождений в Гане [103], а также для мониторинга состояния окружающей среды путем анализа поверхностных отложений мангровых зарослей на побережье Малайзии [104]. Все эти работы объединяет тот факт, что ИНАА является единственным методом прямого многоэлементного анализа по чувствительности сопоставимым с МС-ИСП, хотя и значительно уступающим ему в экспрессности. Именно этот факт делает его востребованным для определения РЗЭ в геологических образцах на уровне содержания близком к кларковому.

Отдельно стоит упомянуть работу, посвященную совершенствованию подхода к РНАА, в которой предложена методика радиохимического выделения ультраследовых количеств РЗЭ в образцах JP-1 (перидотит, Япония), DTS-1 (дунит, США) и PCC-1 (перидотит, США) [105]. Авторы указывают на то, что благодаря использованию экстракционной вместо катионообменной хроматографии процедура стала более экспрессной и эффективной. Сама же процедура состоит из разделения на колонках для анионообменной и экстракционной хроматографии, после чего производится осаждение РЗЭ в виде гидроксида или фторида. Особо отмечено, что ^{46}Sc (радионуклид, создающий наибольшие трудности при анализе) полностью отделен от РЗЭ экстракционной хроматографией с использованием трансурановой элемент-специфичной смолы. Отсутствие фракционирования при пробоподготовке проверяли с помощью АЭС-ИСП анализа полученных радиохимических растворов, что показало постоянство химического выхода ($\pm 3\%$) для всех РЗЭ. Авторы, также проводили учет вклада делящихся ядер ^{235}U , вводя соответствующие поправки. Использованные в работе образцы не имели сертифицированных значений большинства РЗЭ, поэтому в работе проводилось сравнение с литературными значениями. Так результаты, представленные в этой работе, хорошо сошлись с данными РНАА, однако близость к значениям МС-ИСП анализа была достигнута не для всех РЗЭ. Тем не менее, снижение мешающего влияния с помощью этой методики

достигалось и для некоторых других радиоизотопов, что, по мнению авторов, делает эту методику одной из наиболее подходящих для определения ультраследовых (~50 нг/г) содержаний РЗЭ в геологических и космохимических образцах.

Отметим, что поскольку в РНАА используется химическое разложение проб, то разработка методик ведет к совершенствованию метрологических характеристик метода. В свою очередь улучшение правильности инструментального НАА можно достигнуть за счет использования внутреннего стандарта (^{58}Fe) вместо внешнего, как показано в работе Силачёва И. Ю. [106] на примере определения РЗЭ в образцах ниобиевой (OREAS 463), урановой (OREAS 100a) и магматической горных пород (OREAS 24b). Хотя в статье показана возможность определения большинства РЗЭ, для определения Fe предложено использовать метод рентгенофлуоресцентного анализа (в виду высокого содержания) и только после этого полученное содержание использовать в качестве внутреннего стандарта. Кроме того, стоит отметить, что в работе указано использование в одном из случаев ^{233}Pa вместо железа (из-за низкой интенсивности последнего) в качестве внутреннего стандарта, что несколько расходится с изначальной идеей статьи. Сравнение результатов анализа с аттестованными значениями показало увеличение точности при использовании метода внутреннего стандарта ИНАА для анализа РЗЭ в геологических образцах различного состава. Дальнейшее развитие работы Силачёва И.Ю. [107] направлено на демонстрацию синергии рентгенофлуоресцентного анализа с энергетической дисперсией и компараторного инструментального НАА, в которой подчеркиваются существенные преимущества при определении 14 РЗЭ (кроме эрбия и диспрозия) в геологических образцах на уровнях содержания от субкларковых, до вдвое превосходящих кларковые. Автором предложена схема лабораторного анализа, которая заключается в экспрессном определении Fe, Y, La, Ce, Pr и Nd с помощью РФА, затем Sc, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Tm, Yb и Lu с помощью компараторного ИНАА. Основное преимущество компараторного ИНАА заключается в отсутствии необходимости в использовании стандартных образцов, учете самоэкранирования нейтронов образцом, градиента нейтронного потока и ряда экспериментальных условий. Определение проводилось в геологических образцах различного состава: DC-73301 (горная порода), GBW-07406 (почва), GBW-07110 (трахит-андезит), GBW-07104 (горная почва), ГБПГ-1 (гранат-биотитовый плагиогнейс), СЧС-1 (черный сланец), БИЛ-1 (Байкальский ил), СТ-2А (трапп), СГ-4 (субщелочной гранит), СГД-2А (габбро эссекситовое). В работе указывается, что характеристические линии $\text{Ba K}\alpha$, $\text{Ba K}\beta$ перекрываются с сигналами $\text{La K}\alpha$ и $\text{Nd K}\alpha$, а потому с помощью компараторного ИНАА следует проводить повторное определение этих элементов в случае содержания Ba ~0.5%. Автор подчеркивает, что представленная методика позволяет

одновременно получить массив достоверных значений концентраций РЗЭ и существенно сэкономить время и ресурсы.

1.3.3. Рентгенофлуоресцентный анализ

В случае необходимости проведения лабораторного анализа большого количества геологических образцов зачастую используют метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Его неоспоримое преимущество перед ИНАА заключается в существенно большей экспрессности прямого анализа твердых веществ. Образцы могут быть представлены в виде порошков, прессованных в таблетки гранул на подложке из борной кислоты или сплавленных с флюсом для получения стекла [108,109]. Кроме того в литературе имеются примеры использования ионообменных реакций для выделения и последующего определения РЗЭ в использованном сорбенте [110,111] либо после осаждения из раствора [112]. Чувствительность определения РЗЭ методом РФА (1–10 мкг/г), с другой стороны, существенно уступает нейтронно-активационному анализу [113] и подходит скорее для образцов, которые можно считать обогащенными РЗЭ, нежели для фундаментальных геологических исследований, которые могут требовать определения субкларковых содержаний РЗЭ. Рентгенофлуоресцентный анализ находит свое место в качестве метода предварительного анализа, в сочетании с более высокочувствительными методами [50,106,107].

По способу регистрации сигнала РФА-спектрометры делят на волнодисперсионные и энергодисперсионные (включая спектрометры с полным внешним отражением и мобильные приборы в форм-факторе «пистолета»). Волнодисперсионные спектрометры относительно более дорогие и громоздкие, чем энергодисперсионные, их трудно адаптировать для анализа в поле. В настоящее время существует множество коммерчески доступных портативных и настольных РФА-ЭД спектрометров, включая РФА-спектрометры с полным внешним отражением.

Чаще всего для определения РЗЭ применяется РФА-ВД, который обычно служит методом рутинного лабораторного анализа геологических образцов [114–116] поскольку не требует химического разложения проб, дорогих реагентов и существенных затрат времени на пробоподготовку. Впрочем, нельзя не отметить, что РФА-ВД, хоть и является методом многоэлементного анализа, тем не менее измерение аналитического сигнала проводится последовательно для каждого элемента, что в случае определения 14-и РЗЭ несколько сказывается на экспрессности самого анализа. Достоинством этого варианта рентгенофлуоресцентного анализа можно назвать высокое спектральное разрешение. Причем именно низкая разрешающая способность энергодисперсионных спектрометров

[113] делает невозможным определение РЗЭ в геологических объектах, которые содержат переходные металлы (Fe, Mn, Ti, Ba, V, Cr и т.д.), характеристические линии которых накладываются на линии РЗЭ.

Подбор условий определения РЗЭ в образцах монацита был рассмотрен в работе [117]. Внимание было уделено не только выбору аналитических линий, но и их связи с условиями пробоподготовки, и делается вывод, что следует использовать прессованные порошки для определения РЗЭ по линиям К серии, а образцы, приготовленные путем сплавления, по линиям L серии. В работе также показано, что от La до Gd лучше подходит Au-анод при напряжении 100 кВ, для остальных РЗЭ подходит Au-анод при напряжении 60 кВ, а в случае использования Rh-анода следует использовать вторичную мишень из Ge, поскольку характеристическая линия Ge K α находится сразу за краем поглощения L линий РЗЭ, что увеличивает эффективность возбуждения рентгеновской флуоресценции.

При построении градуировочной зависимости для определения РЗЭ и других элементов матрица стандартных образцов должна совпадать с матрицей анализируемых, чтобы избежать матричных эффектов. В случае отсутствия стандартных образцов нужного состава, существует способ учесть разницу матриц образцов [118]. Кроме состава образца также важно учитывать форму его поверхности и размер частиц, который принято уменьшать до 30–40 микрон [119]. Учесть эффекты, связанные с размером частиц можно, используя нормировку на внутренний стандарт [120] или с помощью расчетных коэффициентов [121], разработка которых ведется уже много лет. Более затратный по времени способ нивелировать матричные эффекты, однако возможно более эффективный, – это растворение образца, осаждение и фильтрование с помощью мембранного фильтра, как показано в работе [122]. Сложность здесь заключается в первую очередь в достижении полноты растворения и количественном осаждении, что авторы предложили делать путем подбора экспериментальных условий, однако стоит отметить, что такой способ может привести к потерям, требует использования большого числа реагентов и лишает РФА одного из его преимуществ – возможности прямого анализа. Другим важным преимуществом РФА можно назвать возможность проведения анализа без использования градуировочного графика, что называют методом фундаментальных параметров [123–125]. В каждой из работ авторы указывают на необходимость предварительного учета всех возможных спектральных наложений, что в случае одновременного присутствия в образце нескольких РЗЭ становится трудной задачей. В работах зачастую используется аппроксимация контуров характеристических линий с помощью расчетных значений (в частности, контура Гаусса). Применение метода фундаментальных параметров связано с опасностью расхождения в имеющихся инструментальных коэффициентах для образцов, с

помощью которых они были получены, и анализируемых образцов. Грубо говоря, нужно быть уверенным в отсутствии матричных эффектов, которые могут быть вызваны в том числе разницей в пробоподготовке [124]. Кроме того, поскольку этот приём подразумевает нормирование состава образца на 100%, то анализ объектов, матрица которых содержит значимое количество легких элементов, оказывается затруднен.

Работа российских коллег [126], посвященная анализу образцов из Томторского месторождения несколькими спектральными методами, в частности РФА-ВД, демонстрирует возможность аккуратного выбора условий пробоподготовки для получения прозрачных и устойчивых стеклянных дисков из Nb-руды, обогащенной РЗЭ. Важной частью исследования стало сравнение результатов анализа прессованных таблеток и стеклянных дисков с применением метода фундаментальных параметров. Была достигнута высокая правильность анализа, в частности, стандартных образцов руды НФС-23, ТРМ-2, DC 86318 и концентрата ниобиевой руды ДН SX18-03. Безусловным недостатком приготовления образца в виде стеклянного диска является существенное разбавление (в 10 раз в упомянутой работе), что приводит к повышению пределов обнаружения до 1–10 мкг/г, из чего авторы делают вывод, что РФА-ВД можно использовать для определения основных и минорных компонентов руды. Для определения следовых содержаний необходимо использовать более чувствительные методы, например МС-ИСП.

Как уже было сказано – спектральные наложения во многом ограничивают метод РФА при определении редкоземельных элементов в геологических образцах, по этой причине спектрометры с энергетической дисперсией применяются значительно реже чем с волновой дисперсией. Работы, связанные с их использованием в основном направлены на решение именно этой проблемы. Так в работе [127] были использованы стандартные образцы для определения коэффициентов, входящих в уравнение регрессии для учета взаимного влияния сигналов разных элементов. Это позволило провести определения ряда легких лантаноидов и Y с использованием смесей оксидов РЗЭ в качестве градуировочного набора с добавлением Ba, Nd, Sr для грубой симуляции матрицы проб руды из Монголии. В работе также использовалось нормирование сигнала аналита на пик некогерентного рассеяния излучения, возбуждающего рентгеновскую флуоресценцию в образце (для этого использовали изотоп ^{109}Cd), как один из способов учета разницы матриц в РФА. Для определения РЗЭ можно использовать синхротронное излучение [128] или ^{241}Am [129,130]. В случае РФА с использованием ^{241}Am , коррекцию разницы матриц образцов рекомендуется проводить с помощью нормирования сигнала аналита на когерентное, а не комптоновское рассеяние в качестве внутреннего стандарта, поскольку пик рэлеевского рассеяния перекрывается с сигналами некоторых РЗЭ, если они присутствуют в образце в

высоком содержании [131]. Кроме того, нельзя не отметить, что перекрывание характеристических L линий РЗЭ гораздо серьезнее, нежели линий К серии, поэтому при наличии необходимого оборудования определение проводят с использованием именно К серии (отметим, что эти линии используются и в РФА-ВД [132]), хотя и в том энергетическом диапазоне присутствуют наложения сигналов не только РЗЭ, но и некоторых других элементов, присутствующих в геологических образцах, в частности Ва.

Ограничения при применении настольных РФА-ЭД спектрометров для определения РЗЭ, как уже говорилось, связаны с проблемой перекрывания характеристических линий, однако матричные эффекты тоже имеют место быть, особенно при анализе геологических образцов. Относительно небольшое число работ посвящено использованию варианта энергодисперсионного РФА с полным внешним отражением, позволяющего исключить влияние матрицы в предположении бесконечно тонкого слоя образца, нанесенного на поверхность подложки-отражателя. В этом случае анализ требует лишь добавления внутреннего стандарта и калибровки спектрометра по чувствительности с использованием многоэлементных стандартных растворов [133]. Помимо этого, за счет того, что первичное излучение отражается от подложки под очень небольшим углом (для Мо-анода 17.5 кэВ и кварцевой подложки-отражателя это $<0.1^\circ$ [133]), а детектор располагается над подложкой, происходит существенное снижение уровня фона, таким образом чувствительность увеличивается на порядок по сравнению с классической схемой, как показано в работе [134]. Важным шагом в разработке способов прямого определения РЗЭ в геологических объектах можно считать поиск оптимальных параметров приготовления образцов в виде суспензии, чему посвящен целый ряд работ, среди которых, хотелось бы выделить российских коллег [135,136]. Сложность прямого РФА-ПВО в первую очередь создает неравномерное распределение внутреннего стандарта в суспензии. Кроме того, при анализе суспензированных образцов необходимо выполнение предположения о бесконечно тонком слое анализируемого вещества на поверхности подложки-отражателя. Всё это является объектом исследования с точки зрения подбора оптимального размера частиц, массы навески по отношению к объему, в котором она суспензируется, а также аликвоты, наносимой на поверхность подложки-отражателя [137]. РФА-ПВО может использоваться в геологической практике определения РЗЭ [138] как один из инструментальных методов анализа. И всё же подобных исследований крайне мало и их актуальность обусловлена необходимостью поиска способов решения существующих проблем. Помимо геологических образцов, ультраследовые содержания (10 нг/л) РЗЭ определяли в образцах питьевой воды с помощью жидкость-жидкостной экстракции [139]. Результаты определения были проверены с помощью добавки каждого из РЗЭ в количестве 70 нг/л и

последующем сравнении как с ней, так и без неё с результатами МС-ИСП анализа. Была достигнута высокая правильность определения РЗЭ с ОСО на уровне 10%. Авторы отметили, что поскольку L серия легких РЗЭ находится в диапазоне ~4–6 кэВ, то использование характеристической линии W L α в качестве источника первичного рентгеновского излучения могло бы увеличить чувствительность анализа в 10 раз.

Возможность проведения анализа непосредственно в месте отбора проб геологических образцов является существенным преимуществом РФА-ЭД над перечисленными методами. Хотя портативные спектрометры произвели революцию в практике геохимических исследований, для них проблемы матричных эффектов [140] и перекрытия линий усугубляются из-за низкого спектрального разрешения [141] и сопровождаются низкой чувствительностью, вызванной как высоким фоном тормозного излучения, а также рассеяния, так и использованием маломощных рентгеновских трубок, что затрудняет получение количественных результатов в случае редкоземельных элементов [142,143]. Ряд работ иностранных коллег посвященный определению РЗЭ с помощью ручных РФА-спектрометров показывает, что эта задача является актуальной, и авторам удалось провести лишь качественное определение редкоземельных элементов [144–146] в образцах фосфатов и некоторых других руд, богатых РЗЭ. Авторы указывают на то, что ручные анализаторы наиболее эффективны при решении задач, связанных с принятием решений касательно образцов, т.е. поиске месторождений (геологической разведке), или в качестве метода, который позволяет отобрать образцы, которые имеет смысл анализировать высокоточными методами (сокращая их количество и как следствие финансовые и временные затраты), что согласуется с выводами в обзорной работе [147].

1.3.4. Оптическая эмиссионная спектрометрия

Среди методов анализа, не требующих химического разложения образца, нельзя не отметить искровую/дуговую оптическую спектроскопию, интерес к которой пришелся на середину прошлого века [148]. Разумеется, не считая классических сложностей этого метода (матричные эффекты, самопоглощение аналитических линий, относительно невысокая прецизионность и проблемы со стабильностью разряда), при определении РЗЭ в рудах дополнительно возникает проблема спектральных наложений линий РЗЭ и молекулярных полос [149,150] (в частности, для спектроскопии тлеющего разряда [151]). Сегодня спектроскопию дугового/искрового разряда можно считать хорошо разработанным аналитическим методом, часто применяемым в промышленности для анализа проводящих образцов, однако в случае геологических объектов – вытесненным более высокоточными аналитическими методами, о которых говорилось в данном обзоре.

Тем не менее, важно отметить, что развитие масс-спектрометрии привело к успешному использованию дуги/искры [152] и тлеющего разряда в качестве источников ионов для прямого анализа. Отметим публикации российских коллег в этом направлении [153,154]. В работах [155,156], посвященных определению РЗЭ с использованием тлеющего разряда с оптическим детектированием причем в первой работе проводился анализ непроводящих порошков (содержание тяжелых лантаноидов находилось в диапазоне 2.8–9.8% в зависимости от элемента), а во второй образцы горных пород и речных осадков находились в растворенной форме (на уровне содержаний близком к кларковому). В качестве независимого метода использовали АЭС-ИСП. Показано отсутствие значимой систематической погрешности и прецизионность 15–20% ОСО для спектроскопии тлеющего разряда.

Во второй половине двадцатого века проводились исследования струйных плазматронов различной конструкции, однако сложность их применения заключалась в быстром износе электродов, которую в Советском Союзе смогли решить, создав сначала одноструйный плазматрон с не расходующимися электродами [157], а затем двухструйный [158], который был успешно применен для определения редкоземельных элементов в геологических образцах. Создание этого аналитического инструмента было вызвано, как указывают авторы, потребностью исключить влияние матричных эффектов на сигнал в классическом, на тот момент, методе спектроскопии дугового разряда. Сам эффект влияния различий матриц анализируемых образцов авторы ассоциировали с изменением температуры плазмы, условий массопереноса в процессе атомизации, смещением ионизационного равновесия легкоионизируемыми элементами (характерными для некоторых геологических образцов) и протеканием химических процессов в плазме. Развитие этого метода позволило перейти от анализа только жидких образцов к измельченным до 5 мкм твердым порошкам. Стало возможным определение Sc, Y, Ce и La в горных породах на уровне миллионных долей (ОСО = 4–6%) с использованием только одного стандартного образца (в предположении отсутствия матричных эффектов).

Современные исследования, проводимые российскими коллегами, показывают наличие матричных эффектов, влияющих на сигнал аналитов, получаемый с помощью дугового аргонового двухструйного плазматрона [159,160], в том числе для редкоземельных элементов. Авторы отмечают непредсказуемость изменения сигнала в таком случае и указывают на то, что их учет классическим выбором гомологической пары в качестве внутреннего стандарта в случае сигналов ионов может привести к возникновению погрешности, в частности занижения найденных значений концентраций по сравнению с аттестованными. В таком случае выбор внутреннего стандарта следует

осуществлять так, чтобы доминирующие механизмы возбуждения этой пары ионов были одинаковыми. Степень атомизации порошка, подаваемого в плазму, ожидаемо оказывает влияние на сигнал аналитов, а потому при анализе геологических проб с разными матрицами необходимо добиваться полноты атомизации (или хотя бы ее совпадения для анализируемых образцов). Так, показано, что сигналы РЗЭ следует регистрировать в зоне после слияния струй, поскольку именно там, как указывают авторы, удается достичь более полного испарения проб (для La и Y достигается совпадение в пределах погрешности с аттестованными значениями), однако, исходя из отличия результатов определения большинства элементов от аттестованных значений, атомизация может быть неполной или различаться для образцов даже в этой зоне факела. В перспективе, авторы предлагают провести более детальное изучение использования реагентов, которые могут помочь в разложении силикатной матрицы геологических образцов в плазме за счет плазмохимических реакций.

Применение ДДП в качестве инструмента определения некоторых благородных [161] и редкоземельных металлов в геологических образцах различного состава (как с кларковым уровнем содержания, так и в рудах богатых РЗЭ из Томторского месторождения (ТМ-96), а также концентратах, например, НФС-23) описано в ряде отечественных работ [162–164]. Так, в статье [164] проведено сравнение результатов анализа руды богатой РЗЭ методами спектроскопии ДДП и дугового разряда. Авторы отмечают, что более высокая температура плазмы ДДП (7500 К) по сравнению с дуговым разрядом (5500 К) позволяет добиться снижения пределов обнаружения. В качестве другого преимущества ДДП авторы отметили отсутствие спектральных наложений молекулярных полос CN, CO, NH в аргоновой плазме по сравнению анализом на воздухе, выполненным с использованием дугового разряда. Найденные содержания РЗЭ (510–22800 мг/кг в зависимости от элемента) не имеют систематической погрешности.

1.3.5. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия

Особое место среди эмиссионных методов анализа занимает лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия или, по аналогии с вышеописанными методами, спектроскопия лазерно-индуцированной плазмы. Главным достоинством этого метода можно назвать возможность проведения удаленного многоэлементного анализа твердых [165], жидких [166] и газообразных образцов [167], что открывает широкие перспективы применения метода в геологической промышленности [168], например, для контроля добываемого сырья непосредственно при отборе (анализ на конвейерной ленте). Реализация подобных решений требует преодоления ряда сложностей, связанных с недостатками ЛИЭС как с

точки зрения аналитических измерений (недостаточная представительность анализа из-за локальности лазерного пятна, матричные эффекты [169]), так и классических сложностей эмиссионного анализа (перекрывание линий в спектрах, самопоглощение аналитических линий [169]).

Работа со спектрами редкоземельных элементов в некоторых случаях может привести к ошибкам при соотнесении эмиссионных линий, именно такой случай был прокомментирован российскими коллегами [170]. Этой же группой было проведено исследование влияния влажности образца, давления при прессовании порошков в таблетку, общего содержания легкоионизируемых элементов на параметры лазерно-индуцированной плазмы [171]. Наибольший интерес, в контексте настоящего исследования, представляют результаты, полученные для стандартного образца ООПЕ 604. Авторы варьировали удельное давление гидравлического пресса в диапазоне 0–10 т/см², при этом найденные значения электронной плотности (по Штарковскому уширению линии Fe I 538.34 нм) увеличивались в несколько раз с ростом удельного давления и достигали максимума при задержке регистрации 7.5 мкс. Температура плазмы при этом изменялась гораздо менее значительно. Использование значений электронной плотности для нескольких образцов почв с разным суммарным содержанием легкоионизируемых элементов (0.5–13 масс.%) позволило обнаружить влияние этого фактора на ионизационное равновесие, причем в гораздо большей степени, чем в случае других факторов. Было показано, что температура плазмы не зависела ни от типа почв, ни от содержания легкоионизируемых элементов. Таким образом, можно видеть важность аккуратного подбора экспериментальных параметров при анализе ЖМК, в том числе удельного давления гидравлического пресса, которое, очевидно, не должно значительно отличаться для всех прессуемых образцов. В этом контексте, также отметим исследование [172] в котором было показано, что увеличение давления (СО₂ в качестве атмосферы с давлением 1–250 атмосфер) приводит к снижению интенсивности эмиссионных линий Eu и Yb при испарении их в виде растворов нитратов из-за пространственного ограничения расширения плазмы (англ. plasma confinement). Поскольку проведение подводного анализа является реализацией главного преимущества метода ЛИЭС (дистанционный анализ), зависимость интенсивности от атмосферного давления нельзя не учитывать при проведении количественного анализа (необходимо убедиться, что градуировочный график, если он используется, был построен при тех же условиях).

Хорошо известно, что в ЛИЭС для повышения чувствительности в некоторых случаях применяется двухимпульсная схема экспериментальной установки (это могут быть один или два лазера в соосной или ортогональной схеме), один импульс для пробоотбора, а второй (излучение которого приходит с подобранной задержкой) для дополнительного

разогрева плазмы [173,174]. Увеличение интенсивности линий Pr II 417.93 нм при использовании двухимпульсного режима достигало 13-и раз в работе [175], что чрезвычайно важно, поскольку лантаноиды с порядковым номером выше La имеют достаточно высокие значения статистических сумм (Z), а лантаноиды следующие за Ce еще и низкие содержания (по отношению к La, Ce в Nb-рудах), что приводит к тому, что их эмиссионные линии характеризуются низкой интенсивностью. Однако недостатком такого подхода можно назвать высокую сложность и стоимость подобных экспериментальных установок. Кроме того, параметры временной задержки между импульсами и временем регистрации нужно подбирать очень аккуратно, поскольку, например, в рудах не только сигналы редкоземельных элементов могут быть усилены, но и сигналы элементов основы. Важно помнить об эффекте смещения ионизационного равновесия, который может иметь место при увеличении числа ионов в плазме при повышении температуры (за счет чего и было достигнуто увеличение интенсивности линий именно ионов) и будет зависеть от суммарного содержания легкоионизируемых элементов, которое будет различаться от образца к образцу и в итоге может привести к появлению матричных эффектов.

Использование анализа плазмы от одного единственного импульса позволяет проводить локальный анализ, тем самым обращая недостаток метода в достоинство, что используется для создания карт распределения редкоземельных элементов по поверхности заведомо неоднородных образцов [176], в частности минералов богатых РЗЭ (Y, La) с шагом 15 мкм и диаметром кратера 8 мкм [177]. Недостаток чувствительности при использовании лишь одного импульса вполне очевиден (с чем связан и выбор именно Y, La имеющих относительно небольшие Z). Решение этой проблемы предложено в работе [178], где используется как атомная эмиссия так и молекулярная (LaO, YO), которая на поздних стадиях эволюции плазмы становится свободна от спектральных наложений со стороны атомов и ионов, а для образцов обладающих люминесцентными свойствами используется метод люминесценции, индуцированной плазмой (англ. plasma-induced luminescence), который в свою очередь позволяет обнаружить сигналы следовых количеств РЗЭ в апатитах (Gd, Tb, Sm, Eu).

Нетрудно видеть, что определение редкоземельных элементов методом ЛИЭС затруднено, а рассмотренная литература в основном содержит примеры качественного анализа. В дополнение приведем еще несколько работ посвященных качественному определению РЗЭ, в частности в магнитах разного состава [179,180] с использованием сигналов атомов и двухатомных молекул, соответственно. Имеются работы, посвященные качественному анализу фосфатов, содержащих РЗЭ [181] и стекол различного состава [182,183]. В свою очередь подходы к количественному определению РЗЭ методом ЛИЭС

разрабатываются в подавляющем большинстве случаев для образцов с относительно простыми по составу матрицами, обедненными переходными металлами, которые известны своими богатыми эмиссионными спектрами. Определение проводят в том случае, если концентрации редкоземельных элементов измеряются единицами [184] и десятками процентов, например в люминофорах заданного состава [185] или фосфатных стеклах [186]. В ряде работ описано применение ЛИЭС-анализа для одновременного определения нескольких РЗЭ в растворах [187,188], или Eu (III) в виде коллоида его оксида и гидроксида в воде [189].

Некоторый интерес представляет работа [190], где авторы приготовили смеси оксидов самария, европия, используя оксид алюминия в качестве матрицы. Образцы были спрессованы в таблетки. Измерения показали возможность аккуратного выбора аналитических линий для построения линейных градуировочных графиков с коэффициентом детерминации близким к единице. Линейности удалось добиться, как указывают авторы, за счет нормирования интенсивностей аналитических линий на внутренний стандарт (Al) и использования именно смесей, а не одноэлементных (т.е. только Sm или Eu) оксидов РЗЭ в качестве градуировочного набора. К сожалению, прецизионность измерений, судя по величине погрешностей на градуировочных графиках была не высока.

Российскими коллегами в работе [191] был предложен новый способ оценки чувствительности ЛИЭС-анализа с помощью термодинамического моделирования эмиссионных спектров ряда геологических образцов, включая горные породы (ССВ-1), осадочные отложения (БИЛ-1) и почвы (СЧТ-1, NIST-2710a, 2711a). Интерес этой работы заключается в потенциальной возможности проводить анализ без использования градуировочного графика, вместо которого можно использовать один стандартный образец близкий по составу к анализируемому. Путем аккуратного выбора параметров термодинамической модели лазерно-индуцированной плазмы есть возможность оценить содержание РЗЭ, в частности La, Y в геологических образцах с относительно сложными матрицами. Особенно остро эта потребность ощущается для образцов, которые не имеют аттестованных, близких по составу, аналогов, например, при анализе на Марсе.

Развитие ЛИЭС-анализа в плане миниатюризации экспериментальных установок сейчас открыла широкие перспективы для определения РЗЭ непосредственно на месте отбора проб [192]. Разумеется, от подобных приборов в первую очередь требуется не столько само количественное определение редкоземельных элементов, которое, как уже было показано, затруднено даже для лабораторных установок, сколько возможность оценить содержания для принятия решения о необходимости анализа более высокоточными методами [193]. Безусловно, геологические образцы с высокими

содержаниями переходных металлов, при том не высокими содержаниями РЗЭ, остаются объектом пристального внимания исследователей, особый интерес представляют коммерческие приборы в форм-факторе пистолета, успешное применение которого для образцов с высоким содержанием урана (но и содержанием РЗЭ до десятков процентов) описано в работе [194] на примере анализатора SciAps Z-500 с продувкой аргоном.

В подтверждение слов об актуальности разработки технических средств отметим работу [195], в которой описано применение прототипа портативного ЛИЭС-спектрометра для определения РЗЭ в матрице оксида алюминия, смешанного с крахмалом. Здесь в первую очередь необходимо обратить внимание на два факта: (1) состав образцов относительно простой, (2) содержания Yb и Eu не превосходили 0.25 масс.%. Именно второй пункт выделяет эту работу на фоне остальных, поскольку использование в работе относительно низких содержаний РЗЭ совместно с прототипом портативного спектрометра значительно усложняет задачу и приближает ее к реальной. И всё же, несмотря на утверждение авторов о том, что относительно низкие пределы обнаружения (10–40 мг/кг в твердых образцах) говорят о возможности применения описанной установки для решения реальных задач, нельзя забывать о важности первого факта, касательно простоты матрицы и о применимости этого прибора необходимо судить по результатам анализа реальных геологических образцов (как минимум стандартных образцов сравнения), где чувствительности метода может не хватить из-за влияния спектральных наложений и более низких диапазонов содержания Yb и Eu.

Именно недостаток чувствительности затрудняет определение редкоземельных элементов в образцах железомарганцевых конкреций, который рассматриваются в качестве перспективного источника редкоземельных и ряда других ценных металлов. По этой причине разумно использовать элементы-индикаторы содержания РЗЭ в конкрециях, к которым относят соотношение основных элементов Fe, Mn [4]. Содержания этих элементов в ЖМК могут достигать десятков процентов, что делает возможным их определение как с помощью классического метода градуировочного графика, так и без его построения (англ. calibration-free LIBS [196]). Экспрессный ЛИЭС-анализ безусловно представляет интерес для применения на борту научно-исследовательских судов. Так, во время XVI итальянской экспедиции в Антарктике методом ЛИЭС проводился анализ пелагических отложений на борту корабля, что продемонстрировало принципиальную возможность решения этой непростой задачи [197]. Однако неоднородность железомарганцевых конкреций [198] может стать причиной существенного разброса экспериментальных значений интенсивности аналитической линии, что приводит к высокой случайной погрешности, устранимой накоплением спектров с большого числа точек поверхности образцов. Влияние

матричных эффектов на параметры лазерно-индуцированной плазмы приводит к значительной систематической погрешности. Поэтому предпочтительным выглядит именно вариант без использования градуировочного графика, хотя, безусловно, требуется детальное изучение и сравнение достижимой правильности этих подходов для анализа ЖМК.

Метод ЛИЭС без градуировочного графика [199,200] применим в случае выполнения следующих условий (т.е. если плазма рассматривается как «идеальная» [201]): (1) плазма находится в состоянии локального термодинамического равновесия, (2) плазма является оптически тонкой (отсутствует значимое самопоглощение аналитических линий), (3) состав плазмы соответствует составу образца, (4) отсутствие временной и пространственной неоднородности плазмы, (5) существует возможность точно определить температуру и электронную плотность плазмы. Последнее условие иногда оказывается затруднено, и результаты ЛИЭС-анализа без градуировочного графика могут содержать высокую систематическую погрешность, особенно при определении неосновных компонентов [202]. В литературе отмечается, что для улучшения аналитических параметров метода, даже в случае «идеальной» плазмы нужно учитывать экспериментальные факторы, такие как геометрию сбора излучения [203].

Попытки учета несоответствия состава плазмы составу образца были рассмотрены в работе [204]. Анализ проводился для разработки подходов к подводному применению ЛИЭС с помощью управляемого зонда, что сейчас актуально и служит еще одним преимуществом ЛИЭС анализа [205]. В качестве исследуемых образцов авторы использовали латунь, в которой удалось определить основные компоненты (цинк и медь в диапазоне содержаний десятков процентов) с относительной погрешностью в пределах 10% для большинства образцов. Определить свинец в диапазоне 0.06–1.5 масс.% и учесть нестехиометрическое испарение авторам не удалось (относительная систематическая погрешность >30%).

Добиться улучшения правильности ЛИЭС-анализа такого рода удастся при использовании как минимум одного стандартного образца сравнения, что показано в работах [206,207]. Таким образом можно учесть экспериментальные параметры и неопределенности значений коэффициентов Эйнштейна, которые входят в уравнение, а также за счет определения наклона «графиков Больцмана» (англ. Boltzmann plot) учесть различия в анализируемых образцах. Таким образом, авторам удалось определить Cu, Zn, Pb, Sn (0.4–20 масс.% в зависимости от элемента и образца) в бронзе и латуни методом градуировочного графика и двумя вариантами ЛИЭС-анализа, упомянутыми выше. Из

недостатков можно отметить относительно невысокую прецизионность измерений в области высоких содержаний (80–90 масс.%).

Самопоглощение, как уже говорилось, должно быть незначительным. Обычно этого можно добиться, грамотно выбрав аналитические линии, но в том случае если этот способ недоступен, требуется корректировка сигнала аналита [208–210]. Для спектральной линии, подверженной значимому самопоглощению, кривые роста представляют собой графики зависимости интенсивности линии от оптической толщины, причем последняя пропорциональна концентрации элемента в образце. При чем в литературе описан как частный, так и общий случай подхода, основанного на использовании кривых роста. Эти подходы рассмотрены в обзоре [211], где после подробного обсуждения авторы отдают предпочтение варианту с использованием «градуировки» по одному образцу. К сожалению, определение РЗЭ таким способом затруднено в виду сложности строения электронных уровней этих элементов, что приводит, в конечном счете, к отсутствию достоверной информации о статистических суммах РЗЭ, которые необходимы для расчета содержаний методом ЛИЭС без использования градуировочного графика, на проблему связанную со статистическими суммами прямо указали в работе [201].

1.4. Хемометрический подход к анализу спектральных данных

1.4.1. Многомерная регрессия

Определение редкоземельных элементов методами, для которых характерна аддитивность сигналов зачастую затруднено из-за спектральных помех, которые вызваны схожестью строения этих элементов. Масс-спектрометрия обладает инструментами коррекции такого рода помех, как уже говорилось ранее. В нейтронно-активационном анализе, эта проблема стоит не столь остро в виду специфики гамма-спектров. В то же время, в эмиссионных методах анализа (АЭС-ИСП, спектроскопия дугового/искрового разрядов [212], ЛИЭС [213]) и рентгенофлуоресцентной спектроскопии [214], особенно в варианте с энергетической дисперсией [215], взаимные перекрытия линий, при чем не только редкоземельных элементов, существенно затрудняют проведение количественного анализа. Для повышения правильности широко используется многомерный подход к построению градуировочной зависимости [216]. Относительно простыми, но в то же время мощными инструментами, часто применяемыми для решения проблемы перекрытия линий, в литературе считают методы регрессии на главные компоненты и проекции на латентные структуры [217–219]. В основе этих методов лежит идея снижения размерности исследуемого пространства за счет описания наибольшей дисперсии экспериментальных

точек новыми ортогональными осями в многомерном пространстве, но с оговорками, которые мы рассмотрим далее. Поскольку матрица, в которой содержатся известные концентрации в соответствующем градуировочном наборе никак не участвует в методе РГК, то подразумевается, что информация о химическом составе образцов связана напрямую с максимальной дисперсией экспериментальных точек в многомерном пространстве, т.е. дисперсия максимальна именно для сигналов определяемого элемента, что, строго говоря, не всегда так. В свою очередь, в ПЛС-регрессии проводится одновременное разложение обеих матриц по сингулярным значениям (матрицу, которая определяет направления новых осей называют «матрица векторов нагрузок», а содержащую проекции всех исходных точек на новые оси называют «матрица счетов»), при чем так, чтобы максимизировать корреляцию между векторами счетов матриц интенсивностей и концентраций. Таким образом ПЛС-регрессия позволяет описать более сложные зависимости с использованием меньшего числа новых осей чем РГК [220]. В аналитической химии многомерный подход к анализу спектральных данных находит применение не только как способ решения проблемы перекрывания сигналов, но и как способ учета матричных эффектов, однако не с помощью построения многомерной градуировочной модели, а за счет выявления схожих по спектральному, следовательно, по химическому составу образцов [221,222]. Это делается путем изучения соответствующих графиков счетов (схожие по составу и свойствам образцы будут иметь схожие счета) и нагрузок. Последние нужны в первую очередь для установления физического смысла причин близости счетов и являются неотъемлемой частью анализа методом главных компонент. Сжатие исходной информации (от десятков, сотен, тысяч длин волн, каналов детектора или прочих величин к нескольким латентным структурам или главным компонентам методами РГК и ПЛС проводится так, чтобы сохранить только информацию о том, как интенсивности соотносятся с соответствующими концентрациями и исключить прочее (такие данные называют шумом с точки зрения хемометрики). Именно эти латентные структуры в дальнейшем используются для построения регрессионной модели. Чтобы найти правильное количество латентных структур, зачастую используют среднеквадратичное отклонение перекрестной проверки (англ. Root-Mean Squared Error of Cross-Validation или RMSECV). Этот способ подразумевает построение модели без нескольких образцов градуировочного набора и определение исключенных образцов как неизвестных и так для всех по очереди. В случае относительно небольших градуировочных наборов (10–20 образцов) можно использовать последовательное исключение образцов по одному для выполнения перекрестной проверки, что в англоязычной литературе называют leave one out (LOO) cross-validation.

Последним словом в части перекрестной проверки, применяемой в хемометрике стала разработка российских коллег, опубликованная в виде статьи, в которой описана альтернатива для перекрестной проверки с исключением одного образца [223], а результаты апробирования этого способа были совсем недавно представлены в продолжении работы авторов [224]. Новый подход получил название Прокрустова перекрестная проверка (англ. Procrustes Cross-Validation) и заключается в создании нового набора данных, схожего с исходным градуировочным, однако не идентичным с ним для использования в качестве независимого тестового набора. Безусловно, перекрестная проверка это ни что иное как оценка способности модели прогнозировать саму себя. Настоящая проверка ее прогностической способности может быть проведена только с использованием тестового набора, однако он доступен далеко не всегда. Разработка авторов позволяет проводить проверку прогностической способности модели с учетом этого факта. Одним из главных достоинств можно назвать тот факт, что для набора данных созданного с применением специального плана эксперимента не нужно исключать образцы, что позволяет дать более адекватную оценку качества этой модели при определении её необходимой сложности (т.е. при определении количества главных компонент или латентных структур). Следует добавить, что влияние числа сегментов набора данных при перекрестной проверке (если исключается не один, а несколько образцов) на прогностическую способность по отношению к самой себе обсуждается в работе [225]. Ожидаемо, минимальное среднеквадратичное отклонение растёт с ростом числа исключаемых образцов. Поэтому можно сделать вывод, что наиболее пагубное влияние на адекватность оценки правильного числа главных компонент окажет исключение более одного образца из небольшого градуировочного набора созданного с применением плана эксперимента.

Важной частью хемометрического анализа данных является предварительная обработка данных. Поскольку ни ПЛС-регрессия, ни РГК не имеют варьируемых параметров, например, формы контура (по аналогии с деконволюцией Гаусса, Лоренца и т.д.) или положения максимумов аналитических и мешающих линий, широкий спектральный диапазон, содержащий множество флуктуирующих сигналов, может привести к учету моделью корреляций между интенсивностями определяемых и мешающих элементов, базовой линии и даже шумов (т.е. отклонения базовой линии), которые не будут воспроизводиться в тестовом наборе, потому что не имеют отношения к реальной информации о химическом составе образца, которая должна быть использована при построении многомерной регрессионной модели. Другими словами, на прогностическую способность модели оказали бы негативное влияние ложные корреляции. Избежать ложных корреляций, можно путем исключения информации, не относящейся к

зависимости интенсивности от концентрации. Для этого принято использовать метод выбора переменных (например, диапазона длин волн, каналов детектора и т.п.) [226,227]. Кроме того, важным этапом предварительной обработки данных является вычитание базовой линии при построении регрессионной модели [228].

Сегодня хемометрика находит широчайшее применение во многих методах аналитической химии [229–231], поэтому мы остановимся на рассмотрении примеров в рентгенофлуоресцентном анализе [214] и лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии [213] для решения задач качественного и количественного анализа применительно, в первую очередь, к редкоземельным элементам. Из-за значительных спектральных помех количественное определение РЗЭ с помощью ЛИЭС-анализа остается сложной задачей, которая была выполнена в основном для образцов с относительно простыми искусственными матрицами с использованием многомерной [232,233] регрессии.

Качественный анализ карбонатитов был проведен в работе [234]. Авторы использовали ЛИЭС-анализ и метод К-ближайших соседей для выявления точек на поверхности минерала со схожими физико-химическими свойствами, после чего проводили количественный анализ и проверяли правильность сравнением с результатами рентгеновского микрозондового анализа. Кроме того ЛИЭС и хемометрика позволили определить минералы-носители редкоземельных элементов, среди которых наибольшим сродством к РЗЭ авторы называли карбонаты (24.4 масс.% Ce, 15.4 масс.% La и 9.2 масс.% Nd), апатиты и пирохлор (1 масс.% Ce, 0.3 масс.% La и 0.3 масс.% Nd).

Интересная работа, посвященная количественному определению редкоземельных элементов с использованием ПЛС-регрессии в ЛИЭС-анализе, была проведена в 2018 году [235]. Эксперимент состоял в добавлении оксидов РЗЭ к семи геологическим образцам, для получения широкого диапазона концентраций Ce, La и Nd (до 21 масс.%). Восьмой геологический образец не имел добавки РЗЭ и был использован в качестве единственного тестового образца. В этой работе следует отметить отсутствие какого бы то ни было плана эксперимента и содержание в каждом новом образце было примерно в равной степени больше чем в предыдущем (высокая корреляция РЗЭ). Авторы выбрали переменные (длины волн) в диапазоне нескольких сотен нанометров и семь латентных структур (что выглядит несколько завышенным с учетом определения трех сильно коррелирующих РЗЭ). Были построены линейные модели, которые позволили получить результаты для тестового образца, хорошо согласовавшиеся с результатами независимого анализа методом МС-ИСП.

Совсем недавно было опубликовано исследование возможности количественного определения РЗЭ в образцах из Европейских месторождения в Швеции и Норвегии (без добавок оксидов РЗЭ) с использованием интервальной ПЛС-регрессии (т.е. при построении

модели ее прогностическая способность может быть улучшена перебором не перекрывающихся друг с другом спектральных интервалов) в сочетании с ЛИЭС [236]. Метод главных компонент позволил авторам определить место отбора проб, что в свою очередь позволило минимизировать матричные эффекты. Стоит отметить, что в работе был проведен анализ синтетических образцов, для которого, по словам авторов, достаточно одномерной регрессионной модели, в то время как применение многомерного подхода показало улучшение правильности для образцов отобранных из месторождений образцов. Однако большое число латентных структур, использованных для построения многомерных регрессионных моделей (до 18 в некоторых случаях) кажется сомнительным даже с учетом числа выбранных переменных (до 5000), поскольку латентные структуры должны отражать информацию о химическом составе образцов. К сожалению, поскольку авторы не использовали тестовый набор (в идеале это могли бы быть реальные образцы), а только пятиступенчатую перекрестную проверку (для 20–30 образцов), оценить реальную применимость полученных моделей к анализу образцов с неизвестными содержаниями сложно.

Определение Се в образцах-имитаторах использованных ядерных стержней [237] и ряда тяжелых лантаноидов в магнитах [238] проводилось методом ЛИЭС с использованием ПЛС-регрессии в качестве одного из регрессионных методов, чья прогностическая способность также сравнивалась с одномерной регрессией. Безусловно, способность нивелировать спектральные помехи с помощью многомерного подхода к построению регрессионной модели позволила этому подходу получать результаты наиболее близкие ($\pm 10\text{--}20\%$ относительной погрешности) к определенным независимыми методами. В обеих работах проводили выбор переменных и аналитических линий в соответствующих интервалах. Помимо этого в литературе существует ряд примеров применения хемометрики в методе ЛИЭС для разработки подходов к качественному [239] и количественному определению некоторых металлов в образцах разного состава как с помощью РГК и ПЛС [240–242], так и с помощью методов машинного обучения [243,244], которые, впрочем, упираются в достигаемой правильности, в первую очередь, в правильность метода ЛИЭС как такового (т.е. отклонения определенных значений от аттестованных вызваны не столько перекрыванием линий, а сколько иными причинами). Поэтому проблему спектральных перекрываний при определении редкоземельных элементов можно считать одной из ряда других, оказывающих не меньшее влияние на правильность метода и, проводимые в последние годы исследования, лишь подчеркивают её сложность и актуальность.

В рентгенофлуоресцентном анализе хемометрический подход не менее распространен чем в ЛИЭС, однако работ, посвященных исследованию его применения для определения редкоземельных элементов, крайне мало как в обзорных работах российских, так и иностранных коллег [142,214,245,246]. Существенный вклад в решение проблемы перекрытия линий с помощью хемометрики в РФА-ЭД и ПВО внесли российские коллеги в работе [247]. Была показана возможность количественного определения шести лантаноидов (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) при совместном присутствии в растворах (10^{-6} – 10^{-3} моль/л). Авторы показали, что именно многомерная регрессия должна использоваться для определения этих элементов по характеристическим линиям L серии. Из этого исследования авторы делают закономерный вывод, что сравнительно простой и недорогой (и более экспрессный чем РФА-ВД) метод РФА-ЭД способен обеспечить правильность анализа, аналогичную более сложному РФА-ПВО, когда спектральные данные обрабатываются с помощью ПЛС-регрессии.

Продолжение работы было изложено в статье [248], где ПЛС-регрессии противопоставлялся метод разрешения многомерных кривых, в котором использовалось ограничение, связанное с корреляцией (англ. correlation constrained multivariate curve resolution (CC-MCR)), неотрицательностью и единственностью максимума. Идея авторов заключалась в сокращении числа образцов, используемых для построения градуировочного графика, с нескольких десятков (ПЛС-регрессия) до трех (разрешение многомерных кривых). В работе показано, что при определенных условиях модели, полученные авторами методом разрешения многомерных кривых, могут давать разумные прогнозы при анализе сложных смесей с использованием образца с минимальной, максимальной и средней концентрацией. Относительная систематическая погрешность определения содержания РЗЭ при использовании ПЛС-регрессии и метода разрешения многомерных кривых находилась в пределах 15%. К большому сожалению, обе работы были выполнены с использованием модельных растворов смесей РЗЭ как для построения многомерных градуировочных моделей, так и для их проверки, что несколько усложняет возможность оценки их применимости для анализа реальных образцов. Однако, полученные результаты показывают, что для такого рода образцов, метод РФА-ПВО в сочетании с хемометрикой может послужить хорошей альтернативой АЭС-ИСП.

В РФА существует проблема матричных эффектов при несовпадении матриц градуировочного и тестового наборов. Способ нивелировать матричные эффекты был показан в недавно опубликованном исследовании [249]. В работе показано сравнение результатов методов коррекции матричных эффектов (фундаментальные параметры, коррекция интенсивности), линейные регрессионные методы (одномерная градуировка,

ПЛС-регрессия) и нелинейные такие как регрессия на K-ближайших соседей и искусственные нейронные сети. В качестве образцов по отдельности использовался набор сталей и геологических образцов поделенный на градуировочный и тестовый части. Сравнение показало, что наилучшей правильности можно добиться с помощью метода коррекции интенсивности, для которой используется уравнение, содержащее коэффициенты и интенсивности некоторых элементов помимо определяемого. В работе не сообщается принцип выбора слагаемых, входящих в состав этого уравнения, которые учитывают мешающее влияние соответствующих элементов. Кроме того, авторы указывают, на возможность использования полного спектра для построения ПЛС модели вместо узкого диапазона энергий, т.е. без выбора переменных. Однако при определении железа в рудах использована только одна латентная структура, что несколько необычно, поскольку при использовании полного спектра 1 латентная структура не может отражать весь богатый химический состав набора. В то же время в уравнении коррекции интенсивности используется 6 слагаемых, учитывающих влияние нескольких элементов. Сравнение этих двух моделей показывает, что правильность определения при использовании ПЛС-регрессии в 5 раз хуже. Авторы делают вывод о том, что нелинейные методы, в частности искусственные нейронные сети, способны лучше учесть сложный характер зависимости интенсивности от содержания в использованных образцах. При этом стоит отметить, что коррекция интенсивности и ПЛС-регрессия для некоторых элементов показывают результаты, в большей степени совпадающие с аттестованными. Описанная работа вызывает существенный интерес, ведь использование планирования эксперимента (что крайне важно для многомерной регрессии) при прямом анализе вынуждает исследователей использовать образцы, матрицы которых могут в той или иной степени отличаться от образцов тестового набора. Столь важные исследования в области учета и коррекции матричных эффектов могут оказать определяющее влияние на улучшение правильности определения редкоземельных элементов в геологических образцах с помощью рентгенофлуоресцентного анализа с энергетической дисперсией.

1.4.2. Подходы к планированию эксперимента

Сложность определения редкоземельных элементов, как известно, обусловлена в первую очередь схожестью строения их электронных оболочек. Но есть и относительно менее известная в рассмотренной литературе проблема, связанная с высокой корреляцией содержания этих элементов в геологических образцах, в первую очередь в ниобиевых рудах. Любая градуировочная зависимость, будь то одномерная, многомерная, линейная или нет строится на поиске того, как связаны интенсивности и содержания. Другими

словами, на поиске наиболее корректного способа описания корреляции (подразумевая, что она есть и ее вид совпадает для градуировочного и тестового набора). Методы одномерной, классической, регрессии не могут правильно определять содержания в тестовом наборе при наличии перекрывания линий по той причине, что не могут правильно описать зависимость интенсивности от содержания. Усложнением классической градуировки считается ее многомерный вариант, где даже ПЛС-регрессия, метод, идейно работающий по принципу поддержания наибольшей корреляции между матрицами интенсивностей и содержаний, не может избежать появления погрешности в том случае, если сигнал аналита не только перекрывается с сигналом мешающего элемента, но эти сигналы еще и скоррелированы. В таком случае ПЛС модель будет построена с учетом этой корреляции и это будет идти в разрез с тем, зачем ее вообще используют – выделение сигнала аналита на фоне спектральных перекрываний. То есть, при использовании ПЛС-регрессии возможно определение содержания только в тех образцах тестового набора, в которых содержания РЗЭ тоже коррелируют, что может быть, а может и не быть правдой [250].

Решением этой проблемы считается использование специального плана эксперимента (англ. design of experiment). Разумеется, это не единственное его применение в хемометрике, но оно играет важную роль в построении регрессионных моделей. Если быть точным, то суть решения проблемы заключается даже не в использовании одного из множества планов, а в получении матрицы содержаний близкой к ортогональной. На первый взгляд может показаться, что эта задача давно и с успехом решена, а теория хорошо известна и разработана для построения ортогональных матриц [251–253]. Однако, к сожалению, в этих исследованиях существует некоторый пробел, связанный с применением этих планов в аналитической химии. Суть этого пробела заключается в том, что построение градуировочного графика может осложняться наложением ограничений на число используемых образцов и на диапазоны концентраций, заложенные в них для многокомпонентных смесей. Рассмотрим ситуацию более детально с точки зрения подготовки набора образцов для аналитических измерений. В литературе описан полный факторный план, который охватывает все возможные вариации отношений концентраций элементов, таким образом проводя n^k экспериментов (n – уровни/концентрации, k – факторы/элементы).

В работе Родионовой О.Е. с соавт. [69] этот план эксперимента был применен при определении Се, Pr, Nd в растворах (0–15 г/л в зависимости от элемента) методом спектрофотометрии. Авторы указали на очень интересный и важный момент – концентрации в реальных образцах могут выходить за пределы содержаний, учитываемых планом эксперимента. Хотя в аналитической практике стараются строить градуировочный

график так, чтобы избегать подобных ситуаций, но с авторами нельзя не согласиться, потому что, например, в пробах геологических образцов концентрации известны лишь ориентировочно исходя из места отбора и того каков их минеральный состав, который тоже известен ориентировочно. Для учета этой проблемы в работе было использовано три набора образцов – градуировочный (6 образцов из плана эксперимента и еще несколько с промежуточными содержаниями), проверочный (2 из плана эксперимента и еще несколько для получения разнообразного по концентрациям, и их отношениям между РЗЭ, набора) и тестовый (в нем помимо РЗЭ варьировалась концентрация азотной кислоты, поскольку в реальных образцах это вполне возможно). Сравнение ПЛС-регрессии и метода разрешения многомерных кривых (второе в линейной и нелинейной форме) показало, что для Nd и Pr разница между относительной погрешностью незначительна (сама погрешность укладывается в 15%). С другой стороны, Се не удалось определить с использованием как линейных методов (относительная погрешность больше 100%), так и нелинейного, хотя в его случае погрешность составила 84%, что несколько лучше.

С точки зрения аналитических измерений количество образцов, требуемое для построения полного факторного плана существенно увеличивается с ростом числа уровней и факторов (например, $20^5 = 3200000$ в настоящей работе), что не принято использовать для градуировки, хотя, если бы речь шла о математических симуляциях, то это бы лишь заняло больше мощностей и времени, однако не было бы невозможно, поэтому следует оценивать возможность проведения даже такого количества измерений с осторожностью. Более оптимальным для уменьшения количества необходимых экспериментов выглядит применение дробного факторного плана [254]. Но можно провести еще большую оптимизацию если эту идею сложить с оптимизацией градуировочного набора образцов и исключением корреляции между концентрациями элементов, что хорошо согласуется с идеей применения ПЛС-регрессии для выделения сигнала аналита на фоне мешающих компонентов. Для этого прекрасное решение было предложено [255] в виде расчета ортогональных матриц, и было успешно использовано российскими коллегами [256] для решения проблемы перекрытия линий (например, характеристических линий As/Pb), в методе РФА-ПВО, и с помощью ПЛС-регрессии определить несколько, представляющих интерес, элементов в растворах в диапазоне 0–2 мг/л. Этот план, однако, лучше всего подходит для небольшого диапазона концентраций из-за того, что количество образцов растет как n^2 независимо от количества факторов (например, $20^2 = 400$ в настоящей работе и $5^2 = 25$ в [256]), т.е. снова для широкого диапазона концентраций требуется весьма существенное число образцов, даже в случае их наличия измерение и обработка результатов бы требовали времени. Эта проблема была решена в работе Кирсанова Д.О. и соавт. [257]

расчетом плана эксперимента на основе равномерного распределения экспериментальных точек (значений концентраций) в многомерном пространстве. Авторы успешно применили этот план (30 уровней, 6 факторов) для определения лантаноидов в водных растворах с использованием РФА-ЭД/ПВО [247]. К сожалению, авторам не удалось добиться полного устранения корреляции, и она осталась на уровне 0.2 для некоторых элементов, что может привести к появлению систематической погрешности.

Таким образом, анализ литературных данных указывает на перспективность применения методов ЛИЭС и РФА-ПВО/ВД для одновременного определения La, Ce, Pr, Nd и Sm в рудах и железомарганцевых конкрециях с помощью хемометрического подхода к обработке спектральных данных построенной на разработке и применении специального многоуровневого и многофакторного плана эксперимента, позволяющего получить матрицу содержаний РЗЭ близкую к ортогональной. Кроме того, анализ литературных данных выявил пробел в разработке подходов к оценке содержания РЗЭ в железомарганцевых конкрециях с помощью элементов-индикаторов при использовании портативных ЛИЭС и РФА спектрометров.

1.5. Формулирование задач исследования

Проведенный анализ литературных данных указывает на то, что задача определения редкоземельных элементов в рудах и железомарганцевых конкрециях прямыми методами спектрального анализа по-прежнему остается актуальной. Основными методами, применяемыми для определения РЗЭ в геологических объектах, являются АЭС/МС-ИСП. Однако эти методы требуют проведения химического разложения проб, которое занимает несколько часов. Поэтому они не подходят для проведения экспресс-анализа на конвейерной ленте или «в поле» для целей геохимического поиска. Исходя из рассмотренных работ очевидно, что методы ЛИЭС и РФА-ПВО до настоящего момента не получили широкого применения для прямого определения РЗЭ в рудах.

Несмотря на значительное число существующих подходов к учету и нивелированию спектральных наложений, применяемых для РФА и ЛИЭС-анализа, проблему все еще нельзя считать решенной. Необходимость использовать аналитические линии, не обладающие максимальной интенсивностью, но свободные от спектральных наложений, второй порядок в РФА или спектрометры с высоким разрешением, существенно снижает чувствительность анализа. В качестве способа учета спектральных наложений без потери чувствительности применяются многомерные регрессионные модели. Однако в большинстве опубликованных работ при попытке учета спектральных наложений либо не используется план эксперимента, либо используется, но имеет жесткие ограничения на

число уровней, либо коэффициент попарной корреляции в матрице содержаний далек от нуля. В некоторых работах не используется независимый тестовый набор для проверки прогностической способности построенных регрессионных моделей, либо тестирование проводится с помощью модельных растворов, а не реальных объектов. В ряде случаев при анализе порошкообразных проб используются относительно (по сравнению с рудами) простые модельные матрицы (графит, оксид алюминия). Таким образом, содержащиеся в литературе сведения о применении хемометрического подхода к решению проблемы спектральных наложений имеют определенные недостатки в своей реализации, которые могут привести к высокой систематической погрешности при анализе природных объектов.

В настоящей работе для учета спектральных наложений при построении многомерных регрессионных моделей мы предлагаем использовать не применявшийся ранее в РФА и ЛИЭС-анализе план эксперимента, основанный на латинских гиперкубах. Он позволяет получить матрицу содержаний близкую к ортогональной при заданном количестве образцов, уровней и факторов, чего не могут обеспечить иные планы эксперимента. Определение содержания РЗЭ мы предлагаем проводить с помощью построения регрессионных моделей ПЛС. Градуировочные образцы для них получать смешением оксидов РЗЭ и элементов основы (Fe, Ti) реальных руд. Мы предлагаем провести тестирование прогностической способности многомерных регрессионных моделей с помощью независимого тестового набора с богатым элементным и спектральным составом (ниобиевые и урановые руды), которые ранее для этих целей не применяли в РФА-ПВО и ЛИЭС-анализе.

Провести выбор аналитических линий свободных от эффекта самопоглощения и подходящих для анализа руд и конкреций мы предлагаем с помощью термодинамического моделирования, которое ранее для этих целей не применялось в ЛИЭС-анализе.

Кроме того, поскольку РФА-ЭД и ЛИЭС-анализ с помощью портативных систем не обладают достаточной чувствительностью для определения РЗЭ в железомарганцевых конкрециях и рудных корках, актуальной задачей является поиск и апробация иных способов оценки содержания РЗЭ в конкрециях и корках. Поэтому мы предлагаем исследовать возможность определения отношения элементов-индикаторов содержания редкоземельных элементов в образцах ЖМК. Интерес представляет сопоставление результатов, которые можно получить при использовании нескольких ЛИЭС-систем и вариантов ЛИЭС-анализа, а также портативного РФА-спектрометра.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Используемые образцы

2.1.1. Реагенты, использованные для создания градуировочного набора

В работе использовались порошки CeO_2 (99.95%), La_2O_3 (99.99%), Nd_2O_3 (99.99%), Sm_2O_3 (99.9%) и Pr_6O_{11} (99.9%) фирмы Sigma Aldrich (Германия), Fe_2O_3 (ч.д.а.) и TiO_2 (х.ч.) производства ООО «АО РЕАХИМ» (Россия). Процедура подготовки градуировочного набора образцов из смесей этих оксидов описана далее (часть 2.4).

2.1.2. Стандартные образцы

В работе использовались стандартные образцы руды экзогенного карбонатита (OREAS 460–465) и урановой руды (OREAS 100a, 101a, 101b, 102a) производства Ore Research & Exploration Pty Ltd (Австралия) (Таблица 1).

Таблица 1. Содержание РЗЭ (г/т) в стандартных образцах руд.

	Ce	La	Nd	Pr	Sm
OREAS 460	1830±10	1330±10	800±30	240±10	104±5
OREAS 461	3510±10	2590±10	1630±40	480±30	214±8
OREAS 462	4950±100	3790±30	2560±70	740±20	369±5
OREAS 463	6590±70	4970±70	3610±70	1000±20	538±4
OREAS 464	15300±300	11700±100	9940±160	2600±60	1500±20
OREAS 465	39500±800	24100±500	11800±300	3800±100	1360±20
OREAS 100a	460±20	260±10	152±8	47±2	24.0±0.4
OREAS 101a	1400±90	820±30	400±20	134±7	49±1
OREAS 101b	1330±70	750±30	390±20	127±6	48±3
OREAS 102a	590±30	320±10	180±9	58±3	25.0±0.7

Использовались стандартные образцы железомарганцевых конкреций (ООПЕ601–603, ЖМК-1, ЖМК-2) и корок (ООПЕ604, КМК-1, КМК-2), разработанных Всероссийским НИИ минерального сырья имени Н.М.Федоровского, НИИ прикладной физики Иркутского Государственного университета и Институтом океанологии имени П.П.Ширшова РАН. Содержания аналитов в перечисленных образцах приведены в Таблице 2,3.

Таблица 2. Содержание Fe, Mn, Ti, Ca и Sr (масс.%) в стандартных образцах железомарганцевых конкреций и рудной корки.

	Fe	Mn	Ti	Ca	Sr
601 (ЖМК)	12.0±0.1	23.2±0.2	0.88±0.01	1.98±0.06	0.090±0.007
602 (ЖМК)	6.49±0.05	27.2±0.2	0.444±0.006	2.02±0.07	0.064±0.005
603 (ЖМК)	17.39±0.15	19.5±0.2	1.15±0.01	2.15±0.07	0.11±0.01
604 (корка рудная)	15.5±0.1	15.4±0.2	0.94±0.01	3.67±0.09	0.11±0.01

Таблица 3. Содержание РЗЭ (г/т) в стандартных образцах железомарганцевых конкреций и корок.

	Ce	La	Nd	Pr*	Sm
ООПЕ 601	500±200	150±40	150±40	55±2	40±10
ООПЕ 602	200±50	90±20	80±30	32.7±0.9	22±7
ООПЕ 603	900±200	140±40	140±40	45.9±0.7	30±10
ООПЕ 604	1000±300	120±30	100±30	41±2	27±8
КМК-1	1120±100	320±40	260±30	61±6	50±3
КМК-2	720±70	270±30	190±20	46±4	36±2
ЖМК-1	360±40	100±10	140±10	35±4	34±3
ЖМК-2	390±50	100±10	140±10	34±4	34±3

*Содержания Pr не аттестованы в образцах ООПЕ 601-604 и были получены методом МС-ИСП в работе [258].

2.1.3. Железомарганцевые конкреции из Карского моря

В работе использовались образцы ЖМК, отобранные в ходе 129-ой экспедиции НИС Профессор Штокман (2014) и 63-ей экспедиции НИС Академик Мстислав Келдыш (2015). Двенадцать образцов ЖМК дисковидной и чашевидной формы были извлечены с глубин от 19 м на станции 35, расположенной к западу от полуострова Ямал, до 230 м во впадине Воронина (станция 5239) [259]. Точки отбора образцов представлены на Рис. 1. Образцы высушивали при 60 °С, истирали в агатовой ступке, просеивали через сито с размером ячейки 50 мкм и хранили в полиэтиленовых пакетах для дальнейшего анализа.

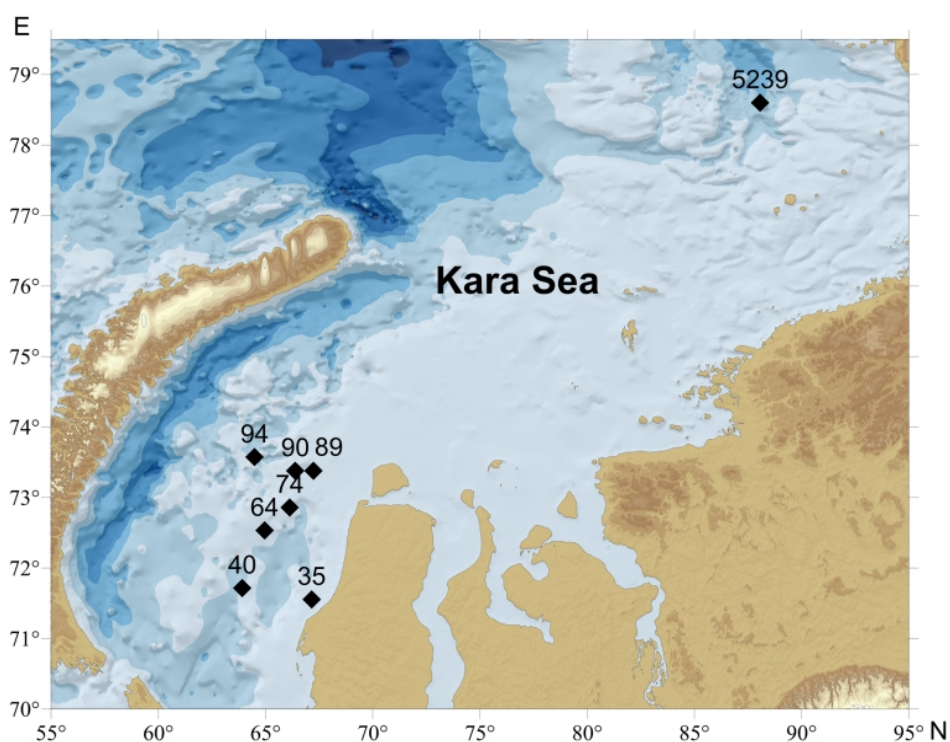


Рис. 1. Карта с отметками о положении точек отбора образцов (2014–2015).

Содержание Fe, Mn, Ca, Sr и Ti в образцах ЖМК было определено двумя независимыми методами по методикам, которые приведены в соответствующих статьях:

1. АЭС-ИСП (iCAP-6500, Thermo Scientific, США) после разложения 100 мг образца в смеси четырех кислот (HClO_4 , HF, HNO_3 , HCl), процесс которого описан в [260].
2. РФА-ЭД (Niton FXL-950, Thermo Scientific, США) с использованием образцов, указанных в Таблице 2 в качестве градуировочных [261].

Данные независимого метода (АЭС-ИСП) по определению элементов-индикаторов, представляющих наибольший интерес в контексте настоящей работы, приведены в Таблица 4.

Таблица 4. Содержание Fe и Mn (масс.%) в стандартных образцах железомарганцевых конкреций, определенное независимым методом АЭС-ИСП.

	Fe	Mn
ПШ-129, станция 35	23.5±1.0	8.3±0.4
ПШ-129, станция 40	10.7±0.5	18.2±0.9
ПШ-129, станция 64	9.6±0.5	21±1
ПШ-129, станция 74	18.4±0.9	4.3±0.2
ПШ-129, станция 89	16.2±0.8	11.9±0.6
ПШ-129, станция 90	15.6±0.8	10.2±0.5
ПШ-129, станция 94	8.9±0.4	10.4±0.5
АМК-63, станция 5239	9.8±0.5	1.9±0.1

2.2. Оборудование

2.2.1. Рентгенофлуоресцентный анализ



Рис. 2. РФА-ПВО спектрометр S2 PICOFOX.

Регистрацию спектров рентгеновской флуоресценции с энергетической дисперсией проводили с помощью портативного РФА-ПВО спектрометра S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия. Рис. 2), оснащенного микрофокусной рентгеновской трубкой (Мо-анод с воздушным охлаждением), многослойным монохроматором (Ni/C) и кремниевым дрейфовым детектором XFlash. ® (площадь 30 мм², разрешение 150 эВ для линии Mn K α). Рабочее напряжение и ток составляли 50 кВ и 500 мА соответственно в течение 500 с на образец.



Рис. 3. РФА-ВД спектрометр S8 Tiger.

Регистрацию спектров рентгеновской флуоресценции с волновой дисперсией проводили с помощью лабораторного спектрометра S8 Tiger (Bruker AXS, Германия. Рис. 3), оснащенного Rh-анодом (60кВ, 40мА). Экспериментальные параметры для аналитических линий указаны в Таблице 5.

Таблица 5. Экспериментальные параметры РФА-ВД. СД - сцинтилляционный детектор, ПС - пропорциональный счетчик.

Линия	La L α	Ce L α	Pr L α	Nd L α	Sm L α
Длина волны, Å	2.6673	2.5621	2.4634	2.3710	2.2002
Кристалл	LiF 200	LiF 200	LiF 200	LiF 200	LiF 220
Детектор	ПС	ПС	ПС	СД	СД
Положение пика (2 Θ), °	82.917	79.036	75.419	72.154	101.144
Положение фона (2 Θ), °	84.5	80.873	74.293	74	100.137
Спектральные наложения	—	—	La L β ₁	Ce L β ₁	Ce L β ₂
Время накопления, с	10	10	30	10	50

Использование различных кристаллов обеспечивало компромисс между достижением максимальной интенсивности, спектрального разрешения и спектрального диапазона. Коллиматор обеспечивал максимальную интенсивность при 0.23°. Спектры с длиной волны менее 2.4 Å регистрировали сцинтилляционным детектором. Спектры с

длинной волны более 2.4 Å получали с помощью пропорционального счетчика со смесью аргона и метана.

2.2.2. Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия

Определение РЗЭ в рудах методом ЛИЭС проводили с помощью настольной системы, лабораторной системы с высоким и с низким спектральным разрешением, а также коммерчески-доступного портативного ЛИЭС-анализатора. **Настольную ЛИЭС-систему** можно охарактеризовать как относительно недорогой вариант, который по габаритам и возможностям близок к РФА-ЭД спектрометрам. В основе настольного измерительного комплекса лежат следующие компоненты:

1. Твердотельный лазер с диодной накачкой «TECH-527 Advanced» (Лазер-компакт, Россия) с $\lambda = 527$ нм, энергия в импульсе до 0.4 мДж, частота повторения импульсов до 4 кГц, длительность импульса ~ 4 нс, $M^2 < 1.2$.
2. Расширитель пучка с фиксированным коэффициентом равным 8, который решает проблему малой ширины лазерного пучка (≈ 0.6 мм).
3. Два просветленных в диапазоне 524–532 нм зеркала фирмы Thorlabs ($\varnothing = 25.4$ мм).
4. Собирающая плосковыпуклая линза N-BK7 просветленная на 532/1064 нм, фокусное расстояние = 200 мм, $\varnothing = 25.4$ мм для фокусировки лазерного излучения на поверхность образца в пятно с $\varnothing = 50$ мкм.

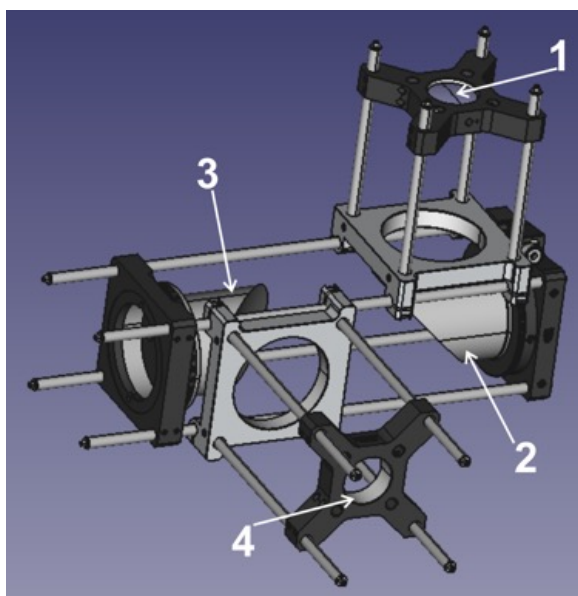


Рис. 4. Модель конденсора, основанного на двух параболических зеркалах. 1 – линза, фокусирующая излучение лазера, 2 – параболическое зеркало с отверстием, собирающее излучение плазмы в коллимированный пучок, 3 – параболическое зеркало, фокусирующее коллимированный пучок на торец оптоволокну, 4 – место для крепления оптоволокну.

5. Конденсор из двух внеосевых параболических зеркал “MPD249H-F01-SP” (Thorlabs, США) с алюминиевым покрытием, отражающим в широком спектральном диапазоне, в т.ч. в УФ диапазоне от 190 нм, с одинаковыми фокусными расстояниями и апертурами ($\varnothing = 50.8$ мм, угол между оптической и фокальной плоскостью составляет 90 градусов, фокусное расстояние отражения (англ. RFL – Reflected Focal Length) = 101.6 мм) для наблюдения и сбора излучения плазмы вертикально сверху (Рис. 4). В первом зеркале есть отверстие для заведения лазерного излучения на образец. Такая конфигурация наблюдения источника позволяет улучшить чувствительность за счёт эффективного сбора излучения без хроматических и сферических aberrаций, а также частично решить проблему, связанную со снижением интенсивности спектров плазмы при углублении под поверхность образца с каждым лазерным импульсом, которая возникает при наблюдении сбоку.

6. Кварцевое оптоволокно круг-линия для транспорта излучения на входную щель спектрографа, которое позволяет минимизировать потери при прямом проецировании излучения на щель спектрографа.

7. Широко-апертурный (f/4) спектрограф «HR 320» с дифракционной решеткой 1800 штрихов/мм. Ширина входной щели составляла 25 мкм для всех экспериментов.

8. ПЗС камера «НАНОГЕЙТ-2в» с усилителем яркости (1390×1036 пикселей), стробом от 10 нс до 20 мкс и коэффициентом усиления светового потока до 10^4 .

9. Трёхкоординатный моторизованный столик из трех подвижек MTS50-Z8 (ход 50 мм, точность установки позиции до 0.06 мкм, ускорение до 4.5 мм/с^2 , максимальная скорость перемещения 2.4 мм/с), подключенных к контроллерам KDC101 (Thorlabs, США), использовался для позиционирования образца и его перемещения во время анализа во избежание появления глубокого отверстия в поверхности образца из-за высокой частоты повторения импульсов лазера и, как следствие, изменения величины сигнала не связанного с содержанием определяемых элементов в образце (т.е. для улучшения прецизионности и правильности анализа).

Характерными особенностями **лабораторной ЛИЭС-системы** можно назвать большие габариты в виду использования лазера с ламповой накачкой, водяным охлаждением и относительно высокой энергией в импульсе. В состав вошли следующие компоненты:

1. Твердотельной лазер с ламповой накачкой LS-2134UTF фирмы LOTIS ($\lambda = 532$ нм, энергия в импульсе 26 ± 1 мДж, частота повторения импульсов = 5 Гц, в режиме модуляции добротности длительность импульса составляет 6 нс, диаметр выходного пучка

равен 6 мм, кольцевая поперечно-модовая структура.

2. Излучение лазера заводили с помощью системы зеркал ($\varnothing = 25.4$ мм) просветленных в диапазоне 524–532 нм и кварцевых призм.

3. Фокусировали излучение лазера перпендикулярно на поверхность образца просветленной (532/1064 нм) линзой ($f = 250$ мм, $\varnothing = 50.8$ мм).

4. Излучение плазмы собирали на щель спектрографа с помощью двухлинзового конденсора перпендикулярно лазерному излучению.

5. Спектрограф системы Черни-Тёрнера MS5204i фирмы SOL instruments с дифракционными решетками 300 и 2400 штрихов/мм. Ширина входной щели составляла 25 мкм.

6. ПЗС камера «НАНОГЕЙТ-2В» с усилителем яркости (1390×1036 пикселей), стробом 10 нс – 20 мкс и коэффициентом усиления светового потока до 10^4 .

Коммерчески-доступная портативная ЛИЭС-система «Z-300» (SciAps, США) выполнена в форм-факторе «пистолет» и имеет следующие параметры, известные из литературы [262]:

1. Твердотельный лазер Nd: АИГ с диодной накачкой ($\lambda = 1064$ нм, энергия в импульсе 5 мДж, частота повторения импульсов 10 Гц).

2. Регистрация эмиссионных спектров осуществляется с помощью комбинации трёх спектрометров (2048 пикселей каждый) в диапазоне 190–950 нм (полная ширина на полувысоте = 0.20 нм в диапазоне до 365 нм, 0.25 нм 365–620 нм, 0.40 нм >620 нм).

Определение отношения Mn/Fe проводили с помощью **портативной, настольной и лабораторной ЛИЭС-систем**. В состав использованных систем вошли:

1. Для портативной и настольной системы использовали твердотельный лазер с диодной накачкой «TECH-527 Advanced». Для лабораторной системы использовали твердотельный лазер с ламповой накачкой «LS-2134UTF» фирмы LOTIS.

2. Для портативной и настольной системы использовали расширитель пучка, позволяющий варьировать ширину лазерного пучка в диапазоне от 1 до 13 мм, который решает проблему малой ширины лазерного пучка (≈ 0.6 мм).

3. Система просветленных в диапазоне 524–532 нм зеркал фирмы Thorlabs ($\varnothing = 25.4$ мм).

4. Собирающая плосковыпуклая линза N-BK7 просветленная на 532/1064 нм, $f = 150$ мм, $\varnothing = 50.8$ мм для фокусировки лазерного излучения на поверхность образца в пятно с $\varnothing = 50$ мкм.

5. Для портативной и настольной системы использовали вращающийся столик, который позволял избавиться от проблем, связанных с образованием углубления на поверхности образца из-за высокой частоты повторения импульсов портативного лазера.

6. Излучение плазмы собирали с помощью двухлинзового конденсора перпендикулярно лазерному излучению на торец оптоволокна «круг-линия».

7. Широко-апертурный (f/4) спектрограф Черни-Тёрнера «HR 320». Для настольной системы использовали дифракционную решетку 1800 штрихов/мм, для лабораторной системы использовали дифракционную решетку 3600 штрихов/мм, ширина входной щели 25 мкм в обоих случаях.

8. Для портативной системы использовали миниатюрный спектрометр с ПЗС-линейкой без усилителя яркости «EPP2000» (StellarNet, США). Для настольной и лабораторной систем использовали ПЗС камеру «НАНОГЕЙТ-2в» с усилителем яркости (1390×1036 пикселей), стробом 10 нс – 20 мкс и коэффициентом усиления светового потока до 10^4 .

Лабораторная система отличалась увеличенными габаритами и стоимостью.

2.3. Описание градуировочного набора образцов для определения РЗЭ

В работе использован план эксперимента, основанный на латинских гиперкубах [263], для получения близкой к ортогональной матрицы содержаний РЗЭ в градуировочном наборе [264]. Алгоритм расчёта плана эксперимента заключался в следующем. На каждой оси в N-мерном (по числу элементов, для которых ожидается перекрытие аналитических сигналов, т.е. 5 РЗЭ в настоящей работе) пространстве был отложен интервал от 0 до 1 и поделен на m равных частей (по числу образцов, т.е. 20 в настоящей работе). Получившиеся m^N интервалов на многомерной сетке заполняли случайными числами так, чтобы в каждой строке и столбце было только одно значение. Координаты этих точек стали матрицей содержаний РЗЭ, основанной на латинских гиперкубах. Для неё рассчитывался коэффициент попарной корреляции и если он превышал целевое значение (0.03), то процесс перезапускался. Когда достигалось целевое значение коэффициента корреляции, то каждый столбец матрицы был масштабирован с [0;1] к нужному диапазону содержаний (Таблица 6). Недостатком такого подхода является зависимость минимального коэффициента корреляции от числа образцов, поэтому в работе их использовано 20. Меньшее число образцов не позволило получить целевое значение корреляции для заданного количества факторов. Расчеты проводились в среде Matlab™.

Таблица 6. Расчетные содержания РЗЭ (масс.%) в соответствии с планом эксперимента.

Номер образца	Ce	La	Nd	Pr	Sm
1	3.37	0.99	0.07	0.27	0.23
2	1.06	0.71	0.35	0.32	0.17
3	0	2.11	1.19	0.21	0.34
4	1.27	1.41	0.42	0.25	0.04
5	0.22	0	0.63	0.09	0.38
6	2.95	0.57	1.05	0.30	0.25
7	2.32	2.67	0.98	0.11	0.21
8	2.74	2.53	0.49	0.17	0.06
9	1.48	1.83	0.91	0.13	0.02
10	3.58	2.25	0.56	0.15	0.36
11	2.53	1.97	0.28	0.38	0.27
12	3.16	0.85	1.26	0.04	0
13	0.43	1.55	0.14	0	0.13
14	0.85	2.39	0.70	0.40	0.11
15	4.00	0.29	1.12	0.34	0.09
16	2.11	1.27	0.21	0.23	0.30
17	1.90	0.43	0	0.19	0.19
18	3.79	1.69	0.84	0.02	0.40
19	1.69	0.15	0.77	0.06	0.15
20	0.64	1.13	1.33	0.36	0.32

2.4. Пробоподготовка

Образцы градуировочного набора были приготовлены смешиванием порошков оксидов РЗЭ, Fe₂O₃, TiO₂ в соответствии с планом эксперимента (Таблица 6). Для этого брали соответствующие навески на аналитических весах OHAUS Pioneer (PA 114C) (OHAUS Corporation, США) с пределом допускаемой погрешности ±0.0001 г. Погрешность взвешивания не превышала 10% для Pr (образец №18) и Sm (образец №9), а также 5% для Pr (образец №12) и Sm (образец №4). Для остальных образцов и элементов погрешность не превышала 1%, т.е. наибольшая погрешность взвешивания у образцов с наименьшим содержанием. Однако их не более 3 из 20 и только для 2 элементов (Pr и Sm) во всем наборе, что не может повлиять на правильность анализа. Для повышения однородности смеси оксидов перемешивались и истирались в агатовой ступке при смачивании спиртом. Диапазоны содержаний каждого элемента полностью покрывают содержания РЗЭ в использованных рудах (Таблица 3) и пригодны для построения как одномерных, так и многомерных градуировочных зависимостей.

РФА с полным внешним отражением. Порошкообразную навеску массой 20 мг помещали в агатовую ступку, смачивали спиртом, после чего добавляли 100 мкл Ga(NO₃)₃ (1 г/л, CertiPUR®, Merck) в качестве внутреннего стандарта. Полученная смесь растиралась,

для того чтобы разрушить агломерации, связанные со слипанием частиц. После чего смесь равномерно размазывалась по стенкам ступки и высушивалась в таком состоянии. Далее в ступку добавляли 5 мл Triton X-100 solution (reagent grade, Amresco), аккуратно соскребали налипшее на стенки ступки и пестик вещество, перемешивали его. Дозатором отбирали аликвоту 10 мкл, которую наносили на 5 кварцевых подложек (по 10 мкл на каждую) и высушивали при комнатной температуре.

РФА с волновой дисперсией. Порошкообразную навеску массой 1 г прессовали под давлением 2.5 МПа, для получения таблетки диаметром 40 мм. В качестве подложки использовалась химически чистая борная кислота. Образцы предварительно высушивали в течение двух часов для удаления влаги.

ЛИЭС-анализ. Порошкообразные образцы прессовали под давлением 5 МПа, для получения таблетки диаметром 15 мм.

2.5. Программное обеспечение и основные положения термодинамического моделирования эмиссионных спектров

Термодинамическое моделирование эмиссионных спектров для выбора аналитических линий выполнялось с использованием веб-интерфейса, разработанного коллегами [265], а также базы спектральных данных NIST [266]. Моделирование с использованием веб-интерфейса проводилось в соответствии со следующими предположениями [267]:

1. Элементный состав плазмы совпадает с элементным составом образца.
2. Полная атомизация в плазме и отсутствие химических реакций в ней.
3. Наличие локального термодинамического равновесия.
4. Плазма однородна по составу и свойствам, электронейтральна и не эволюционирует во времени.

Основываясь на этих предположениях, модельные спектры адекватно описывают отношения интенсивностей аналитических линий к мешающим, а также величину самопоглощения аналитических линий если их параметры в базе данных совпадают с реальными.

2.6. Методика диагностики лазерной плазмы

Способы определения температуры плазмы. По методу «двух линий» следующие уравнения использовались для расчета температуры и ее относительной погрешности:

$$T = \frac{E_2 - E_1}{k} \left(\ln \frac{A_2 g_2 I_1 \lambda_1}{A_1 g_1 I_2 \lambda_2} \right)^{-1}, \quad (1)$$

$$\frac{\Delta T}{T} = \left| \frac{kT}{E_2 - E_1} \right| \sqrt{\left(\frac{\Delta I_1}{I_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta I_2}{I_2} \right)^2 + \left(\frac{\Delta A_1}{A_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta A_2}{A_2} \right)^2}. \quad (2)$$

Процедура определения температуры плазмы по методу «графика Больцмана» выглядела следующим образом:

1. Выбирали интенсивные линии с небольшими силами осцилляторов.
2. Определяли интенсивности этих линий путем аппроксимации контуром Лоренца.
3. Строили зависимость $\ln \frac{I\lambda}{gA} = \ln \left(\frac{\alpha h c N}{4\pi Z} \right) - \frac{E}{kT}$, эквивалентную $y = a - bx$, которая получается логарифмированием из уравнения (5).
4. Из наклона графика линейной функции вычисляли температуру.
5. Погрешность наклона определяет погрешность температуры $\Delta T = \frac{\Delta b}{b^2}$.

Способы определения электронной плотности плазмы. Для определения электронной плотности плазмы использовали метод, в основе которого лежит эффект Штарковского уширения эмиссионных линий. Формулу для линейного эффекта Штарка можно записать следующим образом:

$$w_s = 2w_e(T) 10^{-16} N_e \{1 + 1.75(1 - 0.75R)\alpha(T)N_e^{1/4} 10^{-4}\}, \quad (3)$$

где $R = 0.0899N_e^{1/6}T^{-1/2}$ – это параметр Дебаевского экранирования, $\alpha(T)$ параметр учитывающий вклад ионов в уширение [268], величина $w_e = 0.194 \pm 0.01$ нм при 10^{17} см^{-3} была взята из экспериментальной работы [269] для линии Fe I 538.34 нм, которая использовалась в настоящей работе для определения электронной плотности. Процедура определения электронной плотности выглядела следующим образом:

1. Экспериментальный пик аппроксимировали контуром Лоренца, вычисляли его ширину на полувысоте, пренебрегая Доплеровским уширением ($w_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T}{M}}$) в виду его малого вклада в результирующую ширину (≈ 4 пм при $T = 7000$ К, $\lambda_{\text{Fe I}} = 538.34$ нм, $M = 55.845$ а.е.м.) [270].
2. Из неё вычитали ширину (57 пм при 538 нм) аппаратной функции спектрометра ($w_s = w_{\text{lorentz}} - w_{\text{pix}}(\lambda)$).
3. Полученное значение использовали для вычисления электронной плотности, выразив её из уравнения (3).

4. Определяли погрешность электронной плотности ($\frac{\Delta n_e}{n_e} = \sqrt{\left(\frac{\Delta w}{w}\right)^2}$).

Отметим, что электронную плотность можно определять по методу, в основе которого лежит использование уравнения Саха. Однако в нём используется большое количество параметров. Погрешность каждого параметра будет вносить вклад в итоговую (в особенности температура). Поэтому точность определения электронной плотности по уравнению Саха ниже.

Способы проверки возможности нахождения плазмы в состоянии локального термодинамического равновесия. Использовали критерий МакУиртера-Хэя как необходимое, но недостаточное условие [200]:

$$N_e > \frac{2.55 \times 10^{11}}{\langle \bar{g} \rangle} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E)^3, \quad (4)$$

где T это температура плазмы (К), $\langle \bar{g} \rangle$ — безразмерный фактор Гаунта, ΔE — разность энергий верхнего и нижнего уровней (эВ). Дополнительно сравнивали значения температуры плазмы, полученные для разных элементов. Их совпадение было индикатором нахождения плазмы в состоянии локального термодинамического равновесия.

2.7. Основные формулы ЛИЭС-анализа без градуировочного графика

Вывод формулы расчета отношения массовых долей элементов. Уравнение для интенсивности эмиссионной линии в предположении нахождения плазмы в состоянии ЛТР выглядит следующим образом:

$$I = \alpha \frac{hc}{\lambda} \frac{N}{Z(T)} g_j A \exp\left(-\frac{E_j}{T}\right), \quad (5)$$

где α — параметр условий сбора излучения, h — постоянная Планка (6.626×10^{-34} Дж×с), c — скорость света (м/с), λ — длина волны (м), N — число частиц, испускающих с этой интенсивностью, g — статистический вес верхнего уровня, A — вероятность перехода (s^{-1}), E — энергия верхнего уровня (эВ), T — температура плазмы в предположении ЛТР, Z(T) — сумма по состояниям, которую можно записать как:

$$Z(T) = \sum_{i=0}^n g_i e^{-\frac{E_i}{T}}, \quad (6)$$

Важно учесть, что часть атомов (например, Mn и Fe) будет находиться в ионизованном состоянии, для этого необходимо использовать уравнение Саха:

$$\frac{N^+}{N^0} = \frac{1}{N_e} 2 \frac{Z^+(T)}{Z^0(T)} \left(\frac{m_e k T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_{\text{ион}}}{T}}, \quad (7)$$

где n — объёмная концентрация частиц (например, Mn и Mn^+), N_e — электронная плотность, $E_{\text{ион}}$ — энергия ионизации. Объединив эти уравнения и используя их отношение можно выразить формулу для отношения массовых долей определяемых элементов:

$$\frac{\omega_{Mn}}{\omega_{Fe}} = \frac{M_{Mn} I_{Mn} Z_{Mn}^0(T)}{M_{Fe} I_{Fe} Z_{Fe}^0(T)} \frac{\lambda_{Mn} g_{Fe} A_{Fe}}{\lambda_{Fe} g_{Mn} A_{Mn}} \frac{\left(1 + \frac{N_{Mn}^+}{N_{Mn}^0}\right)}{\left(1 + \frac{N_{Fe}^+}{N_{Fe}^0}\right)} e^{\left(\frac{E_{Mn} - E_{Fe}}{T}\right)}, \quad (8)$$

Уравнение (8) использовалось далее в работе для расчета отношения элементов-индикаторов содержания РЗЭ в железомарганцевых конкрециях вариантом ЛИЭС-анализа без градуировочного графика.

Вывод формулы расчета погрешности отношения массовых долей элементов. В общем виде формулу расчета погрешности косвенного измерения можно записать как:

$$\Delta Y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2}, \quad (9)$$

Чтобы найти все частные производные, выразим предыдущие формулы как функции их параметров и упростим часть уравнения Саха

$$\frac{N^+}{N^0} = \frac{1}{n_e} \cdot F(T), \quad (10)$$

$$\frac{\omega_{Mn}}{\omega_{Fe}} = \frac{I_{Mn}}{I_{Fe}} \cdot \frac{A_{Fe}}{A_{Mn}} \cdot f(n_e) \cdot g(T), \quad (11)$$

Теперь найдём частную производную для функции, зависящей от электронной плотности:

$$f'(n_e) = \left(\frac{(n_e + F_{Mn}(T))}{(n_e + F_{Fe}(T))} \right)_{n_e}' = \frac{F_{Fe}(T) - F_{Mn}(T)}{(n_e + F_{Fe}(T))^2}, \quad (12)$$

Разделим сложную функцию, зависящую от температуры на две части, одна из которых получается из уравнения Саха $F(T)$, а вторая содержит всё остальное

$$g(T) = \frac{Z_{Mn}^0(T)}{Z_{Fe}^0(T)} \cdot \frac{(n_e + F_{Mn}(T))}{(n_e + F_{Fe}(T))} \cdot e^{\left(\frac{E_{Mn} - E_{Fe}}{T}\right)}, \quad (13)$$

тогда можно записать

$$g'(T) = (g_1(T) \cdot g_2(T) \cdot g_3(T))', \quad (14)$$

Таким образом, $g'(T)$ представляет собой сумму нескольких соотношений, включая производные, разделенные и умноженные на их собственную исходную функцию.

$$g'(T) = g(T) \left(\frac{g'_1(T)}{g_1(T)} + \frac{g'_2(T)}{g_2(T)} + \frac{g'_3(T)}{g_3(T)} \right), \quad (15)$$

Запишем каждый член в явном виде

$$\frac{g'_1(T)}{g_1(T)} = \left(\frac{Z_{Mn}^0(T)}{Z_{Fe}^0(T)} \right)' \cdot \frac{Z_{Fe}^0(T)}{Z_{Mn}^0(T)} = \frac{(Z_{Mn}^0(T))'}{Z_{Mn}^0(T)} - \frac{(Z_{Fe}^0(T))'}{Z_{Fe}^0(T)}, \quad (16)$$

$$\frac{g'_2(T)}{g_2(T)} = \left(\frac{(n_e + F_{Mn}(T))}{(n_e + F_{Fe}(T))} \right)' \cdot \frac{(n_e + F_{Fe}(T))}{(n_e + F_{Mn}(T))} = \frac{(F_{Mn}(T))'}{n_e + F_{Mn}(T)} - \frac{(F_{Fe}(T))'}{n_e + F_{Fe}(T)}, \quad (17)$$

$$\frac{g'_3(T)}{g_3(T)} = \left(e^{\left(\frac{E_{Mn} - E_{Fe}}{T} \right)} \right)' \cdot e^{\left(-\frac{E_{Mn} - E_{Fe}}{T} \right)} = \frac{E_{Fe} - E_{Mn}}{T^2}, \quad (18)$$

$F'(T)$ получается из уравнения Саха. Используя аналогичные соотношения, найдём оставшиеся производные:

$$F(T) = 2 \left(\frac{m_e k T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \frac{Z^+(T)}{Z^0(T)} e^{-\frac{E_{ion}}{T}}, \quad (19)$$

$$F'(T) = (F_1(T) \cdot F_2(T) \cdot F_3(T))', \quad (20)$$

$$F'(T) = F(T) \left(\frac{F'_1(T)}{F_1(T)} + \frac{F'_2(T)}{F_2(T)} + \frac{F'_3(T)}{F_3(T)} \right), \quad (21)$$

$$\frac{F'_1(T)}{F_1(T)} = \left(\left(\frac{m_e k T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right)' \cdot \left(\frac{m_e k T}{2\pi \hbar^2} \right)^{-3/2} = \frac{3}{2T}, \quad (22)$$

$$\frac{F'_2(T)}{F_2(T)} = \left(\frac{Z^+(T)}{Z^0(T)} \right)' \cdot \frac{Z^0(T)}{Z^+(T)} = \frac{(Z^+(T))'}{Z^+(T)} - \frac{(Z^0(T))'}{Z^0(T)}, \quad (23)$$

$$\frac{F'_3(T)}{F_3(T)} = \left(e^{-\frac{E_{ion}}{T}} \right)' \cdot e^{\frac{E_{ion}}{T}} = \frac{E_{ion}}{T^2}, \quad (24)$$

Теперь, зная все частные производные, запишем формулу абсолютной погрешности определения отношения массовых долей элементов

$$F'(T) = F(T) \left(\frac{3}{2T} + \frac{(Z^+(T))'}{Z^+(T)} - \frac{(Z^0(T))'}{Z^0(T)} + \frac{E_{ion}}{T^2} \right), \quad (25)$$

$$(Z(T))' = \frac{1}{T^2} \sum_{i=0}^n g_i E_i e^{-\frac{E_i}{T}}, \quad (26)$$

$$\Delta \frac{\omega_{Mn}}{\omega_{Fe}} = \sqrt{\left(\frac{I_{Mn}}{I_{Fe}} \left(\frac{\Delta I_{Mn}}{I_{Mn}} + \frac{\Delta I_{Fe}}{I_{Fe}} \right) \right)^2 + \left(\frac{A_{Fe}}{A_{Mn}} \left(\frac{\Delta A_{Mn}}{A_{Mn}} + \frac{\Delta A_{Fe}}{A_{Fe}} \right) \right)^2 + \left(\frac{F_{Fe}(T) - F_{Mn}(T)}{(n_e + F_{Fe}(T))^2} \cdot \Delta n_e \right)^2 + \left(g(T) \left(\frac{(Z_{Mn}^0(T))'}{Z_{Mn}^0(T)} - \frac{(Z_{Fe}^0(T))'}{Z_{Fe}^0(T)} + \frac{(F_{Mn}(T))'}{n_e + F_{Mn}(T)} - \frac{(F_{Fe}(T))'}{n_e + F_{Fe}(T)} + \frac{E_{Fe} - E_{Mn}}{T^2} \right) \cdot \Delta T \right)^2}, \quad (27)$$

Уравнение (27) использовалось далее в работе для расчета погрешности определения отношения элементов-индикаторов содержания РЗЭ в железомарганцевых конкрециях вариантом ЛИЭС-анализа без градуировочного графика.

2.8. Методика обработки спектров для построения регрессионных моделей

РФА с полным внешним отражением. Обработку спектральных данных осуществляли с использованием встроенного программного обеспечения SPECTRA 6 методом Байесовской деконволюции, подробно описанной в [271]. Содержание аналита C_i определяли с помощью соотношения:

$$C_i = \frac{N_i S_i}{N_{is} S_{is}} C_{is}, \quad (28)$$

где N_i , N_{is} – интенсивности пика аналита, внутреннего стандарта, S_i , S_{is} – инструментальная чувствительность для аналита и внутреннего стандарта и C_{is} – концентрация внутреннего стандарта соответственно. Коэффициенты чувствительности уже были встроены в программное обеспечение производителем, поэтому не было необходимости строить классический градуировочный график с использованием образцов из градуировочного набора.

РФА с волновой дисперсией. Для построения регрессионных моделей использовалось интегрированное в спектрометр программное обеспечение SPECTRA^{PLUS}. Определение содержания аналитов C_i проводили с использованием следующего уравнения:

$$C_i = k_i I_i \left(1 + \sum a_{ij} I_j \right), \quad (29)$$

где k_i – наклон градуировочного графика, I_i – интенсивность аналитической линии, a_{ij} – коэффициенты, учитывающие влияние характеристического излучения мешающих элементов I_j на излучение определяемого элемента. Анализ проводился без коррекции методом фундаментальных параметров, описанной во многих работах [118,123,125], чтобы избежать матричных эффектов, которые могут проявиться в виду того, что составы образцов тестового набора включают в себя элементы, которых нет в градуировочном.

ЛИЭС-анализ. Одномерные регрессионные модели строили в программной среде MATLAB (MathWorks Inc). Аппроксимацию пиков контуром Лоренца проводили в программном обеспечении OriginPro®. Обработка спектральных данных для построения одномерных регрессионных моделей заключалась в последовательном выполнении следующих шагов:

1. Удаление базовой линии.
2. Аппроксимация пика аналитической линии контуром Лоренца или суммирование центральной части пика.
3. Использование уравнения линейной функции $y = ax + b$ для аппроксимации, полученной зависимости.

Базовую линию определяли как минимум интенсивности в близи аналитической линии. Использование именно контура Лоренца для аппроксимации пиков аналитической линии обусловлено тем, что аппаратная функция спектрометра близка к контуру Лоренца, а вклад доплеровского уширения во всех случаях был пренебрежимо мал. Полученное уравнение линейной регрессии использовали для определения содержания элементов в рудах и конкрециях методом градуировочного графика.

2.9. Методика построения многомерных регрессионных моделей

Использовали программное обеспечение The Unscrambler X (Version 10.4, CAMO Software). Определяли по 1 элементу, т.е. использовали ПЛС-1. Процедура построения многомерных регрессионных моделей была одинакова во всех случаях. В работе использовалась перекрестная проверка последовательным исключением каждого образца поскольку их число относительно невелико, а сама матрица создана в соответствии с планом эксперимента и не должна претерпевать существенных изменений. Разумеется, в случае градуировочного набора из сотни образцов разумно проводить иное сегментирование [272]. При построении моделей руководствовались характером изменения среднеквадратичного отклонения перекрестной проверки, которое рассчитывали следующим образом:

$$СКО = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \mu)^2}{n}}, \quad (30)$$

где y_i и μ — это результат i -ого измерения с помощью многомерной регрессионной модели и опорное значение (Таблица 6), n – число образцов. Выбирали число ЛС, которое соответствует одному из следующих случаев [273]:

1. Резкое падение СКО перекрестной проверки при наименьшем числе ЛС.
2. Локальный минимум СКО перекрестной проверки при наименьшем числе ЛС.

В единичных случаях, которые подробно обсуждаются в соответствующих частях работы, при выборе числа ЛС исходили из результатов термодинамического моделирования (или известных наложений в РФА). В таком случае, учитывалось

количество элементов чьи сигналы накладываются (число ЛС ~ число элементов). То есть правильным считали ЛС, в которых содержится информация о химическом составе образца. Это делалось для того, чтобы избежать переобучения модели на градуировочном наборе.

2.10. Способы оценки правильности и прецизионности

Показателем правильности является значение систематической погрешности. В настоящей работе диапазоны содержаний достигают нескольких порядков величины. Разработка способов улучшения правильности определения аналитов проводилась вне зависимости от уровня их содержания. По этой причине вместо абсолютной систематической погрешности рассчитывали относительную систематическую погрешность (%) по формуле:

$$\text{Относительная погрешность} = 100 \times \left(\frac{y}{\mu} - 1 \right), \quad (31)$$

где y и μ — это результат измерений с помощью одномерной или многомерной регрессионной модели и опорное значение, соответственно. В качестве опорного значения принимали аттестованные содержания (Таблицы 1–3) или результаты независимого метода (АЭС-ИСП) в случае конкреций из Карского моря. Далее рассчитывали среднее значение относительной систематической погрешности для оценки величины систематического завышения или занижения результатов анализа набора образцов с разными уровнями содержаний аналитов. Использовали среднюю относительную систематическую погрешность для сравнения правильности определения одного и того же аналита разными подходами, методами и вариантами методов. На величину относительной систематической погрешности влияют спектральные наложения и ряд других факторов.

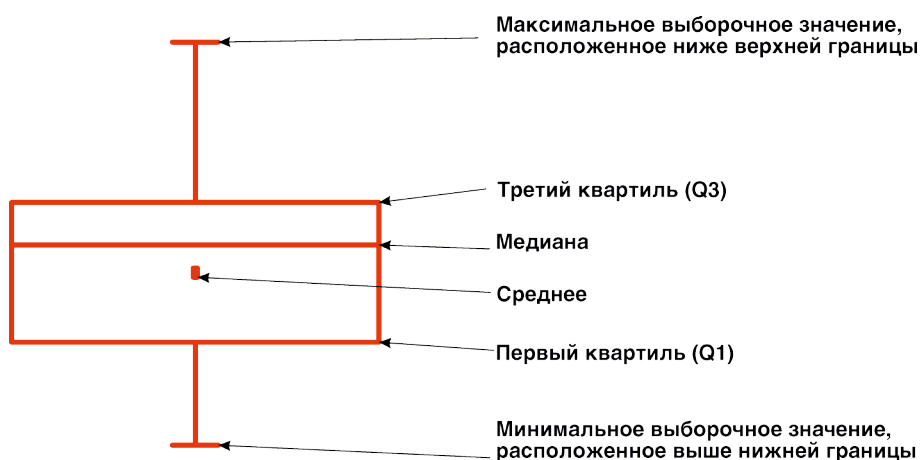


Рис. 5. Диаграмма «ящик с усами» с указанными нижней и верхней границами.

Поэтому дополнительно были рассчитаны значения межквартильного размаха, представленные (Рис. 5) в виде диаграмм «ящик с усами» [274] в соответствующих частях

работы. Межквартильный размах (разность третьего квартиля и первого квартиля) значений относительной систематической погрешности позволяет визуально оценить составляющую систематической погрешности измерений, которую нельзя исключить за счет применения подходов, предложенных в настоящей работе. Например, учет спектральных наложений с помощью многомерной регрессии может снизить как среднюю относительную систематическую погрешность, так и межквартильный размах. Последнее связано с тем, что мешающие линии могут вносить разный вклад в интенсивность аналитического сигнала для одного и того же аналита в разных образцах. Мерой прецизионности считали стандартное отклонение (s_r) результатов измерений в условиях повторяемости. В соответствующих частях работы представляли его в графической форме. Стандартное отклонение использовали для расчета доверительных интервалов при n параллельных измерений по формуле:

$$\Delta y = \frac{t(P, f) s_r}{\sqrt{n}} \quad (32)$$

где t , P , f — это коэффициент Стьюдента, доверительная вероятность (0.95) и число степеней свободы ($n-1$), соответственно.

Результаты и их обсуждение

Глава 3. Разработка подходов к оценке содержания РЗЭ в железомарганцевых конкрециях с помощью элементов-индикаторов методами ЛИЭС и РФА¹

Постановка задачи. При анализе на борту корабля в месте отбора требуется сортировка проб в режиме реального времени. Можно выделить первичную сортировку, то есть отделение ЖМК от пустой породы и вторичную, то есть сортировку ЖМК по степени обогащения редкоземельными элементами. Очевидно, что высокоточные аналитические методы, требующие химического разложения проб, не могут обеспечить сортировку в режиме реального времени (например, на конвейерной ленте). Поэтому в настоящей работе предложено использование экспрессного прямого ЛИЭС-анализа конкреций, отобранных со дна Карского моря. Определение содержания самих РЗЭ в образцах ЖМК этим методом затруднено, поскольку содержания РЗЭ в реальных образцах, отобранных с поверхности морского дна, зачастую лежат в пределах десятков-сотен г/т. Это приводит к тому, что эмиссионные линии РЗЭ оказываются полностью перекрыты значительно более интенсивными линиями металлов с богатыми эмиссионными спектрами (Fe, Mn, Ti) и металлов, имеющих меньшее число линий, но присутствующих в значимых содержаниях (Ca, Al >1000 г/т). Кроме того, в состав ЖМК входят легко ионизируемые миноры (Sr, Ba), эмиссионные линии которых более интенсивны чем линии РЗЭ в конкрециях. Это

¹ При подготовке данной главы диссертации использованы публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

Ахметжанов Т.Ф., Лабутин Т.А., Зайцев С.М., Дроздова А.Н., Попов А.М. Определение отношения mn/fe в железомарганцевых конкрециях с помощью безэталонной лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126. № 4. С. 398–403, [DOI: 10.21883/OS.2019.04.47506.310-18](https://doi.org/10.21883/OS.2019.04.47506.310-18) (Импакт-фактор RSCI 2021 – 0.853, **Q4**), (перевод: **Akhmetzhanov T.F.**, Labutin T.A., Zaytsev S.M., Drozdova A.N., Popov A.M. Determination of the mn/fe ratio in ferromanganese nodules using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy // Opt Spectrosc. 2019. V. 126. № 4. P. 316–320, [DOI: 10.1134/S0030400X19040027](https://doi.org/10.1134/S0030400X19040027) (Импакт-фактор Web of Science 2021 – 0.740, **Q4**),

Ахметжанов Т.Ф., Дроздова А.Н., Попов А.М. Безэталонное ЛИЭС-определение отношения mn/fe в железомарганцевых конкрециях с использованием портативного твердотельного лазера с диодной накачкой // Журнал прикладной спектроскопии. 2022. Т. 89. №. 4. С. 463–469, [DOI: 10.47612/0514-7506-2022-89-4-463-469](https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-4-463-469) (Импакт-фактор RSCI – 0.486, **Q4**), (перевод: **Akhmetzhanov T.F.**, Drozdova A.N., Popov A.M. Calibration free libs for the determination of mn/fe ratio in ferromanganese nodules with portable diode pumped solid state laser // Journal of Applied Spectroscopy. 2022. V. 89. №. 4. P. 631–637, [DOI: 10.1007/s10812-022-01403-8](https://doi.org/10.1007/s10812-022-01403-8) (Импакт-фактор Web of Science 2021 – 0.816, **Q4**),

Popov A.M., **Akhmetzhanov T.F.**, Zaytsev S.M., Drozdova A.N., Kalko I.A., Labutin T.A. Assessment of low-energy high repetition rate DPSS laser for quantitative analysis of marine ferromanganese nodules by LIBS // J. Anal. At. Spectrom. 2022. V. 37. P. 2144–2154, [DOI: 10.1039/D2JA00127F](https://doi.org/10.1039/D2JA00127F) (Импакт-фактор Web of Science 2021 – 4.351, **Q1**).

обуславливает необходимость разработки иного способа оценки содержания РЗЭ в конкрециях методом ЛИЭС.

На основании данных в работе [4], можно заключить, что существует корреляция между отношением основных элементов (Fe, Mn) и содержанием РЗЭ. Определение отношения именно Fe и Mn представляет наибольший интерес при использовании ЛИЭС-анализа, поскольку содержание этих элементов лежит в диапазоне единиц – десятков массовых процентов. Для определения основных элементов методом ЛИЭС можно использовать как портативные системы, так и лабораторные. Кроме того, определение основных элементов можно проводить с использованием градуировочного графика или без него. Поэтому задачей стала разработка подходов к определению отношения элементов-индикаторов содержания РЗЭ в конкрециях с помощью вышеописанных систем и вариантов ЛИЭС-анализа. В качестве альтернативы ЛИЭС-анализу рассмотрели РФА с энергетической дисперсией и сравнили правильность.

3.1. ЛИЭС-анализ с построением градуировочного графика

В современных портативных ЛИЭС-анализаторах используются детекторы без возможности стробирования. Это налагает ограничение на подходы, которые можно использовать при определении отношения элементов-индикаторов (Mn, Fe) как содержания редкоземельных элементов, так и природных процессов (Ca, Sr). В варианте ЛИЭС-анализа без образцов сравнения предполагается, что плазма не успевает измениться за время стробирования, что невыполнимо для современных портативных ЛИЭС-систем. По этой причине было решено провести определение Mn, Fe, Ca, Sr и Ti методом градуировочного графика.

Выбор аналитических линий. Выбор аналитических линий свободных от самопоглощения проводили с помощью термодинамического моделирования эмиссионных спектров в рабочем диапазоне (400-510 нм) портативного спектрометра. Параметры плазмы, использованные в модели, были следующими – $T = 9300 \text{ K}$, $N_e = 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, длина оптического пути была установлена равной 0.1 мм, что соответствует раннему времени эволюции плазмы [275]. Элементный состав образца, использованный в модели, соответствовал паспорту ООПЕ 604. Из результатов моделирования были получены коэффициенты пропускания (t), которые позволили дать оценку самопоглощения эмиссионных линий. Затем получали экспериментальные эмиссионные спектры образцов ЖМК из Карского моря и рудной корки ООПЕ 604 (Рис. 6).

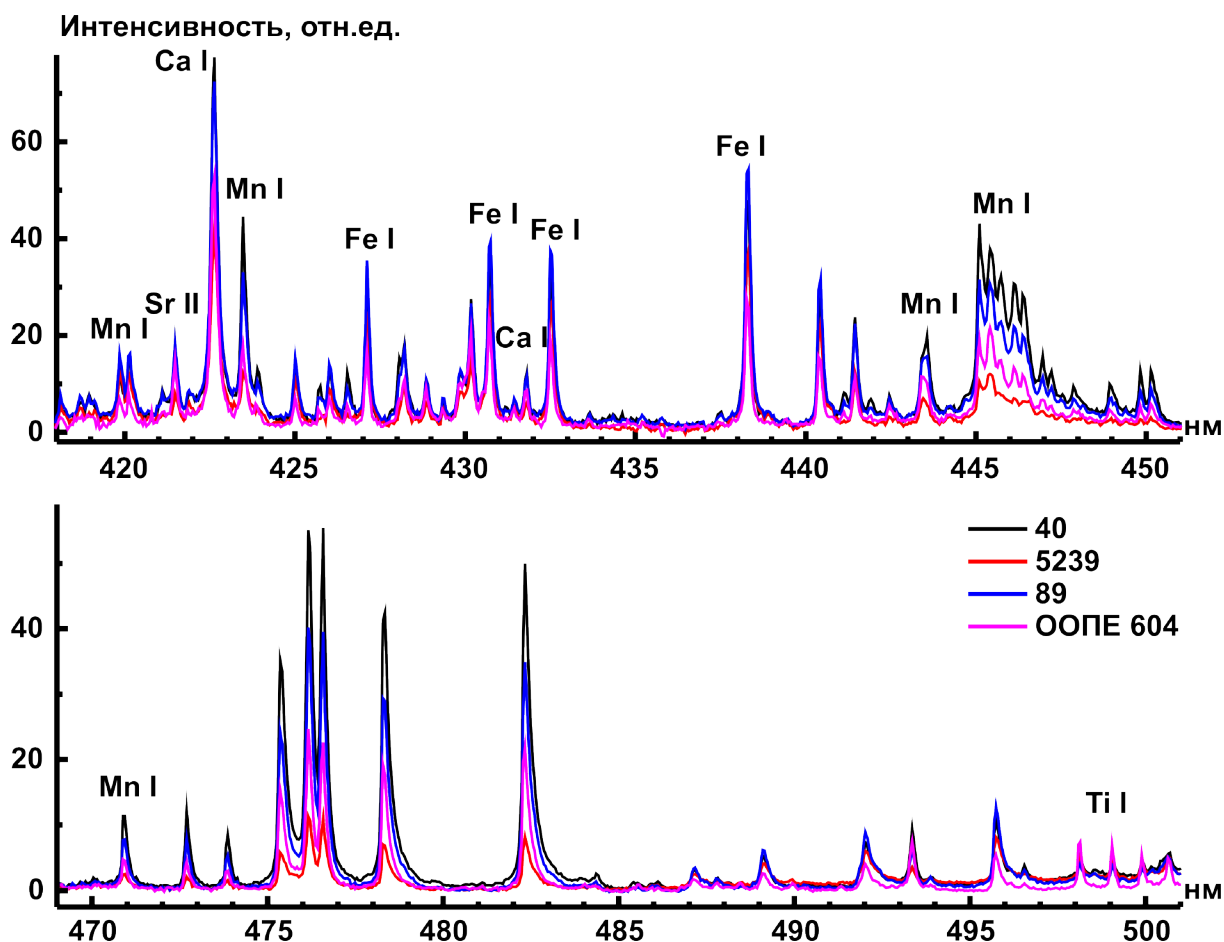


Рис. 6. Эмиссионные спектры, полученные с помощью портативного спектрометра, в диапазонах, использованных в данной работе. Используемые образцы указаны в легенде.

В диапазоне 470–500 нм портативного спектрометра было обнаружено асимметричное распределение интенсивности эмиссионных линий с «хвостом» в длинноволновой области спектра. Эта асимметрия вызвана aberrациями оптической системы портативного спектрометра. После изучения зарегистрированных эмиссионных линий использовали результаты термодинамического моделирования для выбора аналитических линий. Они в наименьшей степени подвержены влиянию спектральных помех и эффекту самопоглощения. За исключением линии Fe I 438.35 нм, коэффициенты пропускания для аналитических линий оказались высоки (Таблица 7).

Таблица 7. Аналитические линии и их параметры [266].

Линия, нм	$E_{\text{нижн}}$, эВ	$E_{\text{верхн}}$, эВ	gA , 10^8 c^{-1}	t
Sr II 421.55	0.000	2.940	2.56	0.94
Ca I 431.87	1.899	4.769	2.20	0.86
Fe I 438.35	1.485	4.312	5.50	0.41
Mn I 470.97	2.888	5.520	1.38	0.83
Ti I 499.11	0.836	3.319	6.42	0.90

Оптимизация параметров эксперимента. Определение оптимальных параметров для портативного лазера было проведено с использованием стандартного образца ЖМК ООПЕ 602. Спектры плазмы регистрировали при помощи портативного спектрометра «ЕРР 2000».

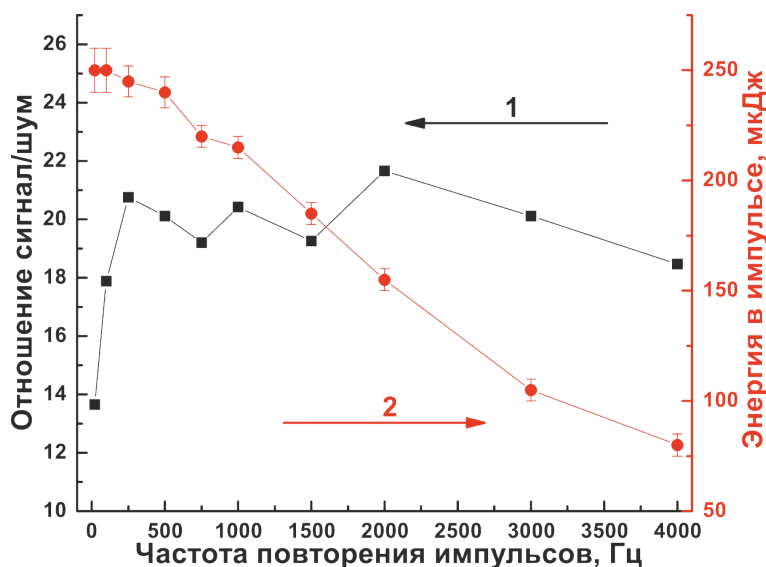


Рис. 7. Влияние частоты повторения импульсов портативного лазера на отношение сигнал/шум (линия Mn I 470.97 нм) и энергию в импульсе на примере стандартного образца ЖМК ООПЕ 602.

Можно видеть (Рис. 7), что наиболее высокая энергия в импульсе при наибольшем отношении сигнал/шум достигается при 250 и 500 Гц. С учетом этого для достижения наибольшей экспрессности анализа использовали частоту повторения импульсов равную 500 Гц. При работе со стробируемым детектором оптимальное отношение сигнал/шум, сигнал/фон достигалось за счет подбора напряжения на усилителе яркости. Оно было разным для каждого элемента, но одинаковое для всего диапазона его содержаний (т.е. каждый элемент определяли независимо от других элементов).

Оценка экспрессности. Для анализа с помощью портативной ЛИЭС-системы использовали спектры, полученные в течение 10 секунд. Каждый спектр содержал информацию о 5000 точек на поверхности образца. В случае настольной ЛИЭС-системы во избежание насыщения детектора использовали спектры, полученные в течение ~1.3 секунд. Каждый спектр содержал информацию о 625 точках на поверхности образца. Для сравнения лабораторному Nd: АИГ лазеру с ламповой накачкой, работающему с частотой повторения 10 Гц, потребовалось бы 500 и 62.5 секунды, соответственно, для накопления того же количества статистической информации. Таким образом для повышения экспрессности ЛИЭС-анализа неоднородных образцов (например, в момент их отбора или на конвейерной ленте) следует использовать лазер с высокой частотой повторения импульсов.

Оценка прецизионности. Учитывая неоднородность образцов ЖМК из Карского моря, в первую очередь была изучена зависимость ОСО интенсивности аналитических линий для 25 параллельных измерений каждого образца от содержания соответствующих элементов (Рис. 8).

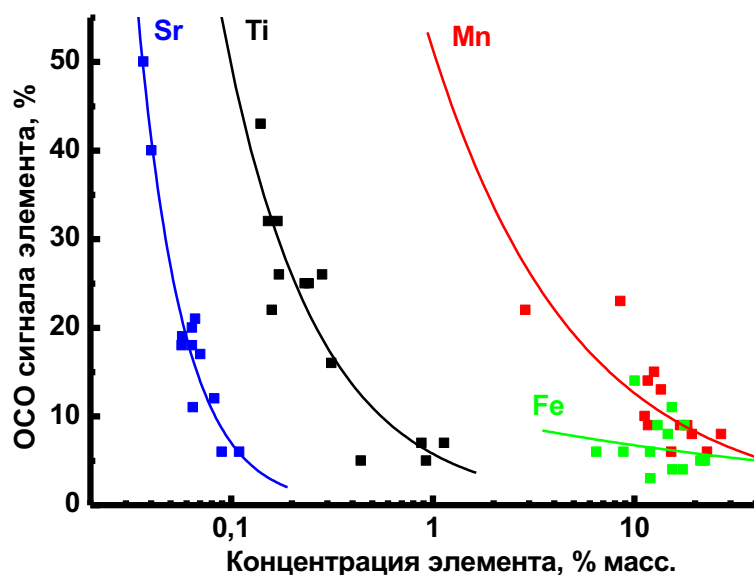


Рис. 8. Влияние содержания элемента на ОСО ($n = 25$) интенсивности его аналитической линии в образцах ЖМК при использовании портативного спектрометра.

Монотонное убывание ОСО с увеличением содержания объясняется увеличением интенсивности аналитических линий при постоянстве уровня шумов. На величине ОСО сказалось ещё и то, что на детектор (ПЗС-линейка с 2048 пикселей) приходится широкий спектральный диапазон (около 110 нм), что соответствует 52–53 пм на пиксель. Поэтому на одну эмиссионную линию приходится в среднем 3–4 пикселя, что исключает возможность аппроксимации контуром Лоренца. В свою очередь суммирование попиксельно не позволяет учесть интенсивность краёв аналитических линий.

Анализ ЖМК из Карского моря с помощью портативной и настольной ЛИЭС-установок. Для построения градуировочных зависимостей использовали стандартные образцы ЖМК ООПЕ 601–603 и рудной корки ООПЕ 604 (Таблица 2).

Таблица 8. Параметры градуировочных зависимостей для уравнения $y = a + bx$.

Элемент	Детектор без усилителя яркости			Детектор с усилителем яркости		
	a, 10^3	b, 10^3	R^2	a, 10^6	b, 10^6	R^2
Ti	-0.5 ± 0.6	26.2 ± 0.9	0.997	-4.6 ± 5.8	99 ± 6	0.988
Mn	0.30 ± 0.01	1.00 ± 0.04	0.999	5.3 ± 4.9	2.0 ± 0.2	0.977
Fe	0.3 ± 0.3	1.43 ± 0.02	0.999	10.4 ± 0.9	7.9 ± 0.8	0.971
Sr	-10.5 ± 0.5	348 ± 5	0.999	10.8 ± 0.1	551 ± 15	0.999
Ca	2.3 ± 0.8	4.5 ± 0.3	0.984	5 ± 1	4.7 ± 0.4	0.989

В качестве аналитического сигнала использовали интенсивность линий за вычетом фона. Для каждого элемента параметры линейных градуировочных зависимостей представлены в Таблице 8. Отсутствие самопоглощения аналитических линий (несмотря на высокое содержание определяемых элементов) и значимых матричных эффектов для ЖМК (ООПЕ 601–603) и рудной корки (ООПЕ 604) подтверждается близостью значений R^2 к 1 во всех случаях. Исходя из разницы в наклонах градуировочных графиков можно видеть, что чувствительность настольной системы, оборудованной детектором с усилителем яркости гораздо выше. Градуировочные зависимости были использованы для определения содержания Mn, Fe, Ca, Sr и Ti в ЖМК из Карского моря с помощью портативной и настольной ЛИЭС-установок. Сравнение степени близости результатов анализа к принятым опорным значениям проводили с помощью диаграммы «ящик с усами» (Рис. 9).

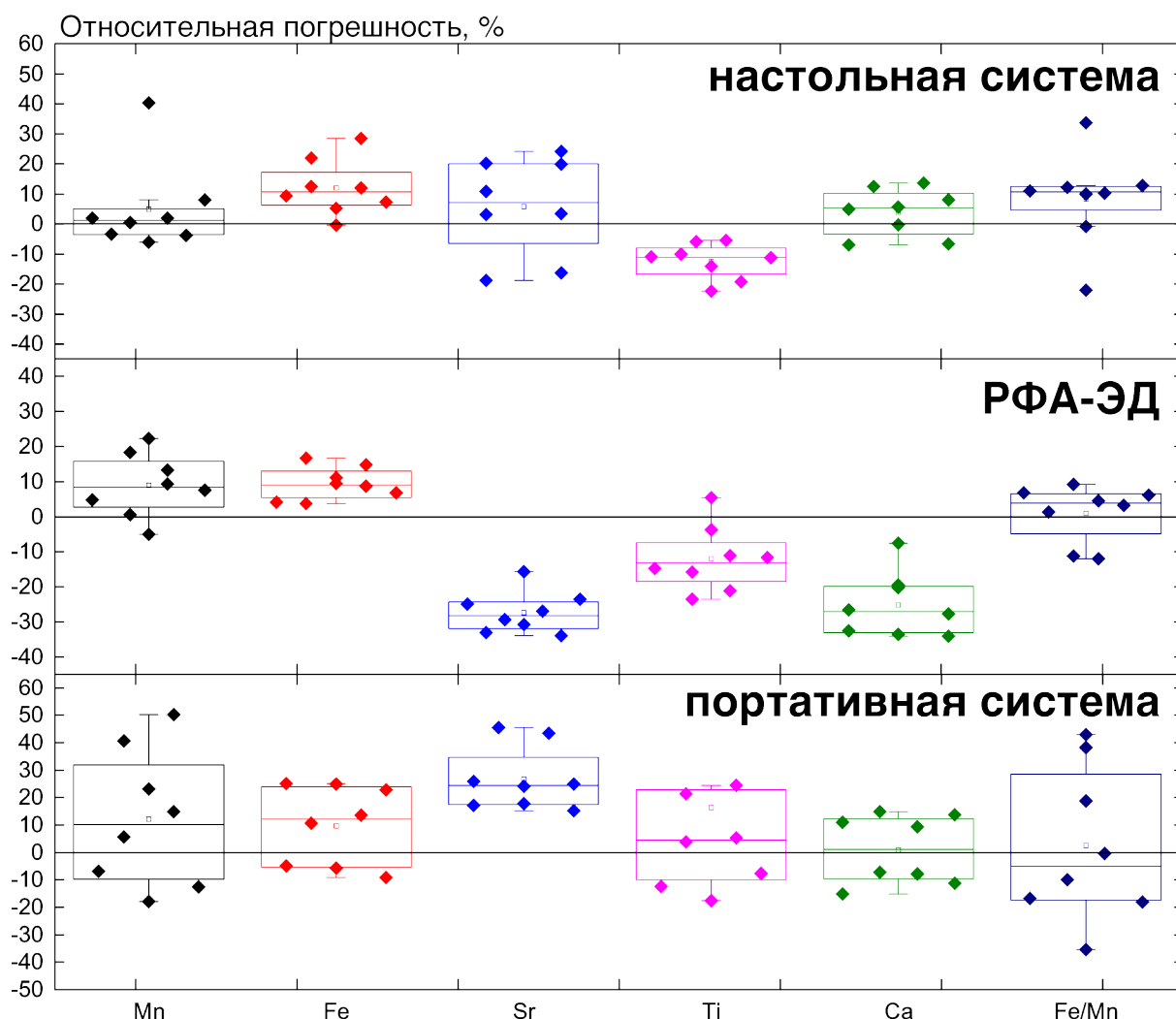


Рис. 9. Диаграмма «ящик с усами» для относительной систематической погрешности анализа ЖМК с помощью двух ЛИЭС-систем и РФА-ЭД. Маленькие квадраты в прямоугольниках и сплошные линии обозначают средние и медианные значения, соответственно.

В случае определения Fe/Mn в ЖМК при помощи прототипа портативной ЛИЭС-системы средняя относительная систематическая погрешность составляет 2%. Ширина межквартильного размаха близка к 50%. Это значение в 5 раз превосходит таковое для результатов анализа с помощью настольной ЛИЭС-системы (средняя относительная систематическая погрешность 8%). Таким образом, использование детектора с возможностью стробирования в настольной ЛИЭС-системе позволяет подавить матричные эффекты (как систематическую погрешность) за счет временной селекции сигнала. Это, в свою очередь, согласуется с литературными данными, представленными в работе посвященной сравнению ЛИЭС-систем со стробируемым и нестробируемым детектором [276]. С другой стороны, в работе [277] наоборот было продемонстрировано улучшение аналитических результатов при использовании детектора без возможности стробирования, что может быть связано с использованием малошумного ПЗС. В настоящей работе использовался детектор без возможности стробирования, который не является малошумным с конструкционной точки зрения. Можно видеть, что настольная ЛИЭС-система не позволяет полностью нивелировать систематическую погрешность и для двух образцов она остается достаточно велика, чего не наблюдается среди результатов РФА-ЭД.

Определение Ti с помощью портативной ЛИЭС-системы оказалось затруднено из-за нелинейного фона, обусловленного краями малоинтенсивных линий Fe I 498.89 и 499.13 нм, а также низкого отношения сигнал/шум в области малых содержаний. Временная селекция сигнала позволила снизить межквартильный размах в ~5 раз, а среднюю относительную систематическую погрешность в ~1.3 раза. Таким образом правильность определения Ti в ЖМК с помощью настольной ЛИЭС-системы сопоставима с РФА-ЭД и превосходит портативную ЛИЭС-систему. В случае РФА-ЭД систематическая погрешность могла быть вызвана наложением характеристических линий Ti K α (4.51 кэВ) и Ba L α (4.46 кэВ).

При определении Ca и Sr с помощью портативной ЛИЭС-системы средняя относительная систематическая погрешность составила 1 и 27 %, соответственно. Столь низкая правильность определения Sr вызвана тем, что его аналитическая линия перекрывается с крылом резонансной линии Ca I в области 422 нм. Временная селекция сигнала в сочетании с высоким спектральным разрешением в настольной ЛИЭС-системе позволили добиться снижения средней относительной систематической погрешности определения Sr до 6% при увеличении межквартильного размаха с 13 до 22 %. Средняя относительная систематическая погрешность определения Ca с помощью настольной ЛИЭС-системы составила 4% (т.е. почти не изменилась) при снижении ширины межквартильного размаха с 20 до 11 %. Результаты определения Ca и Sr с помощью РФА-

ЭД спектрометра содержат существенную относительную систематическую погрешность (-25% и -27% соответственно). Занижение может быть вызвано матричными эффектами. Однако подробное исследование их причин не входит в задачи настоящей работы. Таким образом определение Ca и Sr в ЖМК с помощью настольной ЛИЭС-системы сопоставимо или превосходит по правильности РФА-ЭД и портативную ЛИЭС-систему. Сравнение результатов, достигнутых в настоящей работе с результатами, недавно полученными Пашковой с соавт. с помощью РФА-ПВО спектрометра [278] показывает перспективность анализа ЖМК с помощью портативной ЛИЭС-системы. Авторы исследования показали, что относительная систематическая погрешность определения Mn, Fe, Ca, Sr и Ti в стандартных образцах ООПЕ 601–604 в некоторых случаях достигает 25%. То есть правильность РФА-ПВО сопоставима с ЛИЭС-анализом. Отметим, что в опубликованном исследовании относительная систематическая погрешность в 25% служила границей удовлетворительных результатов.

3.2. ЛИЭС-анализ без градуировочного графика

3.2.1. Диагностика лазерной плазмы

Настольная ЛИЭС-система. В качестве оптимальной была выбрана задержка 200 нс относительно лазерного импульса поскольку, как видно из Рис. 10 (а) именно в этот момент линии, использованные в работе наиболее интенсивны, а Fe I 538.33 нм имеет максимальную ширину (~240 пм), что позволило использовать её для определения электронной плотности плазмы.

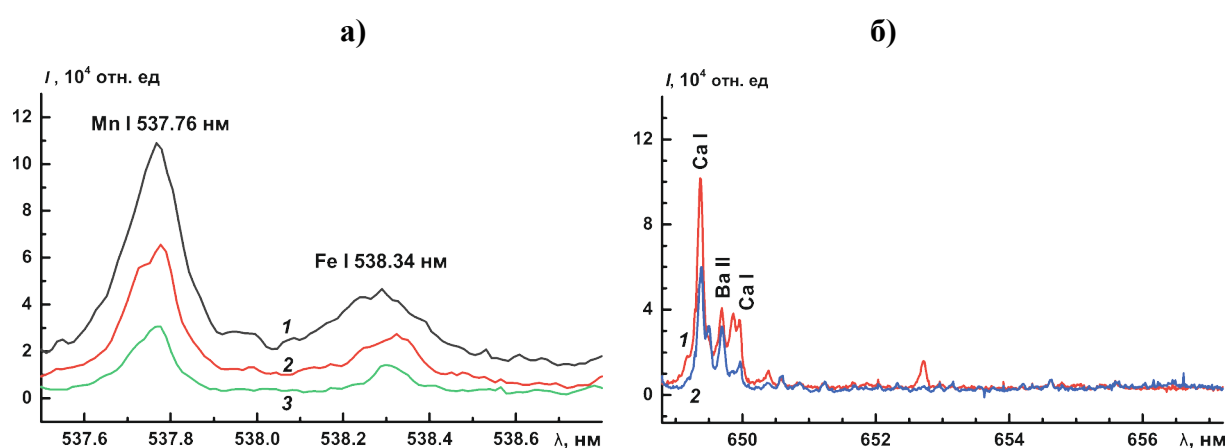


Рис. 10. Эмиссионные спектры железомарганцевых конкреций: а — образца ООПЕ 604 для времен регистрации 200 (1), 250 (2) и 350 нс (3); б — образцов ООПЕ 601 (1) и АМК63, станция 5239 (2) при задержке 200 нс.

Более надёжным вариантом мог бы стать выбор линии H I 656.28 нм, но даже при минимально возможной в рамках проведенного эксперимента задержке (200 нс) линия водорода не видна (Рис. 10 (б)).

Аналитические линии (Таблица 9) выбирали в соответствии со следующими требованиями:

1. Достаточно высокая интенсивность (т.е. погрешностью, вносимой фоном, можно пренебречь)
2. Длины волн не соответствуют резонансным переходам (отсутствие значимого самопоглощения)
3. При этом разница в энергиях верхнего уровня между точками на "графиках Больцмана» должна быть максимально велика.

Таблица 9. Аналитические линии и их параметры [266].

Элемент	λ , нм	$E_{\text{верхн}}$, эВ	A , с^{-1}	ΔA , %	g	База данных
Fe I	511.04	2.42543	4.93×10^3	3	9	NIST
Mn I	515.09	5.54163	3.90×10^6	25	6	NIST
Fe I	532.42	5.53924	1.50×10^7	10	9	NIST
Mn I	537.76	6.14855	4.48×10^7	–	4	Kuruz
Fe I	538.34	6.61493	5.60×10^7	7	13	NIST
Fe I	539.71	3.21119	2.58×10^5	3	9	NIST
Mn I	539.95	6.14855	2.95×10^7	–	4	Kuruz
Mn I	540.74	4.43491	5.15×10^5	18	8	NIST
Mn I	542.04	4.42944	1.31×10^6	18	6	NIST

С учетом этих требований линия Fe I 511.04 нм была использована в работе в диапазоне времен регистрации сигнала 200—300 нс ($\Delta E_{\text{верхн}}$ составляло ~ 4.2 эВ), после чего при задержках 350—500 нс ($\Delta E_{\text{верхн}}$ снизилось до ~ 3.4 эВ); линия Mn I 515.09 нм не соответствует требованиям при времени регистрации сигнала 500 нс (однако $\Delta E_{\text{верхн}}$ оставалось ~ 1.7 эВ).

Определение интенсивности эмиссионных линий проводилось с помощью аппроксимации экспериментальных контуров функцией Лоренца за вычетом базовой линии (непрерывного фона плазмы), где площадь под кривой считали аналитическим сигналом. Интенсивности аналитических линий, полученные этим способом, использовали для определения температуры плазмы. «Графики Больцмана» строили для нескольких времен регистрации, чтобы изучить изменение температуры во времени. На график наносили точки для Mn и Fe. На Рис. 11 для времени начала регистрации сигнала 200 нс наблюдается совпадение значений температуры плазмы для обоих элементов, а графики линейны.

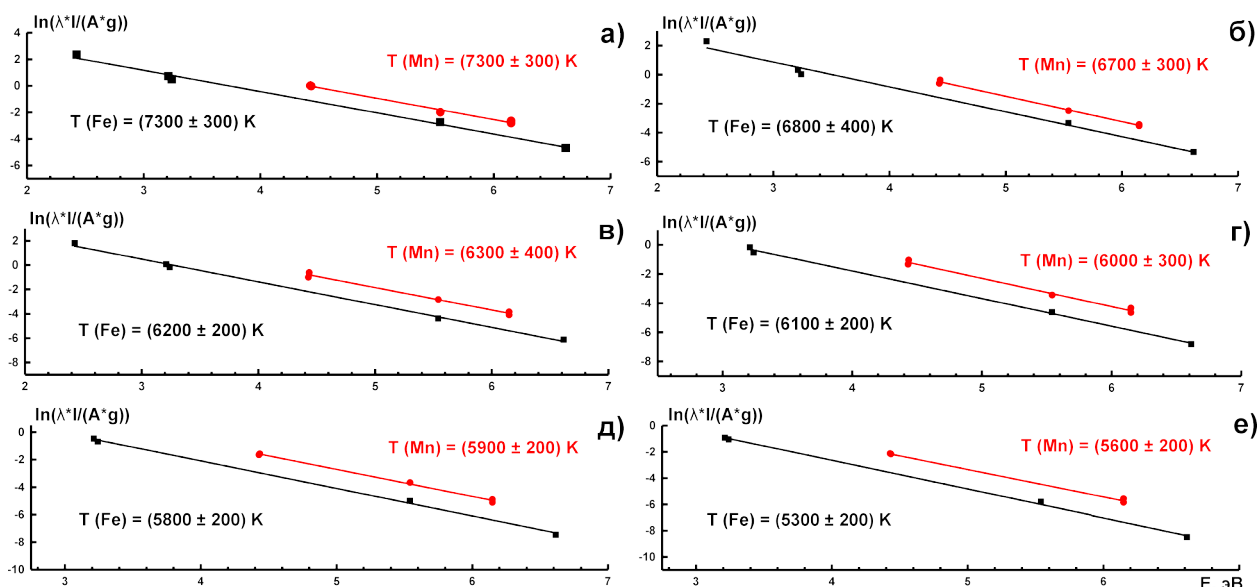


Рис. 11. «Графики Больцмана» для времен задержки между лазерным импульсом и началом регистрации сигнала 200 (а), 250 (б), 300 (в), 350 (г), 400 (д) и 500 нс (е) для образца железомарганцевой конкреции ООПЕ 604.

Полученное совпадение температур и превышение значения электронной плотности на порядок по сравнению с критическим значением по МакУиртеру-Хэю (Рис. 12 (а)) говорит о том, что для использованной в эксперименте задержки регистрации сигнала относительно лазерного импульса (200 нс), отсутствует значимое самопоглощение аналитических линий, а плазма находится в состоянии локального термодинамического равновесия. Это подтверждает обоснованность выбора эмиссионных линий для проведения ЛИЭС-анализа без градуировочного графика.

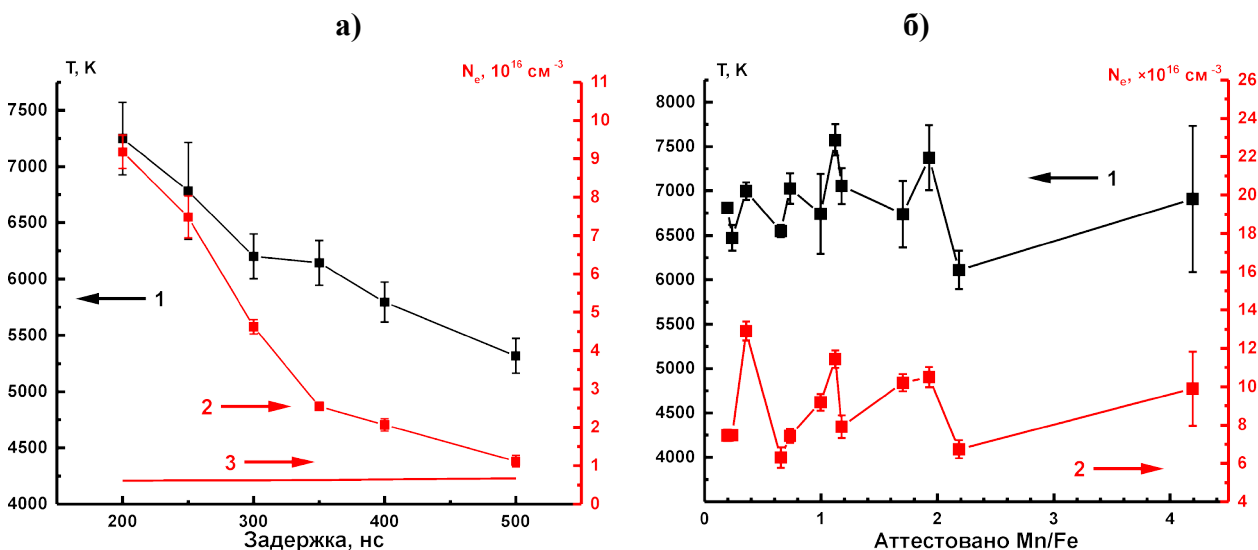


Рис. 12. (а) Эволюция (1) температуры и (2) электронной плотности лазерно-индуцированной плазмы во времени для образца железомарганцевой конкреции ООПЕ 604. (3) критические значения электронной плотности по критерию МакУиртера-Хэя. (б) Зависимость (1) температуры и (2) электронной плотности от отношения Mn/Fe.

Проблема влияния матричных эффектов на правильность ЛИЭС крайне остро проявляется при анализе сложных по химическому и минеральному составу образцов. Можно видеть (Рис. 12 (б)), что при переходе от образца к образцу происходят существенные колебания температуры плазмы и электронной плотности в диапазонах $(6-7.5) \times 10^3$ К и $(6-13) \times 10^{16}$ см⁻³, соответственно.

Лабораторная ЛИЭС-система. Путем сравнения результатов ЛИЭС-анализа с использованием настольной и лабораторной систем решалась задача оптимизации оборудования и выявления различий в правильности измерений. В силу существенных различий между портативным лазером (частота повторения импульсов до 4 кГц при энергии до 0.4 мДж/импульс) и лабораторным лазером (частота повторения импульсов до 15 Гц при энергии до 26 мДж/импульс), а также спектрографах (дифракционная решетка с 1800 штрихов/мм в первом и 3600 штрихов/мм во втором случае) в работе были использованы другие эмиссионные линии. Для нескольких времен задержек были зарегистрированы спектры ЖМК (Рис. 13), содержащие линию Mg I 517.26 нм, использованную для определения электронной плотности плазмы и линии Mn I 447.28 и Mn I 447.93 нм для определения температуры плазмы по методу «двух линий».

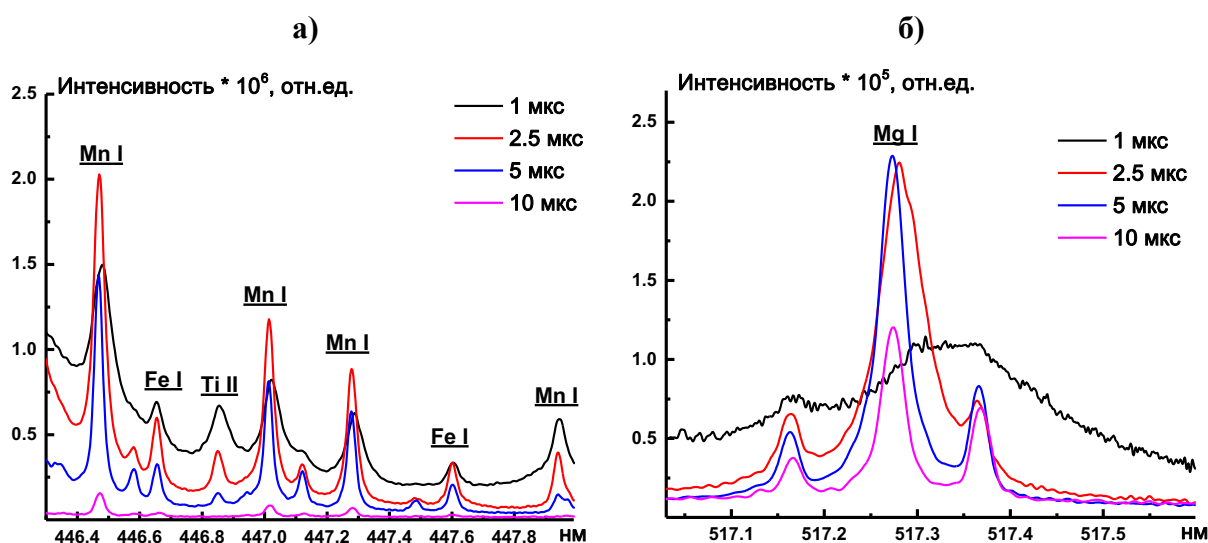


Рис. 13. Эмиссионные спектры лазерно-индуцированной плазмы, полученные при разных задержках для образца ООПЕ 603 в диапазонах, использованных в работе (а) область аналитических линий Mn и Fe, (б) область линии Mg I 517.26 нм использованной для определения электронной плотности.

Существенная разница в энергии верхних уровней (2.155 эВ) линий Mn позволяет более точно определить температуру плазмы [279]. Наиболее подходящим временем регистрации считали 2.5 мкс, поскольку именно в этот момент эволюции плазмы эмиссионные линии, выбранные в качестве аналитических (Mn I 447.28 нм, Mn I 447.93 нм,

Fe I 446.66 нм и Mg I 517.26 нм), соответствуют требованиям обозначенным на предыдущем шаге данной работы (стр. 80).

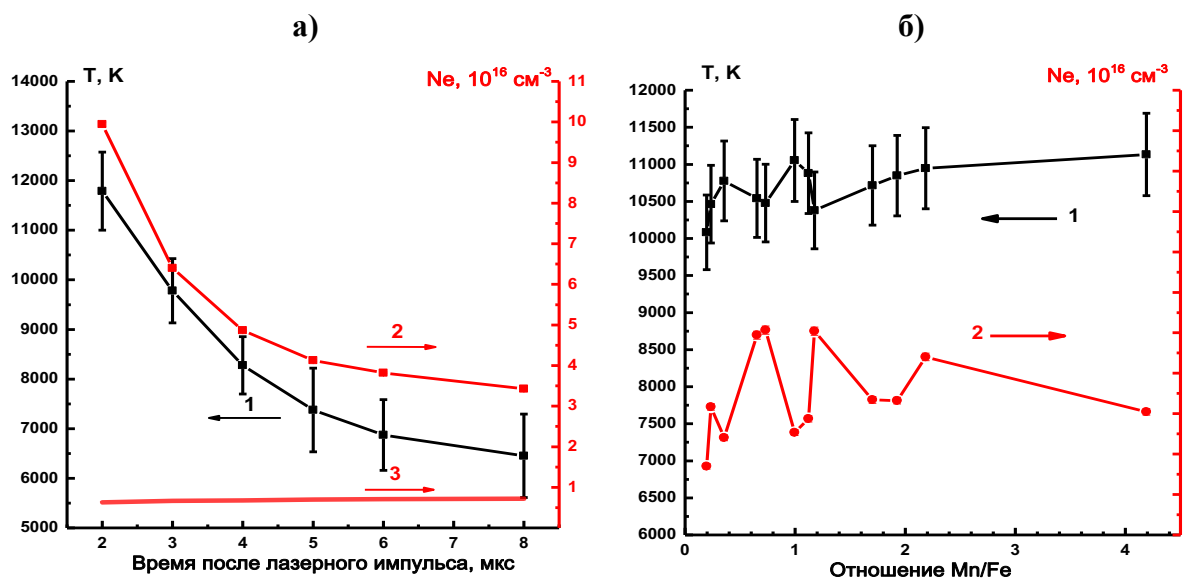


Рис. 14. (а) Эволюция температуры (1), электронной плотности (2) и критических значений по критерию МакУиртера-Хэя (3) во времени для образца ООПЕ 603. (б) Зависимость (1) температуры и (2) электронной плотности от отношения Mn/Fe.

Можно видеть (Рис. 14 (а)), что электронная плотность для выбранного времени регистрации сигнала почти на порядок превосходит критическое значение критерия МакУиртера. Это значит, что плазма может находиться в состоянии локального термодинамического равновесия в момент регистрации спектров, а самопоглощение выбранных линий пренебрежимо мало. Кроме того, найденные значения температуры и электронной плотности в пределах погрешности согласуются с литературными данными по лазерно-индуцированному испарению почв [280,281]. Температура плазмы в данном случае не изменяется от образца к образцу в пределах погрешности ее определения (Рис. 14 (б)).

Сравнение параметров плазмы для двух ЛИЭС-систем. При близких значениях электронной плотности ($\approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) плазма, индуцированная лазером с большей энергией в импульсе, имеет в полтора раза большую температуру при более позднем времени регистрации. Время свечения плазмы индуцированной портативным лазером (Рис. 12 (а)) значительно уступает таковому для лабораторного лазера (Рис. 14 (а)) (длительность импульса лазеров 4 и 6 нс). Это может говорить о том, что более высокая температура связана с разницей в условиях абляции, а не самопоглощением (которое может приводить к завышению). Изменение температуры лазерной плазмы теперь лежит в пределах $(10-11) \times 10^3 \text{ K}$, а электронная плотность изменяется в пределах $(7-10) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, т.е. различия в матрице образцов оказывают несколько меньшее влияние на сигнал.

3.2.2. Сравнение правильности определения отношения Mn/Fe с помощью лабораторной и настольной ЛИЭС-систем

Определение отношения Mn/Fe проводили в стандартных образцах (Таблица 2) и конкрециях из Карского моря с использованием Уравнения (8). Сравнение результатов проводили с использованием «графиков правильности» (Рис. 15). Планки погрешностей точек на графиках получены с помощью Уравнения (27).

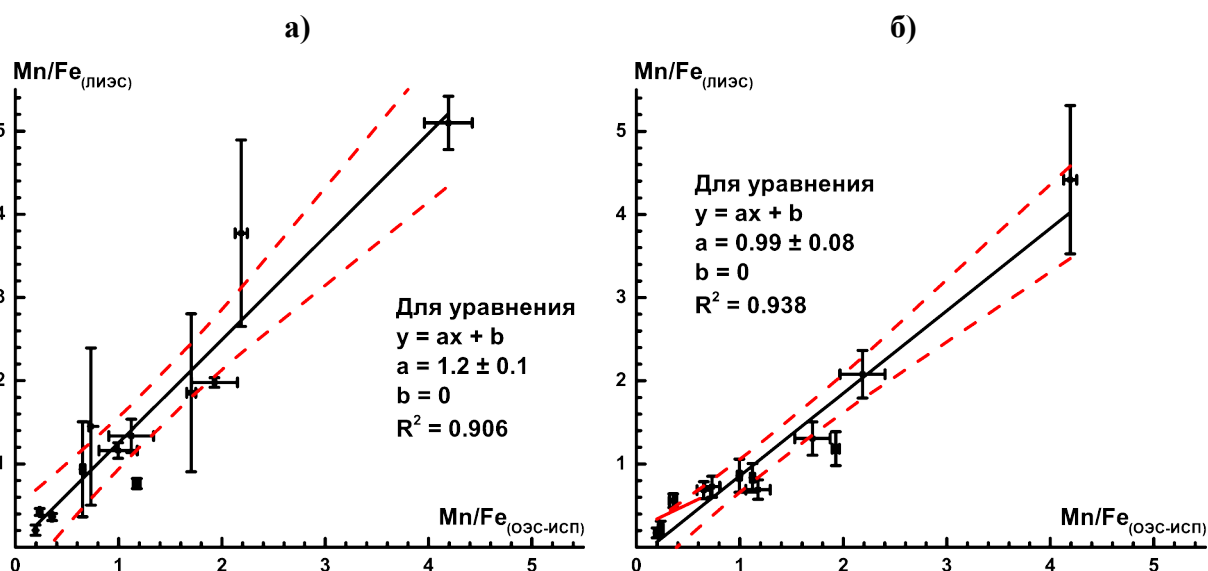


Рис. 15. Сравнение результатов определения отношения Mn/Fe с помощью ЛИЭС-анализа без градуировочного графика с принятыми опорными значениями для (а) лабораторной и (б) настольной ЛИЭС. Штриховыми линиями обозначены границы доверительного интервала ($P = 0.95$).

Можно видеть, что коэффициент детерминации несколько выше (0.938 против 0.906), а коэффициент пропорциональности ближе 1 (0.99 против 1.2) при анализе с помощью настольной системы. Таким образом использование дорогостоящей крупногабаритной лабораторной системы с высоким спектральным разрешением не имеет преимуществ при анализе ЖМК. Улучшение правильности определения отношения Mn/Fe, вероятнее всего, достигается более точным определением температуры лазерной плазмы с использованием «графика Больцмана». В то же время, настольная ЛИЭС-система характеризуется большей экспрессностью анализа за счет использования в ней лазера с высокой частотой повторения импульсов. Сравнение результатов показало, что низкая энергия в каждом импульсе портативного лазера не приводит к снижению правильности анализа.

3.2.3. Погрешность ЛИЭС-анализа без градуировочного графика

Поскольку в литературе не приводится сравнения способов оценки погрешностей ЛИЭС-анализа без градуировочного графика, то предложено сравнить:

1. Ширину доверительных интервалов, получаемую двумя разными способами.
2. Оценить влияние параметров плазмы на правильность анализа.

В качестве набора данных использовали результаты анализа с помощью настольной ЛИЭС-системы.

Оценка полуширины доверительных интервалов. В первом случае использовали Уравнение (27). Во втором случае последовательно рассчитывали максимальные и минимальные значения отношений Mn/Fe путем подстановки в уравнение (8) параметров T, Ne, соответствующих их максимальным и минимальным отклонениям в пределах их доверительных интервалов. За полуширину доверительного интервала принимали значение по методу Корнфельда, т.е. $\frac{(Mn/Fe)_{\text{большее}} - (Mn/Fe)_{\text{меньшее}}}{2}$. Таким образом удалось выявить высокую корреляцию полуширин доверительных интервалов (Рис. 16 (а)), получаемых обоими способами.

Оценка влияния параметров плазмы на правильность анализа. Для образца ООПЕ 601 определили все возможные результаты ЛИЭС-анализа без градуировочного графика, которые можно получить, изменяя значения параметров уравнения (8). Для этого провели расчет, соответствующий полному факторному плану эксперимента (6 факторов, 3 уровня = 729 вариантов). Результаты расчёта представлены на Рис. 16 (б) в виде трехмерной поверхности.

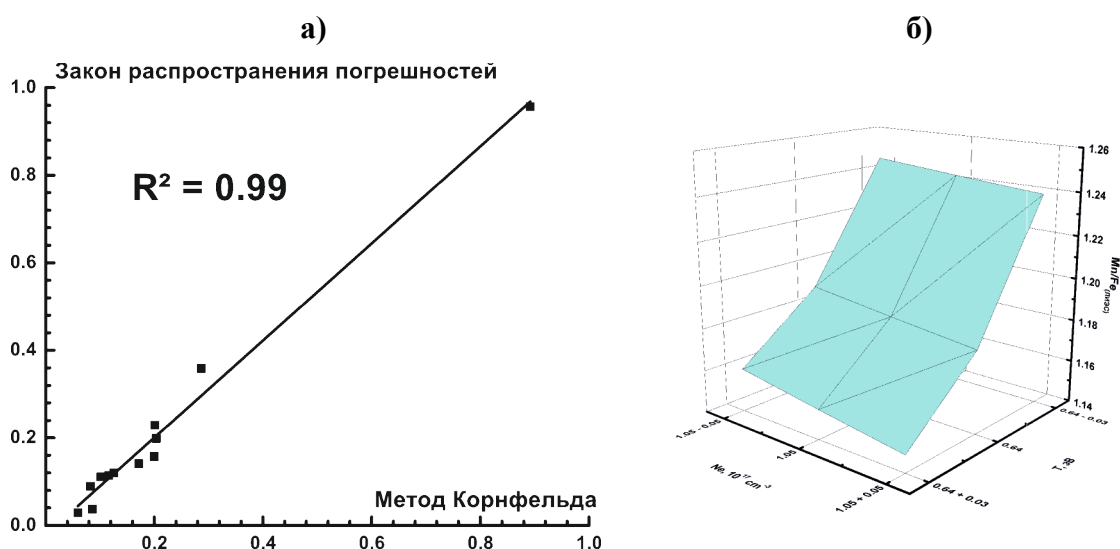


Рис. 16. (а) Сравнение полуширин доверительных интервалов (все образцы), определенных по методу Корнфельда (ось X) и Уравнению (27) (ось Y). (б) Влияние параметров плазмы на результаты ЛИЭС-анализа без градуировочного графика (образец ООПЕ 601).

Можно видеть, что изменение значения электронной плотности от максимального к минимальному значению в пределах доверительного интервала (т.е. на 5%) ведет к изменению результата определения отношения Mn/Fe на 2%. Изменение значения температуры на 5% (т.е. в пределах доверительного интервала) ведет к изменению отношения Mn/Fe на 10%. Это показывает необходимость правильного определения температуры лазерно-индуцированной плазмы, в то время как для определения электронной плотности можно использовать менее точные способы при необходимости.

3.3. Сравнение правильности определения отношения элементов-индикаторов содержания РЗЭ в железомарганцевых конкрециях Карского моря

Заключительной стадией работы по разработке подходов к определению отношения элементов-индикаторов содержания РЗЭ в конкрециях с помощью различных ЛИЭС-систем и вариантов самого метода стал анализ достигнутых результатов. Поскольку наибольший интерес в контексте работы представляют именно ЖМК из Карского моря, то результаты анализа стандартных образцов были исключены из рассмотрения. Сравнение проводили, как и прежде, с использованием диаграммы «ящик с усами» (Рис. 17). Значения отношения Mn/Fe на данном рисунке лежат в диапазоне 0.2–2.2.

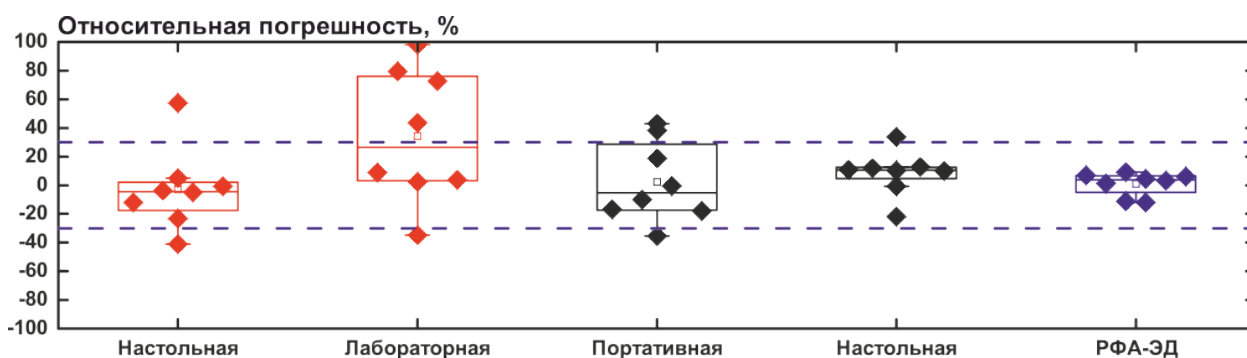


Рис. 17. Диаграмма «ящик с усами» для относительной систематической погрешности определения отношения элементов-индикаторов (Mn, Fe) в ЖМК из Карского моря. Красным цветом обозначены результаты ЛИЭС-анализа без градуировочного графика. Черным цветом – ЛИЭС-анализа методом градуировочного графика. Синим цветом – РФА-ЭД методом градуировочного графика. Пунктирные линии обозначают диапазон относительной систематической погрешности $\pm 30\%$.

Наибольшая средняя относительная систематическая погрешность наблюдается для лабораторной ЛИЭС-системы (34%). Могло сказаться использование метода «двух линий» вместо «графика Больцмана» при определении температуры плазмы. Однако, широкий межквартильный размах может говорить о том, что анализ с помощью лазера с низкой частотой повторения импульсов в меньшем числе точек поверхности мог привести к

снижению представительности. В пользу этого говорит тот факт, что даже при анализе с помощью портативной системы методом градуировочного графика межквартильный размах в 1.5 раза меньше. Отметим, что средняя относительная систематическая погрешность принимает наименьшие значения при анализе с помощью портативной ЛИЭС-системы методом градуировочного графика (2%) и без него (-3%). Оба этих значения сопоставимы с результатом для РФА-ЭД (1%), хотя, безусловно, межквартильный размах для результатов РФА-ЭД меньше. Ещё меньший межквартильный размах достигнут только для результатов анализа методом градуировочного графика с помощью настольной ЛИЭС-системы, однако в данном случае средняя относительная систематическая погрешность анализа выше (8%). Исходя из этого сравнения можно сделать вывод, что ЛИЭС-анализ без градуировочного графика с помощью настольной системы позволяет достичь наилучшей правильности определения отношения Mn/Fe и вполне соответствует полуколичественному анализу. Именно учет изменения параметров плазмы при абляции разных образцов позволяет снизить среднюю относительную систематическую погрешность практически до нуля при небольшой ширине межквартильного размаха. Поэтому результаты ЛИЭС-анализа без градуировочного графика сопоставимы с результатами РФА-ЭД, найденными по градуировочному графику.

Оценка возможности сортировки. Получить представление о требуемом уровне правильности определения отношения основных элементов-индикаторов содержания РЗЭ в железомарганцевых конкрециях можно исходя из Рис. 18.

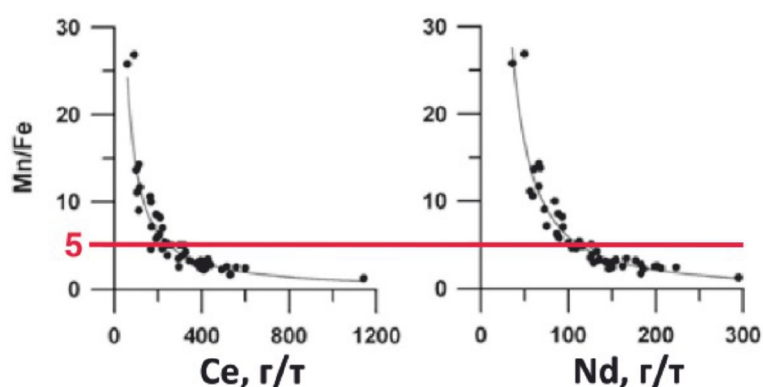


Рис. 18. Корреляция между содержанием некоторых РЗЭ и отношением основных элементов (Mn, Fe) в ЖМК. График представлен в работе [4]. Красным цветом в настоящей работе нанесена граница для сортировки.

Как уже было отмечено, в ходе исследования наилучшей правильности определения отношения Mn/Fe можно достичь при использовании ЛИЭС-анализа без градуировочного графика с помощью настольной системы (Рис. 15 (б)). Можно видеть, что, несмотря на некоторый разброс экспериментальных значений, в случае сортировки все образцы

конкреций из Карского моря и даже стандартные образцы серии ООПЕ были бы отсортированы безошибочно. Единственным недостатком этого варианта ЛИЭС-анализа по сравнению с РФА-ЭД стало наличие высокой относительной систематической погрешности (57%) для образца ЖМК из Карского моря (станция 35 на карте, изображенной на Рис. 1) с наибольшим содержанием Fe (~24 масс.%). Однако даже такое расхождение ($Mn/Fe_{\text{АЭС-исп}} = 0.35 \pm 0.04$ против $Mn/Fe_{\text{ЛИЭС}} = 0.56 \pm 0.08$) не повлияет на результаты сортировки. Поэтому, достигнутая правильность ЛИЭС-анализа, с учетом уникальности элементного и минерального состава ЖМК, вполне достаточна для первичной сортировки минералов, поднятых со дна моря, непосредственно на борту корабля. Возможно, руководствуясь тем фактом, что результаты РФА-ЭД не содержат «выбросов» на Рис. 17, разумно было бы использовать рентгенофлуоресцентный анализ именно для вторичной сортировки. Таким образом, показано, что в ходе проведенного исследования была решена задача разработки подходов к определению отношения элементов-индикаторов содержания РЗЭ в конкрециях с помощью РФА и ЛИЭС-анализа.

Глава 4. Разработка подходов к решению проблемы спектральных наложений при прямом определении Ce, La, Nd, Pr и Sm в рудах методом ЛИЭС²

Постановка задачи. Контроль качества отбираемого сырья или геохимический поиск проводится в режиме реального времени. В том случае если объектом анализа служит руда богатая РЗЭ, то при использовании ЛИЭС можно перейти от элементов-индикаторов к непосредственному определению содержаний РЗЭ. Выполнение этой задачи осложняется спектральными наложениями. Они вызваны высоким содержанием элементов с богатыми эмиссионными спектрами (Fe, Ti, РЗЭ). Для учета спектральных наложений используется многомерная регрессия, однако её применение при анализе руд затруднено отсутствием подходящих стандартных образцов. На сегодняшний день в литературе отсутствуют работы по сравнению правильности определения РЗЭ в рудах, достигаемой при использовании ЛИЭС-систем с различным спектральным разрешением. Отсутствуют работы по применению специально созданного набора образцов, который бы позволил определять РЗЭ в любых взаимных соотношениях с помощью многомерной регрессии. Это обуславливает актуальность задачи разработки подходов к решению проблемы спектральных наложений при прямом определении РЗЭ в рудах методом ЛИЭС.

Решение поставленной задачи проводилось путем расчета плана эксперимента, позволяющего получить близкую к ортогональной матрицу содержаний для построения многомерных моделей, которые позволяют проводить определение любых соотношений РЗЭ в пределах их диапазонов содержаний. Учет спектральных наложений проводили с помощью ПЛС-регрессии. В поисках оптимального подхода к определению РЗЭ в рудах сравнивались одномерная и ПЛС-регрессии. Разработка подходов также включает в себя рассмотрение нескольких ЛИЭС-систем с различным спектральным разрешением в рамках поиска путей оптимизации используемого оборудования, в частности, снижения его стоимости и габаритов. По этой же причине использовали в ЛИЭС-системах крупногабаритный лабораторный и портативный лазеры. Апробацию разработанных способов проводили с использованием коммерчески-доступной портативной системы «Z-300», выполненной в форм-факторе «пистолета».

² При подготовке данной главы диссертации использована публикация, выполненная автором лично или в соавторстве, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

Akhmetzhanov T.F., Popov A.M. Direct determination of lanthanides by LIBS in REE-rich ores: comparison between univariate and DoE based multivariate calibrations with respect to spectral resolution // *J. Anal. At. Spectrom.* 2022. V. 37. P. 2330–2339, [DOI 10.1039/D2JA00188H](https://doi.org/10.1039/D2JA00188H) (Импакт-фактор Web of Science 2021 – 4.351, Q1).

Исследование может представлять существенный интерес при разработке методик контроля процесса добычи полезных ископаемых в режиме реального времени, когда необходимо следить за тем насколько обогащен отбираемый пласт (контроль качества), и для принятия решения о продолжении добычи или об использовании более высокоточных методов анализа в случае аномалий.

4.1. Особенности объектов исследования и градуировочного набора

Выбор независимого тестового набора образцов. Первой проблемой, которую потребовалось решить, стала высокая корреляция редкоземельных элементов (Рис. 19) в стандартных образцах руд OREAS (100a, 101a, 101b, 102a, 460–465).

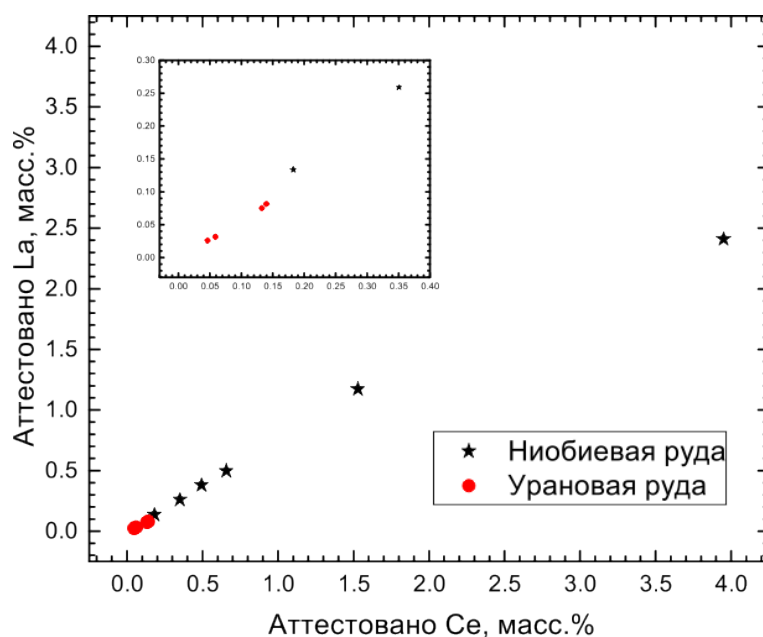


Рис. 19. Корреляция содержаний Се и La в десяти образцах руд. На вставке показан диапазон низких содержаний обоих элементов.

Эти образцы нельзя использовать при построении ПЛС модели, поскольку она не будет иметь информации о других возможных соотношениях РЗЭ. При тестировании любое отклонение от отношения содержаний в таком наборе приводило бы к существенной систематической погрешности. Таким образом, стандартные образцы руд OREAS были выбраны и использованы в качестве независимого тестового набора для оценки правильности определения РЗЭ в рудах.

План эксперимента. В работе Бреретона [255] рассмотрен размах (h) (англ. leverage) и, соответственно, его поверхность (Рис. 20) как один из ключевых параметров, позволяющих оценивать «качество» плана эксперимента (X), в соответствии с уравнением:

$$h = \text{diag}(X(X^T X)^{-1} X^T), \quad (33)$$

В идеале это значение должно быть относительно небольшим для всех образцов (например, значение 0.5 считается относительно высоким [282]). В случае если h равно нулю, то прогнозируемое значение будет задано самой моделью. Если h больше или равно единице, то модель не несет информации о прогнозируемом значении.

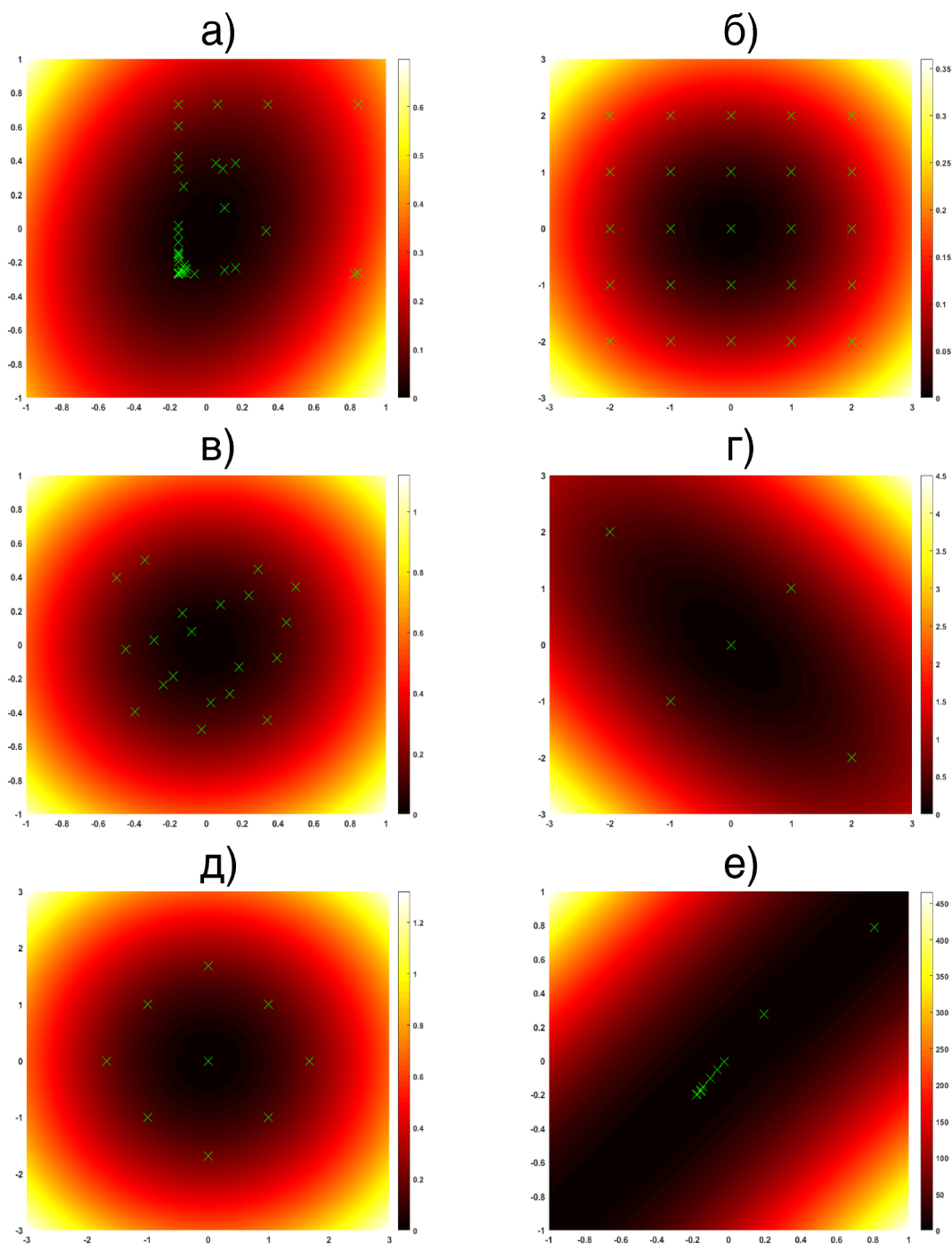


Рис. 20. Поверхности размаха (по осям отложены содержания, нормированные на единицу. На шкале отложены значения h) двумерного среза плана эксперимента использованного в (а) [247], (б) [256], (в) настоящей работе, (г) «некачественный» план [255], (д) «качественный» план [255], (е) для стандартных образцов руд OREAS (460–465, 100а, 101а, 101б, 102а).

Можно видеть (Рис. 20) схожесть между формой поверхности размаха двумерного среза «качественного» плана эксперимента предложенного в работе [255] (Рис. 20 (д)), использованного в работе [256] (Рис. 20 (б)), в настоящей работе (Рис. 20 (в)), использованного в работе Кирсанова с соавт. [257] (Рис. 20 (а)). Их объединяет то, что значение $h < 0.3$ во всём диапазоне определяемых содержаний. У «некачественных» планов (Рис. 20 (г), (е)) значение $h > 0.5$, например, когда содержание одного элемента значительно превосходит содержание другого.

Другой мерой «качества» плана эксперимента служит коэффициент попарной корреляции содержаний элементов в градуировочном наборе. Так в [255] этот коэффициент равен 0 для любых пар элементов. В случае «плохого» плана он равен 0.6. Авторам [257] при использовании сорока образцов для шести элементов удалось добиться максимального значения ≈ 0.2 . В настоящей работе использованием двадцати образцов для пяти элементов удалось достичь максимального значения < 0.03 . Таким образом показано, что предложенный подход к планированию эксперимента позволяет получить матрицу содержаний РЗЭ для 20 образцов и 5 элементов с низким попарным коэффициентом корреляции. Градуировочный набор образцов на её основе пригоден и был использован для построения всех многомерных регрессионных моделей в дальнейшей работе.

4.2. Выбор аналитических линий

Определение РЗЭ методом ЛИЭС в рудах подразумевает работу с образцами, матрицу которых составляют элементы с чрезвычайно богатыми эмиссионными спектрами (Рис. 21 (а) линии Се II на фоне линий остальных элементов в модельном спектре). Главным инструментом служило термодинамическое моделирование. Методика выбора аналитических линий заключалась в следующем:

1. Моделирование спектров образцов с наибольшим и наименьшим содержанием определяемого элемента. Параметры лазерной плазмы указывали для относительно раннего времени регистрации сигнала ($T = 9900$ К, $N_e = 1.5 \times 10^{17}$ см⁻³). Так как РЗЭ имеют низкие потенциалы ионизации близкие к щелочным металлам (5.4 эВ для Li и 5.6 эВ для La), наиболее подходящими частицами считали ионы.

2. Выбирали линии РЗЭ, максимально изолированные от более интенсивных линий Fe и Ti как в градуировочном наборе, так и при переходе от градуировочного набора к тестовому.

3. Из получившегося списка для аналитического применения выбирали наиболее интенсивные и не подверженные значимому самопоглощению линии (коэффициент пропускания в модели больше 0.9).

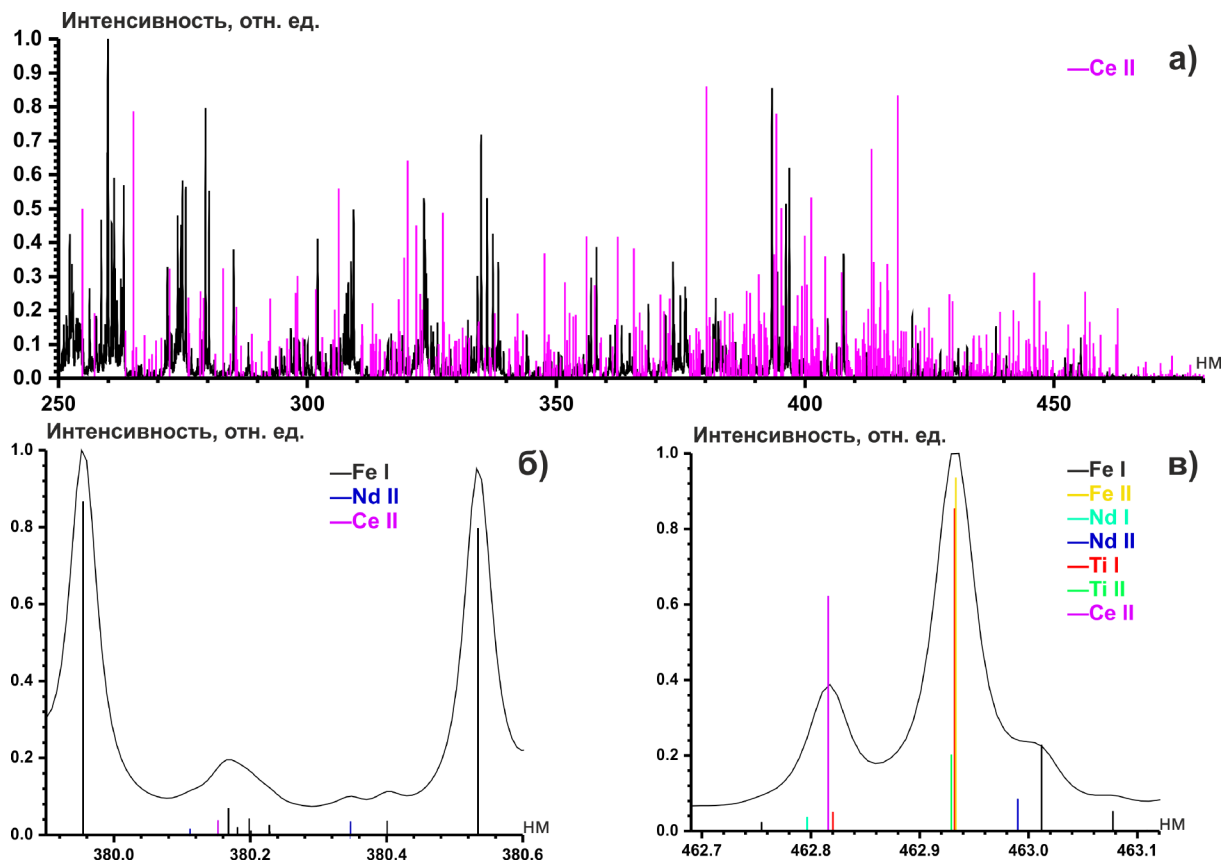


Рис. 21. Линии иона Се на фоне линий других элементов в модельном спектре образца OREAS 465 в диапазоне (а) 250-500 нм, (б) вблизи 380.2 нм и (в) вблизи 462.8 нм.

Как пример, с помощью термодинамического моделирования в случае Се было установлено (Рис. 21 (б)), что одна из его наиболее интенсивных линий в этих условиях может быть использована только для определения в диапазоне содержаний > 1 масс.%, в то время как в области < 1 масс.%, она начинает уступать в интенсивности линиям Fe I (380.17 нм, 380.18 нм, 380.20 нм, 380.23 нм), которые образуют общий контур в спектре, мало зависящий от интенсивности линии Се. Изучение модельных спектров показало, что найти подходящую изолированную линию Се невозможно, и был выбран компромиссный вариант Се II 462.816 нм (Рис. 21 (в)), которая в большей степени разрешается с контуром линий Ti и Fe с общим пиком 462.93 нм.

Для того, чтобы удостовериться в надежности предложенного подхода, модельные спектры сравнивали с экспериментальными для двух установок. Результаты сравнения представлены на Рис. 22.

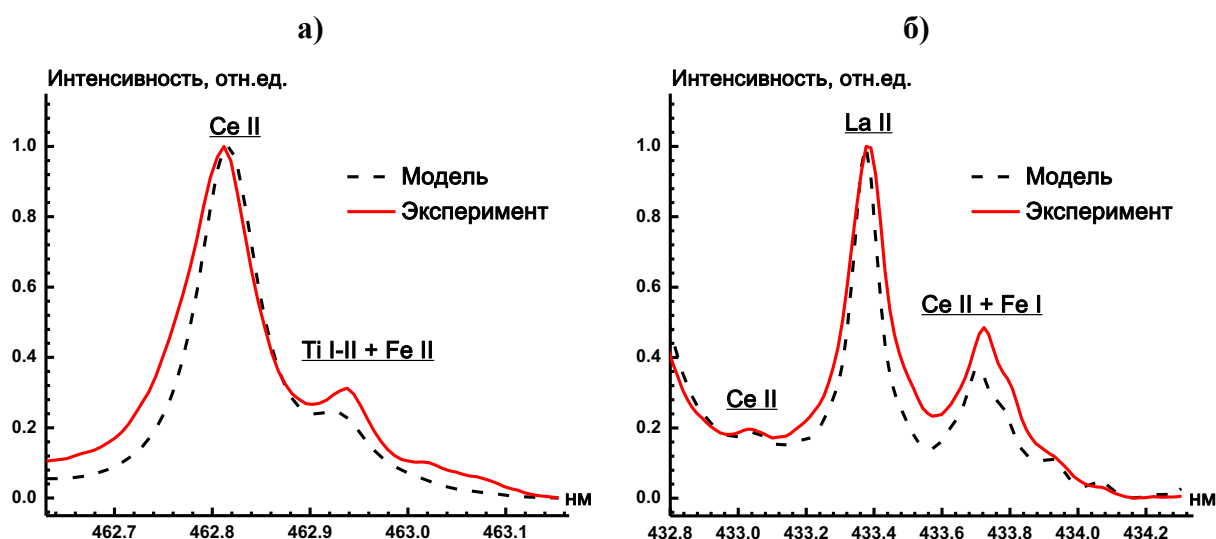


Рис. 22. Сравнение экспериментальных и модельных спектров образца градуировочного набора №18 в диапазонах (а) 462.8 нм и (б) 433.3 нм.

В модели использовались следующие параметры плазмы и ЛИЭС-систем:

1. Для Рис. 22 (а) параметры модели $T = 9900$ К, $N_e = 1.5 \times 10^{17}$ см⁻³. Лабораторный лазер, спектрограф MS-5204i с дифракционной решеткой 2400 штрихов/мм.
2. Для Рис. 22 (б) параметры модели $T = 7000$ К, $N_e = 10^{17}$ см⁻³. Портативный лазер, спектрограф HR320 с дифракционной решеткой 1800 штрихов/мм.

Заметно, что ширины линий в модели не соответствуют экспериментальным. Это происходит из-за того, что экспериментальный спектр регистрировался для построения градуировочного графика, поэтому использовалось накопление сигнала, в три раза превышающее задержку регистрации. Поэтому, за время, в течение которого сигнал накапливался на детекторе, параметры плазмы успевали значительно измениться, что не учитывается в модели. Кроме того, для этих линий неизвестны параметры штарковского уширения. Однако, в данном случае важнее близость расчетного отношения аналит/помеха к экспериментальному, которое было определено правильно для обеих ЛИЭС-систем. Таким образом показана возможность выбора аналитических линий РЗЭ и идентификации возможных спектральных наложений в рудах с помощью термодинамического моделирования эмиссионных спектров (Таблица 10). Указанный алгоритм использовался во всех случаях в дальнейшей работе.

Таблица 10. Аналитические линии [266] и возможные спектральные наложения [265]. ЛИЭС-система: 1 – настольная, 2 – лабораторная.

ЛИЭС-система	Аналитическая линия, нм	Возможные наложения, идентифицированные в модельных спектрах, нм
1 и 2	Ce II 462.81	Ti I 462.82, 462.93, Ti II 462.93, Fe I 462.93
1 и 2	La II 433.38	Ce II 433.18, 433.27, 433.62
1	Nd I 494.48	Ce II 494.46, La I 494.58, La II 494.65, Fe I 494.64, 495.73
2	Nd II 406.11	Ti I 406.03, Fe I 406.36, Ce II 406.22
2	Pr I 495.14	La I 494.98, 495.21, Ce I 495.19, Fe I 495.73, 495.76
2	Sm II 359.26	Fe I 359.27, 359.46, Nd II 359.26, Ti II 359.31

4.3. Оптимизация параметров эксперимента

В работе рассмотрена зависимость интенсивности линии La II 433.38 нм в образце №15 из градуировочного набора от энергии в импульсе лабораторного лазера (Рис. 23).

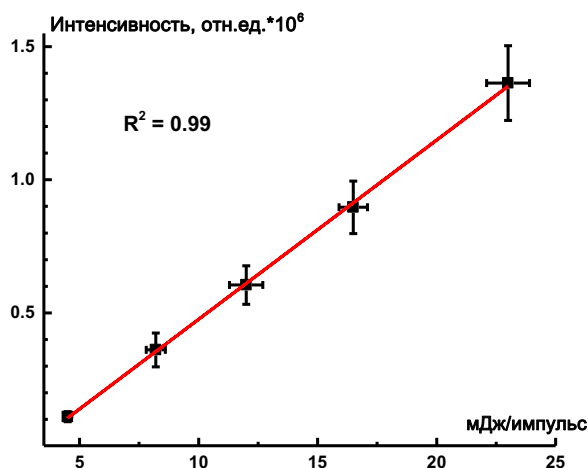


Рис. 23. Зависимость пиковой интенсивности линии La II 433.38 нм от энергии импульса лазера Nd: АИГ. Красной линией отмечен линейный тренд.

Энергию в импульсе, которую варьировали комбинацией нейтральных фильтров, измеряли с помощью пьезоэлектрического измерителя мощности. Параллельно с этим регистрировали спектры, где определяли интенсивность линии La II 433.38 нм. Исходя из результатов, приведённых на этом графике, была выбрана максимально возможная энергия.

Следующим шагом стал выбор оптимального времени регистрации спектров. Несколько снизить количество спектральных наложений возможно путём выбора более позднего времени регистрации (*временная селекция*). Однако в таком случае отношение сигнал/шум тоже будет снижаться для линий ионов, которые были выбраны в качестве аналитических. На Рис. 24 показано как меняется эмиссионный спектр лазерно-индуцированной плазмы во времени.

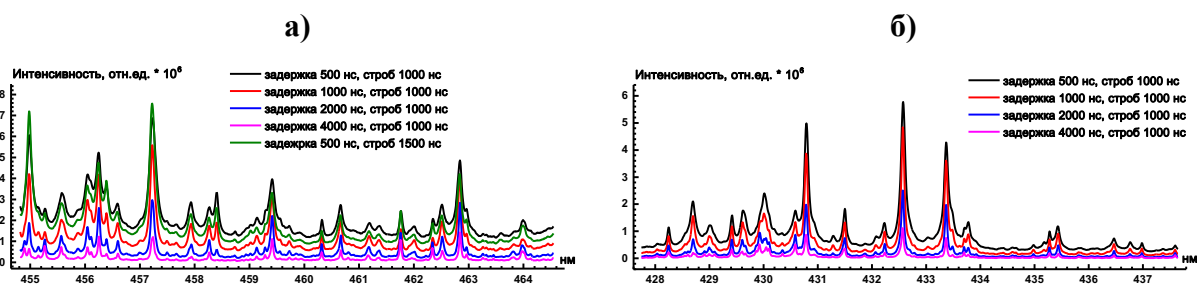


Рис. 24. Эмиссионные спектры, полученные при различных временных параметрах эксперимента, указанных в легенде. (а) образец №15 с максимальным содержанием Се (4 масс.%), (б) образец №5 с максимальным содержанием La (2.7 масс.%).

Для ранней задержки (500 нс) видна высокая интенсивность большинства линий и фона. Линия Се II 462.81 нм перекрывается с линиями других элементов (Рис. 24 (а)). Увеличением задержки регистрации сигнала можно добиться снижения ширины эмиссионных линий до той степени, когда соседние контуры начинают разрешаться (задержка 4000 нс, строб 1000 нс). Однако при времени задержки 2000 нс интенсивность аналитической линии значительно снижается, что негативно сказывается на отношении сигнал/шум для образцов с низкими содержаниями. Поэтому оптимальным было выбрано время задержки 500 нс, а регистрация проводилась в течение 1500 нс. В случае крайне интенсивной линии La II 433.38 нм (Рис. 24 (б)) возникает другая особенность регистрации спектров плазмы, а именно ограниченность линейного диапазона детектора. Пиксели, использованной в работе, ПЗС-матрицы могут накопить ограниченное количество заряда, прежде чем заполнятся, и детектор перестанет регистрировать изменение сигнала. Поэтому было выбрано время задержки 1000 нс и строб 1000 нс.

В работе также учитывались математические характеристики аналитического сигнала такие как отношение сигнал/фон, сигнал/шум, пиковая интенсивность аналитической линии и её относительное стандартное отклонение ($n = 50$). Строили графики соответствующих зависимостей для лучшего понимания Рис. 25. Отметим, что на этом рисунке фоном считали интенсивность в спектре, (а) на широком крыле линии Fe I 432.58 нм, (в) на широком крыле пика образованного линиями Ti с центром в 462.93 нм; фоном и шумом считали среднее значение и стандартное отклонение фонового сигнала соответственно в (а) 15 точках, (б) 8-и точках (чтобы минимизировать кривизну крыльев линий). Видно, что представленные на графике параметры регистрации линий La и Се соответствуют относительно ранним временам эволюции плазмы, когда сигналы ионов максимальны.

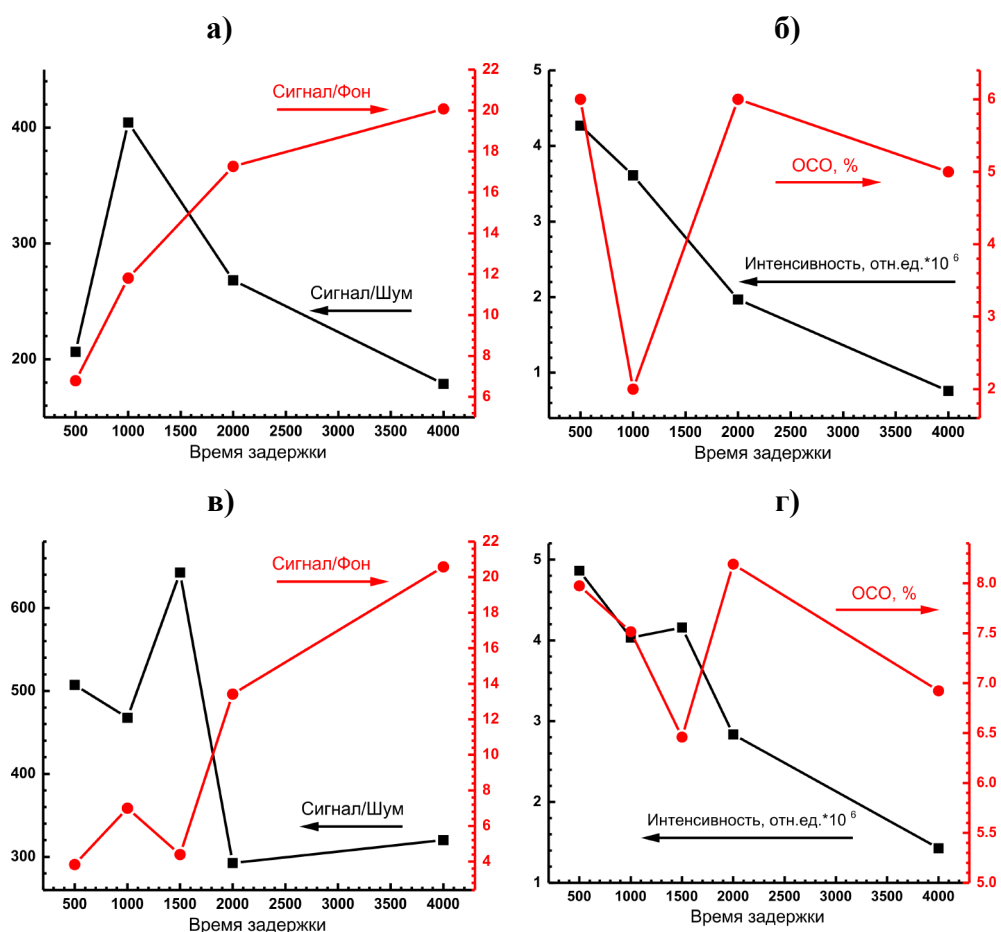


Рис. 25. Изменение аналитических характеристик линии (а, б) La II 433.38 нм и (в, г) Ce II 462.81 нм. Важно отметить, что точка 1500 нс (в, г) нанесена для репрезентативности выбранного параметра и означает задержку 500 нс и накопление 1500 нс. В остальных случаях на всех графиках строб составлял 1000 нс, а задержка регистрации сигнала соответствует положению на шкале.

Были выбраны временные параметры регистрации спектров, при которых удавалось увеличить отношение сигнал/фон, но при этом не допустить существенного снижения отношения сигнал/шум, которое было бы характерно для более поздней стадии эволюции плазмы (4000 нс). Этот подход применялся для всех аналитических линий, исходя из него выбирались оптимальные параметры регистрации сигнала (Таблица 11).

Таблица 11. Оптимальные экспериментальные параметры регистрации спектров. ЛИЭС-система: 1 – настольная, 2 – лабораторная.

Система	Аналитическая линия, нм	Напряжение, В	Задержка, нс	Строб, нс
1	Ce II 462.81	800	150	150
2	Ce II 462.81	675	500	1500
1	La II 433.38	600	50	1000
2	La II 433.38	600	1000	1000
1	Nd I 494.48	850	600	1000
2	Nd II 406.11	650	1000	1000
2	Pr I 495.14	850	7500	5000
2	Sm II 359.26	700	2000	2000

Разница в значениях задержки регистрации сигнала для двух установок вызвана малым временем свечения плазмы, индуцированной портативным лазером, в виду малой энергии в импульсе (0.4 мДж).

4.4. Построение и сравнение регрессионных моделей

4.4.1. Настольная ЛИЭС-система

Выбор переменных для построения моделей ПЛС. Для того, чтобы избежать ложных корреляций в ПЛС моделях использовали подход, называемый «выбор переменных». Он основан на исключении каналов детектора, интенсивности в которых заведомо никак не связаны с интенсивностью аналитической линии, путем сужения спектрального интервала. Таким образом модели ПЛС учитывали перекрывания только тех линий, которые образуют единый контур с аналитической. Во всех интервалах число использованных в работе каналов детектора превосходило 20. Эмиссионные спектры представлены на Рис. 26.

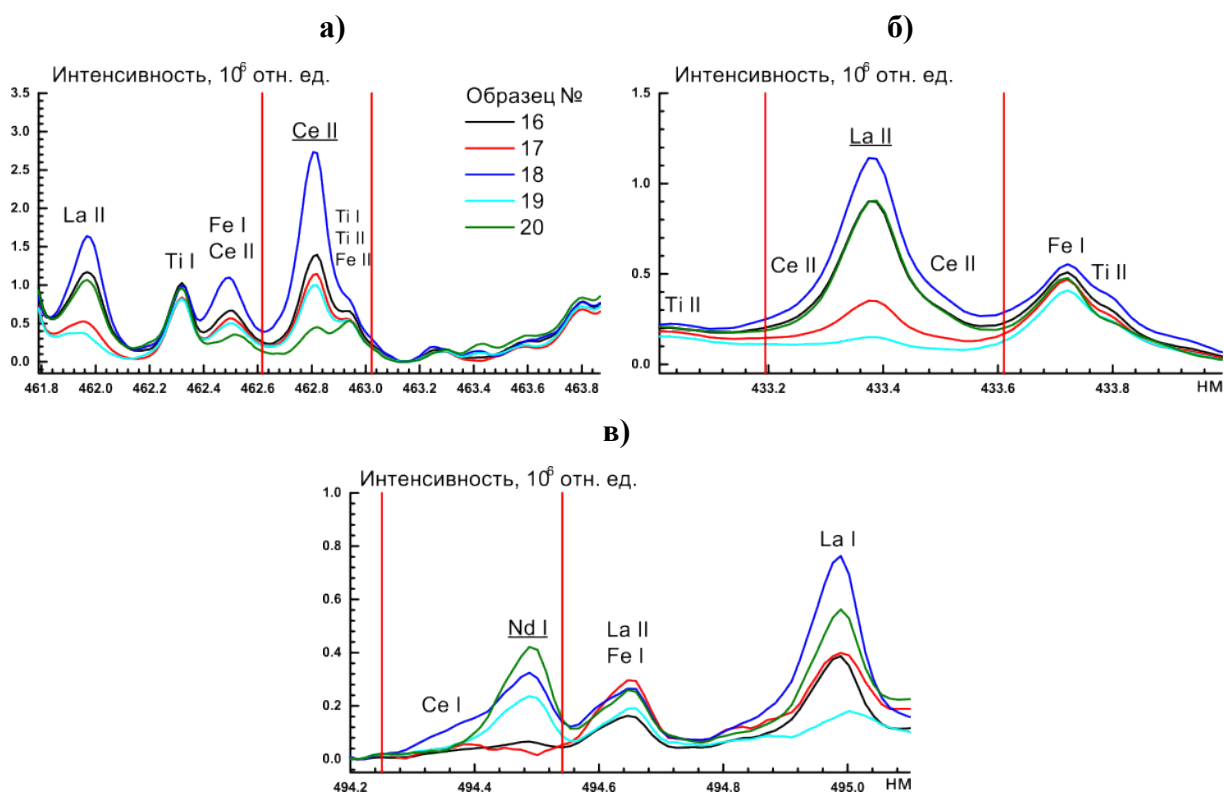


Рис. 26. (а-в) Эмиссионные спектры образцов градуировочного набора. Номера образцов указаны в легенде. Пики аналитических линий подписаны с подчеркиванием. Красные линии обозначают границы выбранных длин волн для многомерной регрессии.

Несложно видеть (Рис. 26 (а)), что аналитическая линия Ce II 462.81 нм имеет помехи в длинноволновой области спектра со стороны крыла контура, образованного сигналами Ti и Fe. Выбор переменных включает в себя саму линию Ce II 462.81 нм и ближайшие к ней

мешающие линии, вклад которых нельзя полностью исключить таким способом. Видно, что аналитические линии La II 433.38 нм (Рис. 26 (б)) и Nd I 494.48 нм (Рис. 26 (в)) также имеют спектральные помехи (Таблица 10), и чтобы минимизировать ложные корреляции были выбраны узкие диапазоны длин волн. Найти достаточно интенсивную линию иона Nd при использовании настольной ЛИЭС-системы не удалось по следующим причинам:

1. Портативный лазер индуцирует относительно холодную плазму, что негативно сказывается на интенсивности линий ионов.
2. Среднее содержание Nd в градуировочном наборе образцов в 3 раза ниже, чем среднее содержание Се.
3. Присутствие в спектрах большого числа линий элементов основы, которые в десятки и сотни раз интенсивнее линий иона Nd.

Построение регрессионных моделей. Одномерные и многомерные модели строили в соответствии с методикой, описанной в части 2.9. При построении ПЛС моделей для Се и Nd число ЛС соответствовало описанным в указанной части критериям. Однако при построении модели ПЛС для определения La возникла неоднозначная ситуация. График изменения СКО градуировки и перекрестной проверки от числа ЛС представлен на Рис. 27.

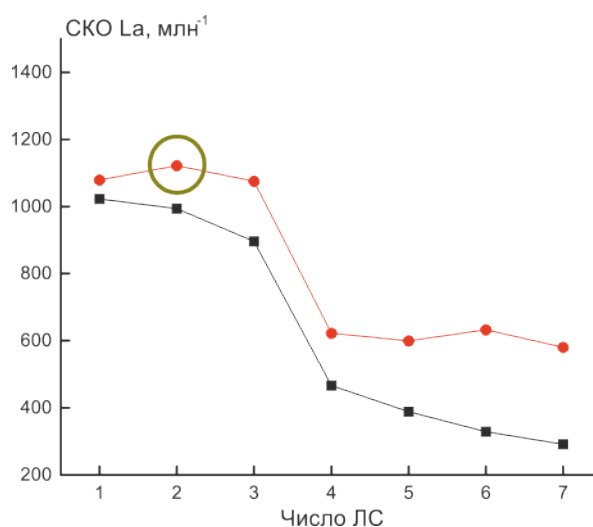


Рис. 27. Зависимость СКО градуировки (черные квадраты) и перекрестной проверки (красные точки) от числа ЛС. Зеленый круг помечает число ЛС, использованное для построения ПЛС модели.

Видно, что наиболее резкое падение СКО приходится на модель, использующую 4 ЛС. Однако исходя из термодинамического моделирования, нет сведений о том, что в выбранном узком диапазоне длин волн присутствуют интенсивные сигналы 4 элементов. Таким образом, при выборе числа ЛС исходили не из представленного графика (Рис. 27), а из числа элементов, чьи сигналы наиболее интенсивны в этом диапазоне длин волн (Таблица 10). Снижение числа ЛС в данном случае необходимо для того, чтобы избежать

переобучения модели на градуировочном наборе. Вероятнее всего дополнительные ЛС описывают флуктуации в профиле используемого контура.

Выбранное число ЛС и СКО градуировки для одномерной и многомерной регрессии приведены в Таблице 12. Чтобы учесть разницу в диапазонах содержаний для разных РЗЭ, использовали дополнительно СКО градуировки, нормированное на среднее значение содержания в градуировочном наборе для соответствующего элемента. Можно видеть, что благодаря выбору переменных удалось построить относительно простые (2-3 ЛС) многомерные модели, которые позволяют учесть наиболее существенные спектральные наложения.

Таблица 12. Число латентных структур и СКО градуировки для одномерной и многомерной регрессии.

Элемент	Одномерная регрессия		ПЛС-регрессия		
	СКО _г , г/г	СКО _{г/С̄} , %	ЛС	СКО _г , г/г	СКО _{г/С̄} , %
Ce	2030	10	3	1567	8
La	1038	8	2	994	7
Nd	1234	18	2	982	15

Значение СКО градуировки в ~2 раза ниже для Се из-за его высокого содержания (до 4 масс.%), а для La из-за более низкого значения Z(T) (статистической суммы), что в обоих случаях приводит к высокой интенсивности эмиссионных линий. Отметим, что при использовании ПЛС-регрессии нельзя учесть ни матричные эффекты, ни перекрывание сигнала аналита с более интенсивными линиями элементов основы образца (Fe, Ti, и т. д.). По этой причине с использованием настольной ЛИЭС-системы не удалось зарегистрировать линии Pr и Sm. Однако это можно сделать с использованием спектрометра с более высоким разрешением.

4.4.2. Лабораторная ЛИЭС-система

Выбор переменных для построения моделей ПЛС. Эмиссионные спектры образцов градуировочного набора и диапазоны длин волн, выбранные для построения моделей ПЛС представлены на Рис. 28. С помощью выбора переменных из многомерной регрессии были исключены все сигналы, кроме контуров аналитических линий (под которым также находятся мешающие линии). На Рис. 28 (а) видно, что аналитическая линия Се II 462.81 нм перекрывается с крыльями линий Ti и Fe. Их влияние на ПЛС модель было минимизировано с сохранением максимальной информации о контуре линии Се.

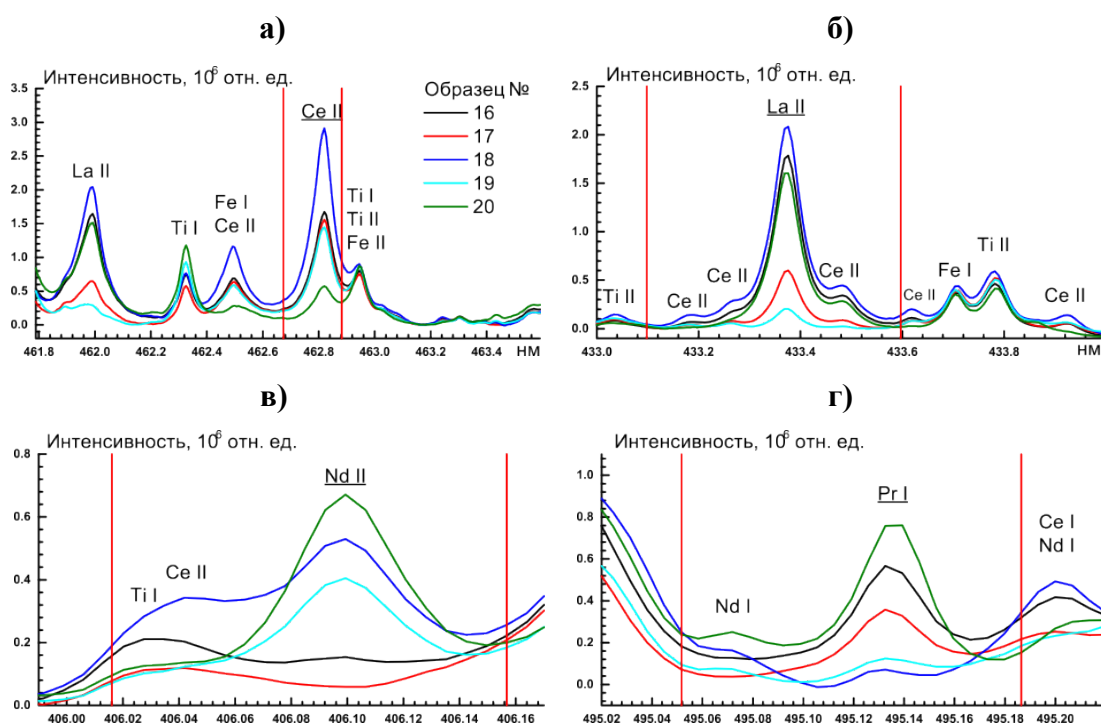


Рис. 28. (а-г) Эмиссионные спектры образцов градуировочного набора. Номера образцов указаны в легенде. Пики аналитических линий подписаны с подчеркиванием.

Путем выбора переменных было исключено влияние линий Fe и Ti в диапазоне аналитической линии La II 433.38 нм (Рис. 28 (б)). Сигналы ионов Ce, которые перекрываются с аналитической линией La II 433.38 нм, не были исключены из многомерной регрессии, поскольку содержание Ce варьируется в соответствии с планом эксперимента. Увеличение разрешающей способности спектрометра (с 0.06 до 0.03 нм в диапазоне 360–500 нм) позволило зарегистрировать малоинтенсивные линии Pr I, Sm II и Nd II. Аналитическая линия Nd II 406.11 нм находится на крыле несоизмеримо более интенсивной линии железа и перекрывается с менее интенсивными линиями Ce и Ti в коротковолновой области спектра. Для минимизации ложной корреляции с Ti и Fe был выбран узкий спектральный диапазон как показано на Рис. 28 (в). Зарегистрировать линию Pr II не удалось даже с помощью лабораторной ЛИЭС-системы. Наиболее интенсивные линии Pr II 405.65 и 410.07 нм в выбранных условиях ($T = 9300 \text{ K}$, $Ne = 9 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$) по итогам моделирования не были пригодны для определения Pr. Поэтому была использована линия Pr I 495.14 нм, минимизация влияния сигнала Fe на которую была достигнута выбором узкого спектрального диапазона как показано на Рис. 28 (г).

В диапазоне аналитической линии Sm II 359.26 нм было обнаружено, что число спектральных наложений увеличивается при переходе от образцов градуировочного набора к тестовому (Рис. 29).

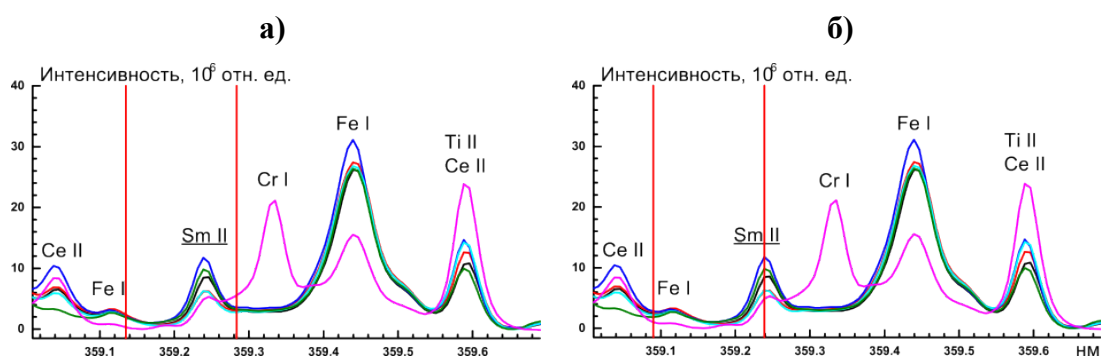


Рис. 29. (а, б) Эмиссионные спектры образцов градуировочного набора. Розовым цветом отмечен спектр образца OREAS 465 из тестового набора. Пики аналитических линий подписаны с подчеркиванием. Красные линии обозначают границы выбранных длин волн для многомерной регрессии.

Это связано с появлением интенсивной линии Cr I 359.34 нм в спектрах образцов OREAS 460–465 (содержание Cr до 600 мг/кг). В поиске наилучшего способа её учёта сравнили два набора переменных — полный контур (Рис. 29 (а)) линии Sm II и половину (Рис. 29 (б)), лежащую в коротковолновой области спектра. Эта операция оправдана с точки зрения того, что контур линии Sm симметричен, поэтому потери информации о зависимости интенсивности от содержания не произойдет. При этом аналитическая линия Sm более интенсивна чем мешающие в узком спектральном диапазоне, то есть при построении ПЛС модели будет сохранена корреляция интенсивности и содержания.

Построение регрессионных моделей. Одномерные и многомерные модели строили в соответствии с методикой, описанной в части 2.9. При построении ПЛС моделей для всех элементов число ЛС соответствовало описанным в указанной части критериям. Для построения ПЛС модели при определении Nd число ЛС считали равным 3 (Рис. 30), поскольку использование 2 не позволяло учесть вклад линии Ti I 406.03 нм.

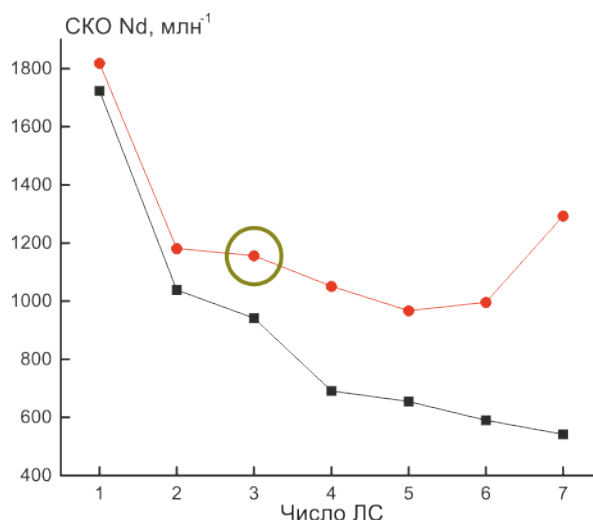


Рис. 30. Зависимость СКО градуировки (черные квадраты) и перекрестной проверки (красные точки) от числа ЛС. Зеленый круг помечает число ЛС, использованное для построения ПЛС модели.

Малое снижение значения СКО перекрестной проверки в данном случае, вероятно, связано с тем, что T_i не учитывается планом эксперимента, а его малоинтенсивная линия оказывает наибольшее влияние на форму контура в диапазоне низких содержаний, в то время как на изменение СКО в первую очередь влияют значения высоких содержаний. При построении ПЛС модели для определения S_m разница в выборе переменных не сказалась на выборе числа ЛС. В обоих случаях СКО перекрестной проверки находилось в локальном минимуме для числа ЛС равного 2. Поэтому при тестировании использовали модель, построенную на основе интенсивности половины контура аналитической линии S_m II 359.26 нм, чтобы избежать возникновения систематической погрешности. Зарегистрировать другую линию S_m в спектрах градуировочного и тестового набора не удалось, а число линий этого элемента в базе данных NIST относительно мало.

Выбранное число ЛС и СКО градуировки для одномерной и многомерной регрессии приведены в Таблице 13. Линейные градуировочные зависимости сравнивали по величине СКО градуировки.

Таблица 13. Число латентных структур и СКО градуировки для одномерной и многомерной регрессии.

Аналит	Одномерная регрессия		ПЛС-регрессия		
	СКО _г , г/г	СКО _{г/с} , %	ЛС	СКО _г , г/г	СКО _{г/с} , %
Ce	1542	8	2	888	4
La	1466	11	2	1171	9
Nd	1010	15	3	942	14
Pr	348	17	2	346	17
Sm	336	17	2	256	13

Несложно видеть, что использование ПЛС-регрессии для определения Ce, La и Sm позволяет снизить СКО градуировки. Таким образом, относительно простые модели ПЛС (2–3 латентные структуры) позволяют учесть основные спектральные наложения при построении градуировочной зависимости. В диапазоне аналитической линии Pr I 495.14 нм вклад помех оказался незначительным, что позволило описать общий контур с помощью 2 ЛС. Можно заметить, что значение $СКО_{г/с}$ увеличивается в ряду Ce, La, Nd, Pr, Sm. Это объясняется снижением среднего содержания этих элементов в используемых образцах. При использовании ПЛС-регрессии в этом ряду $СКО_{г/с}$ увеличивается в 3-4 раза, в то время как среднее содержание снижается в 10 раз.

4.4.3. Лабораторная ЛИЭС-система с низким спектральным разрешением

Для имитации портативной ЛИЭС-системы был проведен эксперимент, в котором разрешение спектрометра было снижено с 0.03 нм до 0.26 нм. Были зарегистрированы

эмиссионные спектры в диапазоне длин волн 340–650 нм. Большое число интенсивных линий Fe I и Ti I сделали спектры градуировочных и тестовых образцов несопоставимыми по форме контуров и интенсивности. Удалось зарегистрировать только интенсивную линию La II 433.38 нм (Рис. 31). Можно видеть, что в случае спектрометра с низким разрешением она перекрывается с линиями элементов основы. Отделить их сигналы с помощью выбора переменных не удалось из-за того, что их общему контуру соответствует 5–7 каналов детектора. В спектре низкого разрешения не видны линии Ce II, которые были видны на Рис. 28 (б).

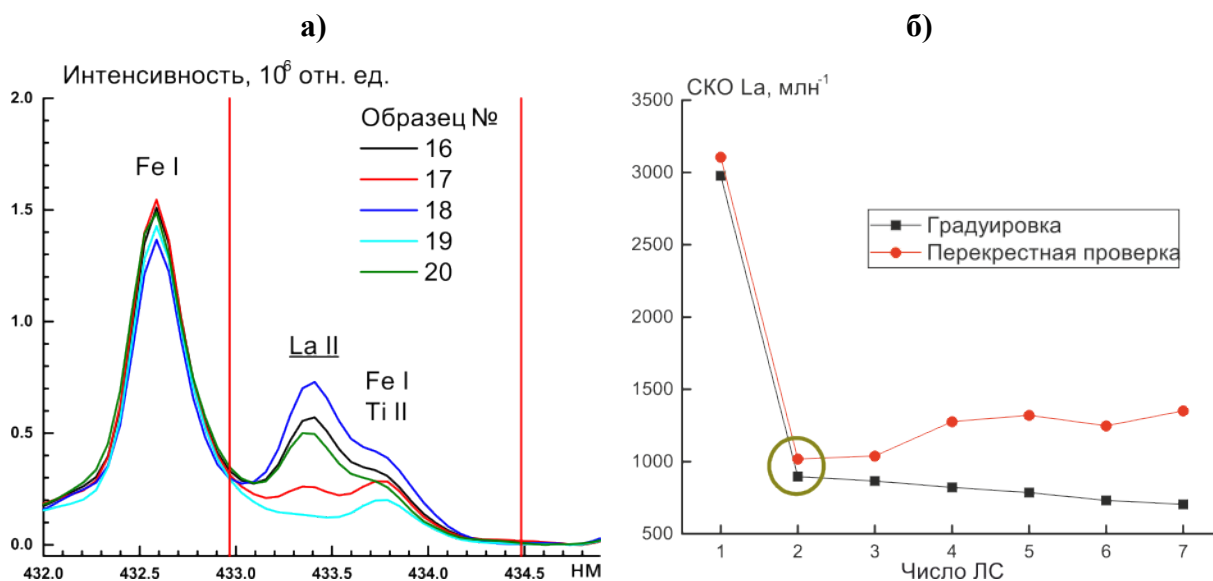


Рис. 31. (а) Эмиссионные спектры образцов градуировочного набора. (б) Зависимость СКО градуировки и перекрестной проверки от числа ЛС.

В соответствии с критериями, изложенными в части 2.9 было использовано 2 ЛС для построения ПЛС модели (Рис. 31 (б)). Сигналы мешающих линий не разделились при построении ПЛС модели из-за того, что их содержания слабо варьируются в градуировочных образцах. При этом СКО градуировки оказалось несколько ниже для ПЛС модели (846 против 1053 г/т) по сравнению с одномерной градуировочной зависимостью.

4.5. Сравнение правильности определения Ce, La, Nd, Pr и Sm в рудах

О прогностической способности регрессионных моделей можно судить только исходя из результатов их применения для определения РЗЭ в независимом тестовом наборе образцов. Для этого использовали стандартные образцы руд OREAS, отобранные, как указано в паспорте набора, с месторождения в Австралии. Сравнение степени близости результатов анализа к принятым опорным значениям проводили с помощью диаграммы «ящик с усами» (Рис. 32).

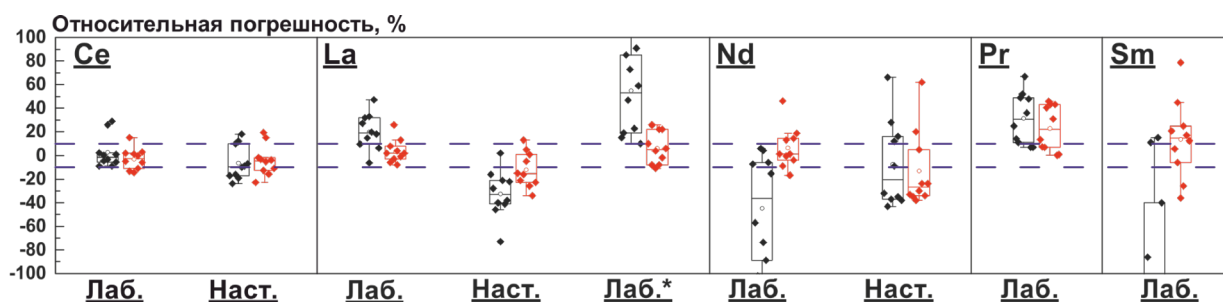


Рис. 32. Диаграмма «ящик с усами» для относительной систематической погрешности определения Ce, La, Nd, Pr и Sm в стандартных образцах руд OREAS. Черным и красным цветом обозначены результаты для одномерной и многомерной регрессии. Пунктирные линии обозначают диапазон относительной систематической погрешности $\pm 10\%$. Лаб.* - соответствует лабораторной системе с низким спектральным разрешением.

На диаграмме хорошо видно, что правильность определения La, Nd и Sm с использованием ПЛС-регрессии выше, чем при использовании одномерной градуировочной зависимости для лабораторной ЛИЭС-системы с высоким спектральным разрешением. Средняя относительная систематическая погрешность определения этих элементов снижается в 5, 7 и 50 раз. Относительно широкий межквартильный размах и выброс на диаграмме вызваны низкими содержаниями Sm в урановых рудах. Использование ПЛС-регрессии позволило добиться увеличения правильности определения Pr в 1.4 раза, однако следует отметить широкий межквартильный размах ($\sim 40\%$). Это может быть связано с тем, что использование ПЛС-регрессии не помогло устранить мешающее влияние крыла линии Fe I 495.75 нм, поскольку железо не учитывается в плане эксперимента. Этот вклад не удалось снизить с помощью временной селекции. Также стоит учитывать, что в урановых рудах (4 образца) из тестового набора содержание Pr мало (< 150 г/т). Правильность определения Ce не изменяется для данной ЛИЭС-системы при переходе от одномерной к многомерной регрессии. Результаты определения этого элемента в случае обоих подходов к построению регрессионной модели характеризуются низкой средней относительной систематической погрешностью (3%) и узким межквартильным размахом.

Можно видеть, что правильность определения La с использованием ПЛС-регрессии выше в 2.6 раз, чем при использовании одномерной градуировочной зависимости для настольной ЛИЭС-системы. При определении Ce средняя относительная систематическая погрешность крайне мала (-4% для многомерной и -6% для одномерной регрессии), но использование ПЛС-регрессии несколько сужает межквартильный размах. Улучшения правильности определения Nd не наблюдается. Вероятнее всего, систематическая погрешность вызвана не спектральными наложениями, а матричными эффектами. Они могут быть вызваны изменением суммарного содержания легкоионизируемых элементов, поскольку, как говорилось ранее, содержания РЗЭ в образцах OREAS коррелируют (0.99).

При использовании лабораторной ЛИЭС-системы, которая имитирует портативный спектрометр низкого разрешения, но с усилителем яркости детектора наблюдается улучшение правильности определения La в 9 раз при использовании ПЛС-регрессии. Кроме того, заметно сужается межквартильный размах.

Таким образом показано, что подход к построению ПЛС моделей с использованием предложенного в настоящей работе плана эксперимента позволяет проводить определение La, Ce, Pr, Nd и Sm в стандартных образцах руд; количество редкоземельных элементов доступное для определения зависит от разрешения спектрометра; использование ПЛС-регрессии позволяет учесть спектральные наложения и улучшить правильность определения РЗЭ в рудах OREAS.

4.6. Апробация подходов с применением портативной системы «Z-300»

Разработанные подходы к решению проблемы спектральных наложений при прямом определении РЗЭ в рудах методом ЛИЭС апробировали с применением коммерчески-доступной портативной ЛИЭС-системы SciAps Z-300, выполненной в форм-факторе «пистолета». Он позиционируется как пригодный для геологических исследований, однако имеет низкое спектральное разрешение (~0.25 нм) и лишен возможности выбора времени регистрации сигнала. Его использование предполагает решение задач, связанных с сортировкой проб в месте отбора и востребовано при проведении геохимического поиска. По сути, с его помощью исследователь должен получать достоверную информацию о том, является ли конкретная проба обогащенной РЗЭ? Для учета спектральных наложений использовали градуировочный набор совместно с ПЛС-регрессией. Для получения репрезентативных результатов производилось накопление статистики о содержании РЗЭ в 250 точках поверхности.

Выбор аналитических линий. Регистрация эмиссионных спектров проводилась без временного разрешения, поэтому в спектрах присутствуют линии атомов, ионов и молекулярные полосы. Это позволяет провести сравнение возможностей Z-300 с использованием всех доступных типов излучающих частиц. Стоит отметить, что лазер в данном приборе отличается от использованных ранее энергией в импульсе (5 мДж). Детекторы также отличаются. Этим обусловлены различия в выбранных аналитических линиях и сопутствующих спектральных наложениях. Эмиссионные спектры образцов градуировочного набора представлены на Рис. 33.

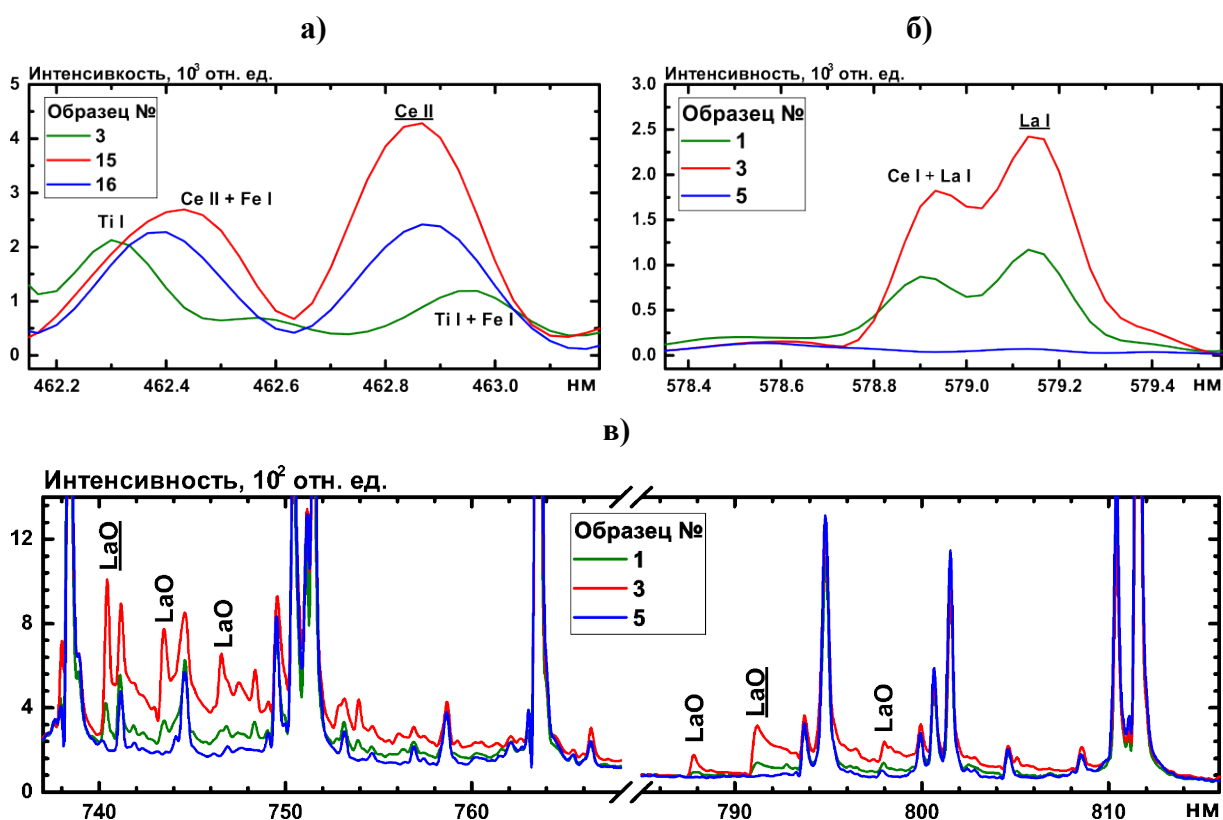


Рис. 33. Эмиссионные спектры образцов градуировочного набора, полученные с помощью SciAps Z-300. Номера образцов указаны в легенде. Пики аналитических линий и молекулярных полос подписаны с подчеркиванием.

Видно, что из 5 РЗЭ, рассмотренных ранее, удалось зарегистрировать сигналы только Ce и La. Наиболее интенсивными линиями Ce в спектрах были:

1. Контур Ce I с пиком при 577.3 нм. Среди возможных наложений можно выделить La II 576.90 нм, La I 576.93 нм, Ti I 577.40 нм и Fe I 577.51 нм.
2. Контур Ce II 462.82 нм (Рис. 33 (а)). Среди возможных наложений можно выделить Ti I 462.93 нм и Fe I 463.01 нм.

Отметим, что мешающие линии могут иметь разную интенсивность в зависимости от конкретного образца. Наиболее интенсивными линиями La в спектрах были La I 579.13 нм и La II 433.38 нм. Можно заметить (Рис. 33 (б)), что для линии La I 579.13 нм спектральные помехи незначительны. Известно несколько работ, в которых описаны молекулярные полосы LaO в лазерно-индуцированной плазме и то, насколько плодотворным может быть их использование для аналитических целей [178,180]. Поэтому дополнительно в настоящей работе использовали (Рис. 33 (в)) сигнал электронного перехода в молекуле LaO (≈ 740.5 нм и 791.2 нм).

Построение регрессионных моделей. Апробацию подходов начали с использования одномерных градуировочных зависимостей, примеры которых представлены на Рис. 34.

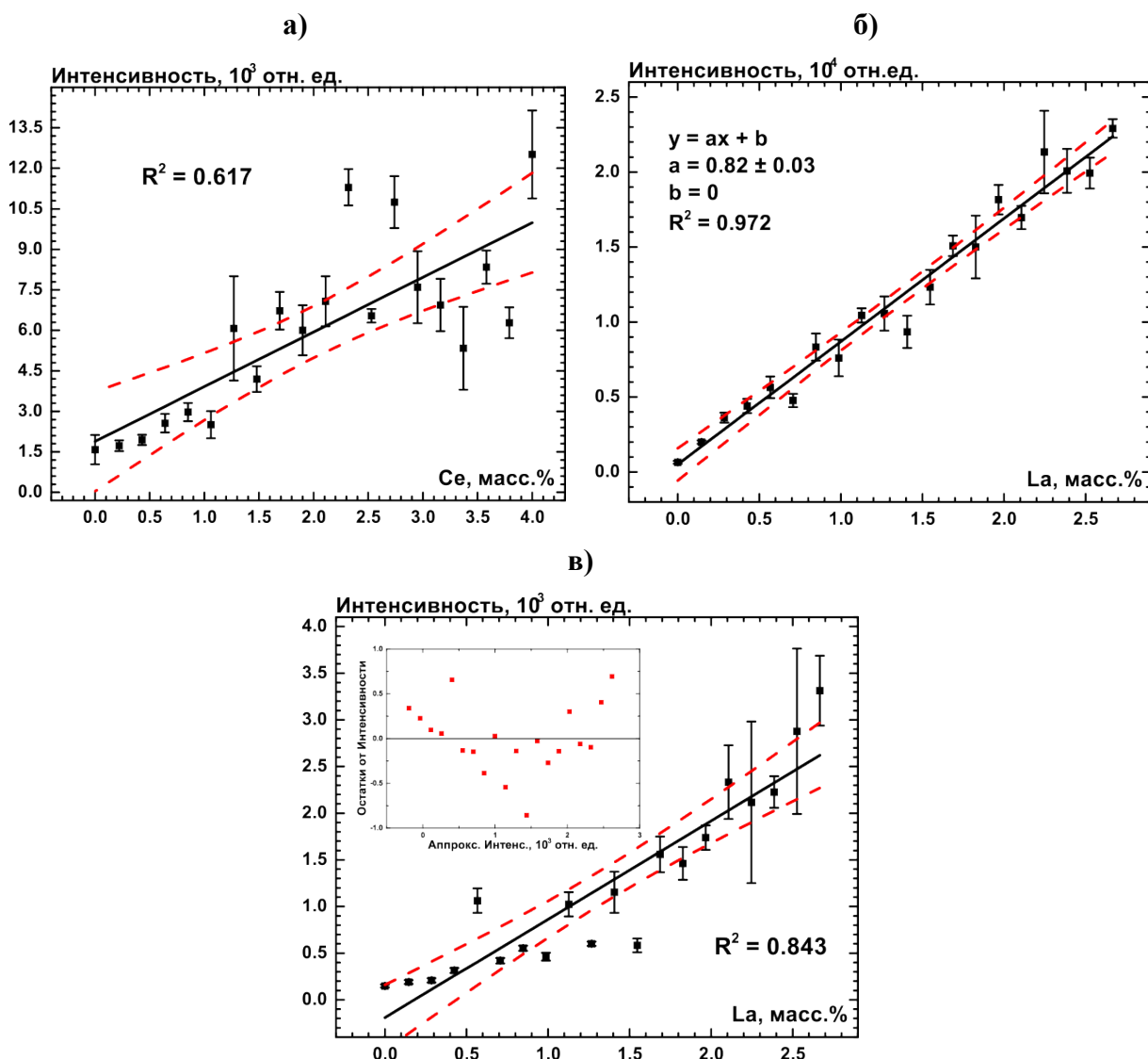


Рис. 34. Зависимости интенсивности от содержания, полученные для линий (а) La I 579.13 нм, (б) Ce II 462.82 нм и (в) LaO 740.5 нм, здесь красные точки на вставке показывают остатки линейной аппроксимации. Черная линия соответствует линейной аппроксимации. Штриховыми линиями обозначены границы доверительного интервала ($P = 0.95$).

На Рис. 34 (а) видно, что использование одномерной регрессии не позволяет получить линейную градуировочную зависимость $R^2 = 0.617$. Для линии Ce I 579.13 нм полученная зависимость также имеет низкий коэффициент детерминации (0.817). Градуировочная зависимость, представленная на Рис. 34 (б) для линии La I 579.13 нм линейна ($R^2 = 0.972$). Для линии La II 433.38 нм градуировочная зависимость тоже линейна $R^2 = 0.954$ и для уравнения $y = ax + b$ имеет параметры $a = 5.1 \pm 0.3$, $b = 0.8 \pm 0.4$. Зависимость интенсивности от содержания и соответствующий ей график остатков линейной аппроксимации, представленные на Рис. 34 (в) для сигнала LaO 740.5 нм указывают на нелинейность зависимости интенсивности LaO от концентрации. В случае LaO 791.2 нм получается аналогичная зависимость. Похожий случай описан в работе [283], посвященной возможности использования сигнала CaCl для определения Cl на Марсе

методом ЛИЭС. Авторы отметили, что интенсивность сигнала молекулы CaCl зависит не только от содержания и Ca, и Cl независимо друг от друга, но и от их минералогической формы, а также от временных параметров регистрации сигнала. В статье также было представлено несколько линейных и нелинейных зависимостей интенсивности от содержания этих элементов, одна из которых согласуется с результатами настоящей работы, представленными на Рис. 34 (в). В работе [284] было предложено разделить нелинейную кривую на две. Эта идея кажется разумной для получения двух линейных градуировочных зависимостей, но на Рис. 34 (в) видно, что наклон будет низким для содержаний La ниже 1.5 масс.%. Нормирование на сигналы Ar I 772.41 нм, O I 777.42 нм и фон не принесло результата. Таким образом был сделан вывод, что градуировочный график для LaO не может служить источником информации о концентрации La, и потому не использовался в дальнейшей работе.

Для решения проблемы спектральных наложений линий Ce использовали ПЛС-регрессию. Результаты её применения показаны на Рис. 35.

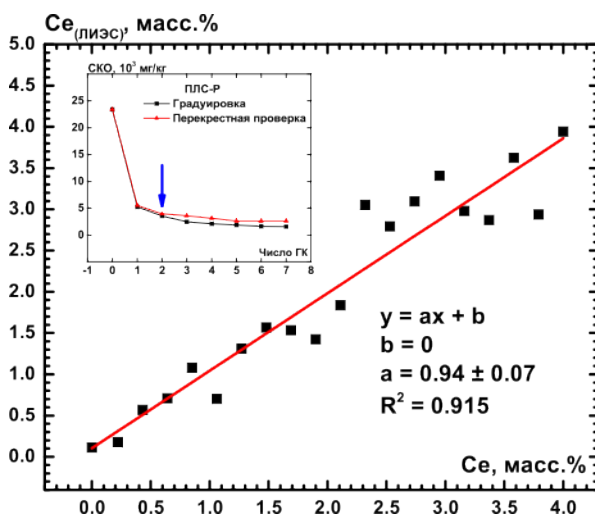


Рис. 35. График правильности ПЛС-регрессии для Ce II 462.82 нм. На вставке график зависимости СКО от числа ЛС, где синяя стрелка указывает на количество ЛС (2), использованное в ПЛС модели.

Многомерная регрессия позволяет описать зависимость интенсивности от содержания с помощью линейной модели ПЛС ($R^2 = 0.915$). Для линии Ce I 579.13 нм использовалась ПЛС модель с 3 ЛС ($R^2 = 0.961$), позволившая учесть наложения со стороны эмиссионных линий La и Ti. Модели ПЛС, построенные для аналитических линий La, не позволили достичь большего значения R^2 . Для них на графике зависимости СКО перекрестной проверки от числа ЛС выделяется только одна 1 ЛС. Но прогностическую способность моделей можно сравнить только с помощью тестового набора.

Определение РЗЭ в стандартных образцах руд. В ходе геохимической разведки определение РЗЭ с помощью ЛИЭС-системы Z-300 предполагается проводить в одном типе

объектов за раз, т.е. либо только в ниобиевых, либо только в урановых рудах. Исходя из этого тестовый набор был разделен на два (6 образцов Nb- и 4 образца U- руды). Для всех результатов была рассчитана относительная систематическая погрешность. Сравнение, её среднего значения при определении La в тестовом наборе с использованием обеих пар линий не показало улучшения правильности при переходе от одномерной к ПЛС-регрессии. Таким образом, на Рис. 36 для обеих линий La представлены результаты, полученные с помощью одномерной градуировочной зависимости, поскольку она проще в реализации и показала схожую правильность. Для обеих линий Ce представлены результаты, полученные с помощью ПЛС-регрессии, поскольку, как было показано ранее, спектральные наложения не позволили построить линейную одномерную градуировочную зависимость.

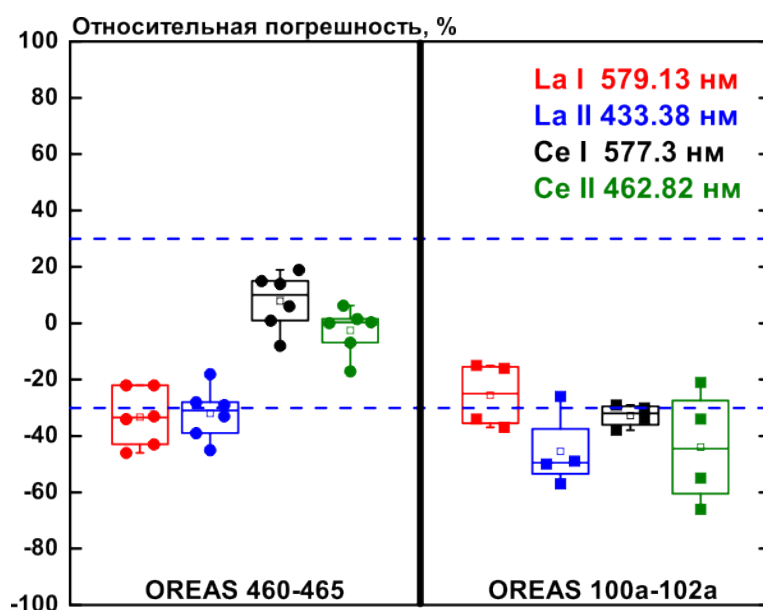


Рис. 36. Диаграмма «ящик с усами» для относительной систематической погрешности определения Ce и La в стандартных образцах Nb-руды 460-465, U-руды 100a-102a. Пунктирные линии обозначают диапазон относительной систематической погрешности $\pm 30\%$.

Можно видеть, что при использовании линии иона Ce II 462.82 нм правильность его определения в Nb-рудах выше в 2 раза. Кроме того, эти результаты имеют меньший межквартильный размах. В свою очередь, средняя относительная систематическая погрешность определения La в Nb-рудах составляет -33% как при использовании линии La II 433.38 нм, так и линии La I 579.13 нм. Это может быть связано с матричными эффектами — известной проблемой прямого анализа. Однако дальнейшее изучение природы этих эффектов не входило в задачи настоящей работы.

Исходя из результатов для Nb-руд можно заключить, что правильность определения Ce в диапазоне 0.18 – 4 масс.% достаточна для того, чтобы отделять пробы богатые РЗЭ от обедненных. В свою очередь определение Ce и La в урановых рудах может проводиться

только на качественном уровне из-за недостаточной чувствительности портативной ЛИЭС-системы. Именно использование детектора без возможности стробирования стало наибольшим недостатком этого прибора.

Таким образом показана возможность определения РЗЭ в образцах ниобиевых и урановых руд методом ЛИЭС, после решения двух проблем, которые усиливают негативный эффект друг друга: (1) высокая корреляция лантанидов в рудах богатых РЗЭ и (2) спектральные наложения. Показано, что искусственные образцы, изготовленные из оксидов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Fe и Ti в соответствии с планом эксперимента с низкой корреляцией (<0.03) позволяют построить ПЛС модели, для которых СКО градуировки во всех случаях сравнимо с одномерными моделями или ниже. Показано, что только более высокое спектральное разрешение позволяет расширить круг определяемых элементов. Показано, что правильность определения РЗЭ в рудах выше при использовании ПЛС-регрессии. Обнаружено, что использование линии атомов в качестве аналитических может приводить к появлению высокой систематической погрешности. Достигнутые результаты могут быть использованы для создания методик сортировки проб в режиме реального времени на конвейерной ленте или в ходе геохимического поиска. Из результатов также следует, что для сортировки можно использовать более компактный и дешевый портативный лазер, так как он демонстрирует правильность определения Ce и La при использовании ПЛС-регрессии близкую к таковой для лабораторного лазера.

Глава 5. Разработка подходов к решению проблемы спектральных наложений при прямом определении Ce, La, Nd, Pr и Sm в рудах и конкрециях с помощью РФА³

Постановка задачи. Разработка подходов к определению РЗЭ с использованием линий L серии нуждается в выборе подходящего способа учета спектральных наложений. Современное программное обеспечение прибора РФА-ПВО спектрометра S2 PICOFOX использует деконволюцию рентгеновского спектра для определения содержаний элементов даже в случае перекрывания их характеристических линий. С другой стороны, в настоящей работе было показано, что использование ПЛС-регрессии в сочетании с планом эксперимента также помогает учесть спектральные наложения. Поэтому задачей стало сравнение правильности разных алгоритмов учета спектральных наложений.

В геологии зачастую используют метод рентгенофлуоресцентного анализа с волновой дисперсией для определения содержания как основных, так и минорных компонентов. Метод также используют и для определения редкоземельных элементов в виду большего разрешения и чувствительности по сравнению с РФА-ЭД спектрометрами. Однако даже высокое спектральное разрешение не всегда позволяет выделить сигналы РЗЭ, используя линии L серии. В литературе описана возможность применения K серии линий РЗЭ [132], однако регистрация этих линий проводилась с использованием синхротронного источника. РФА спектрометры с волновой дисперсией, оснащенные рентгеновской трубкой с Rh-анодом, не позволяют использовать эти линии при определении РЗЭ из-за высокой интенсивности фона (тормозное излучение) и малого квантового выхода. Вместо этого используются менее интенсивные линии либо выбираются и настраиваются коллиматоры, позволяющие добиться большего спектрального разрешения. Либо можно использовать спектры второго порядка. Однако эти способы повышения спектрального разрешения

³ При подготовке данной главы диссертации использованы публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

Pashkova G.V., Chubarov V.M., **Akhmetzhanov T.F.**, Zhilicheva A.N., Mukhamedova M.M., Finkelshtein A.L., Belozerova O.Yu. Total-reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the direct elemental analysis of ores: Application to iron, manganese, ferromanganese, nickel-copper sulfide ores and ferromanganese nodules // Spectrochim Acta Part B At Spectrosc. 2020. V. 168. 105856, [DOI: 10.1016/j.sab.2020.105856](https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105856) (Импакт-фактор Web of Science 2021 – 3.662, **Q1**),

Akhmetzhanov T.F., Pashkova G.V., Chubarov V.M., Labutin T.A., Popov A.M. Three calibration techniques combined with sample-effective design of experiment based on Latin hypercube sampling for direct detection of lanthanides in REE-rich ores using TXRF and WDXRF // J. Anal. At. Spectrom. 2021. V. 36. P. 224–232, [DOI: 10.1039/D0JA00264J](https://doi.org/10.1039/D0JA00264J) (Импакт-фактор Web of Science 2021 – 4.351, **Q1**).

приводят к снижению чувствительности метода. Таким образом задачей была разработка способа учета спектральных наложений при использовании линий L серии.

5.1. РФА с энергетической дисперсией

Выбор переменных для построения многомерных моделей. Для снижения ложных корреляций при построении ПЛС моделей использовали выбор переменных [285]. Все спектры предварительно нормировали на интенсивность внутреннего стандарта (Ga) и удаляли базовую линию. Аналитические линии РЗЭ и мешающие линии (Рис. 37) находятся в диапазоне 4.75 – 5.7 кэВ.

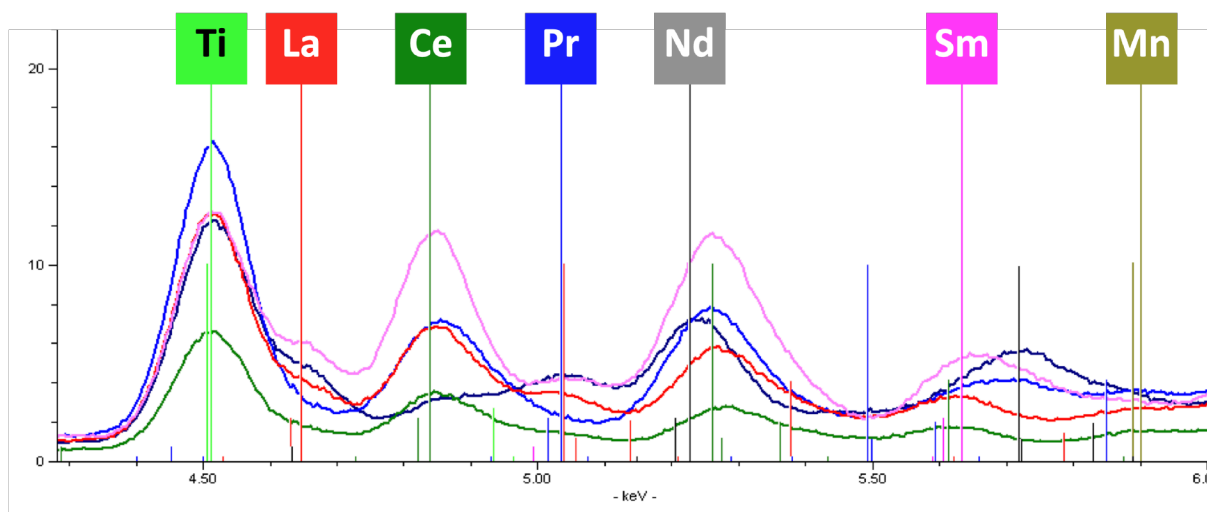


Рис. 37. Спектр РФА-ПВО образцов градуировочного набора в диапазоне 4.3 – 6 кэВ.

На Рис. 37 видно, что линия La $L\alpha$ перекрывается с Ti $K\alpha$. От использования линии La $L\alpha$ для построения ПЛС модели отказались, поскольку содержание Ti коррелирует (0.45) с содержанием La и это не учитывается планом эксперимента. Вместо неё использовали энергетический диапазон 5.00–5.50 кэВ, в котором расположены сигналы линий La $L\beta_{1-3}$. Пользуясь информацией о положении линий РЗЭ, разделили спектральный диапазон на несколько частей. Таким образом минимизировали число наложений (Таблица 14) и исключили возможные ложные корреляции. Число каналов детектора превосходило 20.

Таблица 14. Аналитические линии РЗЭ, известные наложения и спектральные диапазоны, использованные в работе.

Элемент	Аналитическая линия	Известные наложения	Спектральные диапазоны, кэВ
Ce	$L\alpha$	Ti $K\beta$	4.75–4.94
La	$L\beta_{1-3}$	Pr $L\alpha$, Nd $L\alpha$, Ce $L\beta_1$	5.00–5.50
Nd	$L\alpha$	Ce $L\beta_1$	5.17–5.50
Pr	$L\alpha$	La $L\beta_1$	5.00–5.13
Sm	$L\alpha$	Nd $L\beta_1$, Ce $L\beta_2$	5.50–5.70

Построение регрессионных моделей. Одномерные и многомерные модели строили в соответствии с методикой, описанной в части 2.9. При построении ПЛС моделей для всех элементов число ЛС соответствовало описанным в указанной части критериям. Например, при построении ПЛС модели для определения Се было выбрано 2 ЛС. Это число представляется разумным, поскольку в выбранном диапазоне энергий (Таблица 14) находятся характеристические линии двух элементов. Линейные градуировочные зависимости сравнивали по величине СКО градуировки (Таблица 15).

Таблица 15. Число латентных структур и СКО градуировки для одномерной и многомерной регрессии.

Аналит	Одномерная регрессия		ПЛС-регрессия		
	СКО _г , г/т	СКО _{г/С̄} , %	ЛС	СКО _г , г/т	СКО _{г/С̄} , %
Се	5662	28	2	2183	11
La	2971	22	4	2759	21
Nd	2651	40	2	1518	23
Pr	-	-	2	1070	53
Sm	-	-	3	1016	51

Наименьшее СКО_{г/С̄} достигнуто для Се при использовании ПЛС-регрессии, поскольку его среднее содержание максимально, а описательная способность многомерной модели оказалась выше таковой для одномерной регрессии. Также видно, что при использовании деконволюции Nd был определен с наибольшей погрешностью вследствие спектральных наложений со стороны Се, содержание которого велико. С помощью деконволюции не удалось определить содержание Pr и Sm. Можно видеть, что значения СКО_{г/С̄} для Pr и Sm в случае построения ПЛС модели увеличиваются. В целом эта тенденция видна. При использовании ПЛС-регрессии в ряду Се, La, Nd, Pr и Sm значение СКО_{г/С̄} увеличивается в 5 раз, в то время как среднее содержание снижается в 10 раз. Это означает, что описательная способность ПЛС модели зависит от содержания определяемых элементов и падает при снижении среднего содержания. Тем не менее, для этих элементов ПЛС модель, в отличие от деконволюции, позволяет извлекать полезную информацию о зависимости интенсивности от содержания.

Оценка прецизионности. Одной из проблем прямого анализа методом РФА-ПВО стала низкая прецизионность. Изначально опробовали классическую методику пробоподготовки, в ходе которой в сосуде перемешиваются порошок анализируемого вещества, внутренний стандарт и разбавленный водой детергент. По этой методике был приготовлен образец №10 из градуировочного набора, нанесен на 20 подложек-отражателей, которые затем параллельно анализировали. Было обнаружено, что при использовании этой методики ОСО, найденных с помощью деконволюции, содержаний Се

и La достигало 30%. Для решения проблемы применили методику смешивания порошкообразного образца с внутренним стандартом и последующим высушиванием с ним при комнатной температуре (см часть 2.4) и повторили эксперимент. Было обнаружено снижение ОСО до 10%. Поэтому в работе далее использовалась методика пробоподготовки, описанная в части 2.4.

Дополнительно оценили ОСО сигнала в спектре (Рис. 38) в области линии Nd L α , которое составило 5–7%. В то же время, ОСО, найденного с помощью деконволюции, содержания Nd составило 27%.

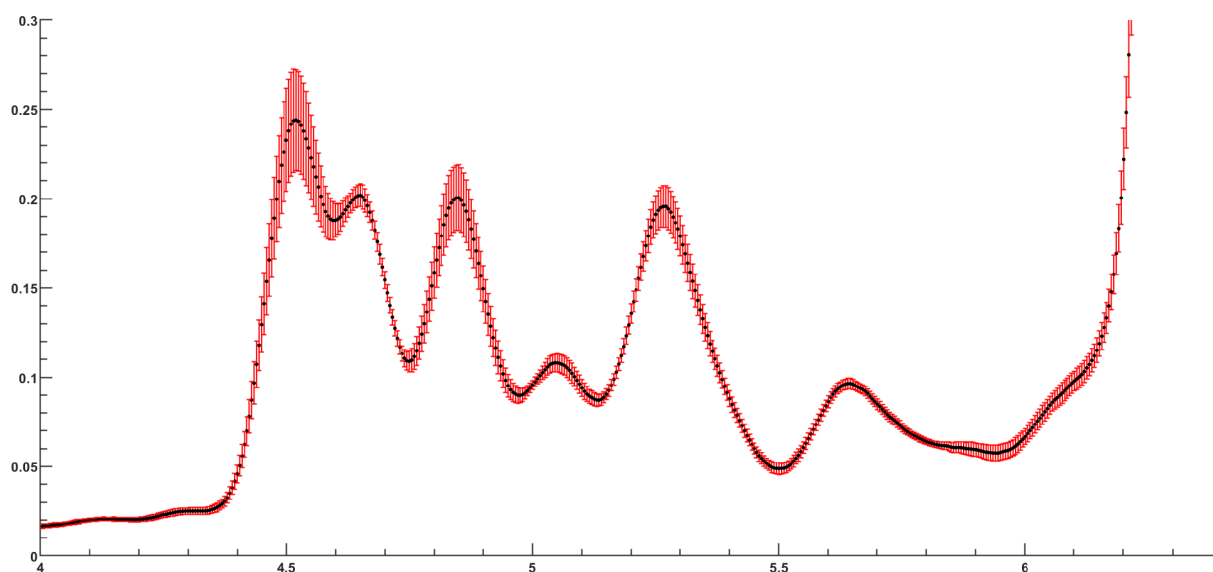


Рис. 38. Погрешность измерения сигнала РФА-ПВО образца №10 из градуировочного набора. Чёрными точками показан экспериментальный спектр, красные интервалы обозначают стандартное отклонение.

Это объясняется спектральными наложениями со стороны Се. В результате деконволюция каждый раз происходит по-разному так, чтобы как можно лучше расположить оба сигнала под общим контуром. Это характерная проблема определения интенсивности менее интенсивных линий на фоне помех со стороны более интенсивных линий. Таким образом причиной низкой прецизионности определения Nd с помощью деконволюции могут быть спектральные наложения со стороны линии Се L β_1 .

5.2. РФА с волновой дисперсией

Выбор переменных для построения многомерных моделей. Высокое разрешение РФА-ВД позволило получить спектры, в которых перекрытие сводилось к сигналам двух элементов или отсутствовало вовсе (Рис. 39). В качестве аналитических были выбраны наиболее интенсивные характеристические линии L α . Выбор переменных проводили, используя информацию об угловой позиции линий в спектрах РФА-ВД.

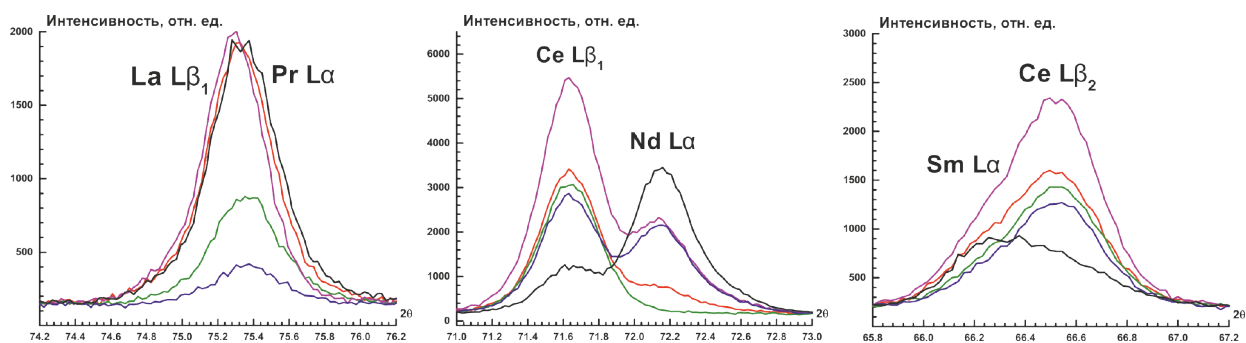


Рис. 39. Спектры РФА-ВД образцов градуировочного набора.

Можно отметить, что в спектрах РФА-ВД не наблюдается перекрытия $L\alpha$ линий La и Ce с $Ti\ K\alpha$ и $K\beta$ соответственно. Однако, например, линия $Sm\ L\alpha$ перекрывается с линией $Ce\ L\beta_2$. Кроме того, для линий Nd и Pr можно выделить спектральные наложения со стороны других РЗЭ. Причем для Pr, как видно на Рис. 39, наложения существенно серьезнее чем для Nd. Спектральные наложения линий $L\Gamma$ и $L\gamma$ обнаружены не были. Чтобы снизить количество ложных корреляций спектры были разделены на узкие интервалы (Таблица 16).

Таблица 16. Аналитические линии РЗЭ, известные наложения и спектральные диапазоны, использованные в РФА-ВД.

Элемент	Аналитическая линия	Известные наложения	Спектральные диапазоны, кэВ
Ce	$L\alpha$	—	4.786–4.883
La		—	4.593–4.690
Nd		$Ce\ L\beta_1$	5.173–5.320
Pr		$La\ L\beta_1$	4.977–5.093
Sm		$Ce\ L\beta_2$	5.538–5.670

Построение регрессионных моделей. Одномерные и многомерные модели строили в соответствии с методикой, описанной в части 2.9. При построении ПЛС моделей элементов число ЛС соответствовало описанным в указанной части критериям. Исключением стало построение ПЛС модели для определения Sm. График изменения СКО градуировки и перекрестной проверки от числа ЛС представлен на Рис. 40. Можно видеть, что локальный минимум СКО перекрестной проверки приходится на число ЛС равное 3, однако перекрываются сигналы только 2 элементов. Наиболее вероятно, что образец №15 градуировочного набора вызвал подобную форму графика. Статистически он является выбросом с очень высоким $h = 0.78$. Это объясняется тем, что он содержит максимальное количество Ce и небольшое Sm и его спектр сильно отличается от среднего по всем образцам в наборе.

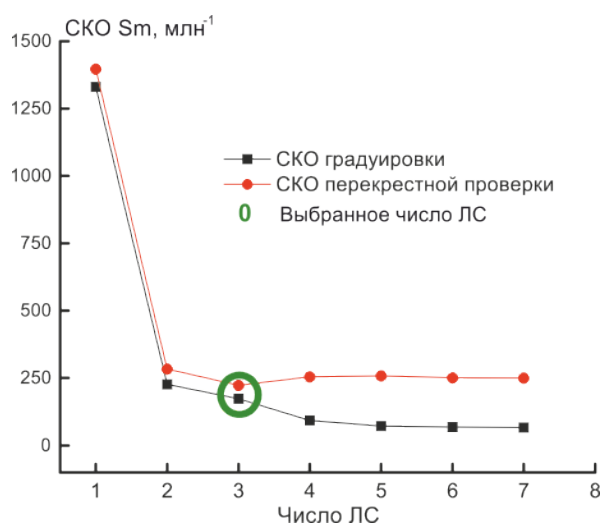


Рис. 40. Зависимость SKO градуировки и перекрестной проверки от числа ЛС.

Однако он не был удален из набора при построении модели, поскольку несет в себе важную информацию о случае, когда одного элемента сильно больше, чем другого и, тем самым позволяет определять более широкий диапазон отношений этих двух элементов. Линейные градуировочные зависимости сравнивали по величине SKO градуировки (Таблица 17).

Таблица 17. Число латентных структур и SKO градуировки для одномерной и многомерной регрессии.

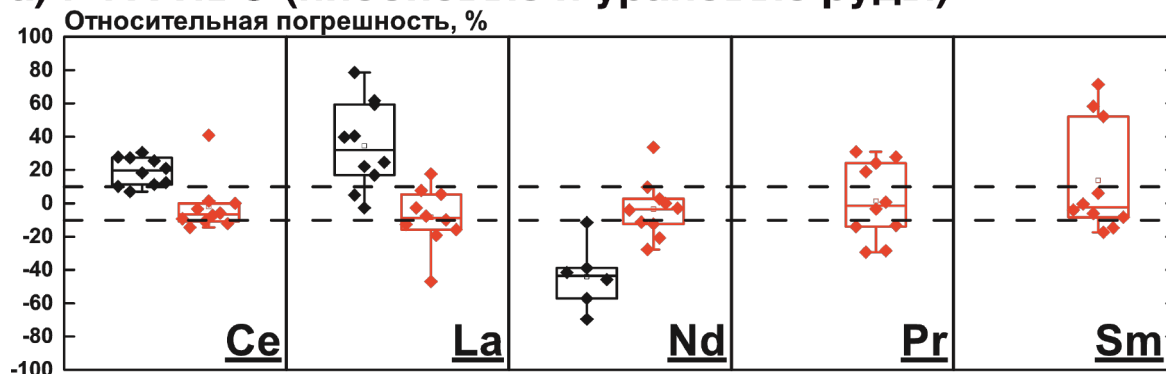
Аналит	Одномерная регрессия		ПЛС-регрессия		
	SKO _г , г/т	SKO _{г/С} , %	ЛС	SKO _г , г/т	SKO _{г/С} , %
Ce	1040	5	1	820	4
La	625	5	1	711	5
Nd	245	4	2	485	7
Pr	83	4	2	217	11
Sm	78	4	3	267	13

Описательная способность ПЛС-регрессии оказалась сопоставима с результатами одномерной градуировочной зависимости или несколько хуже. Однако необходимость использования 2-3 ЛС при построении ПЛС модели для определения Nd, Pr и Sm говорит о наличии спектральных наложений. Поэтому в данном конкретном случае нельзя однозначно сказать, что лучшая описательная способность одномерной модели обязательно будет означать лучшую прогностическую способность. Таким образом, результаты ПЛС-регрессии, которые уступают одномерной градуировочной зависимости по величине SKO градуировки, не были исключены из дальнейшего рассмотрения. Оценка прогностической способности моделей возможна только с помощью тестового набора.

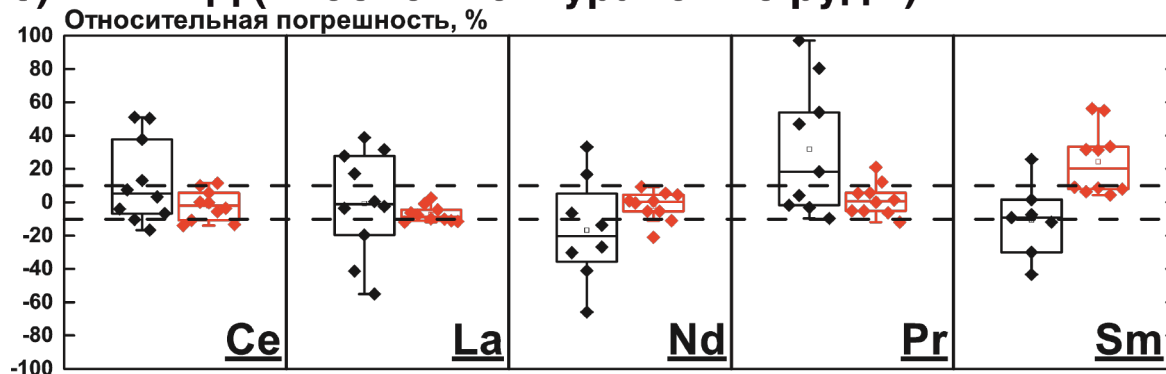
5.3. Сравнение правильности определения Ce, La, Nd, Pr и Sm в рудах и пелагических отложениях

В качестве 2 независимых тестовых наборов использовали 10 CO руд OREAS и 8 CO пелагических отложений ООПЕ, ЖМК и КМК. Сравнение степени близости результатов анализа к принятым опорным значениям проводили с помощью диаграммы «ящик с усами», представленной на Рис. 41.

а) РФА-ПВО (ниобиевые и урановые руды)



б) РФА-ВД (ниобиевые и урановые руды)



в) РФА-ВД (железомарганцевые конкреции и корки)

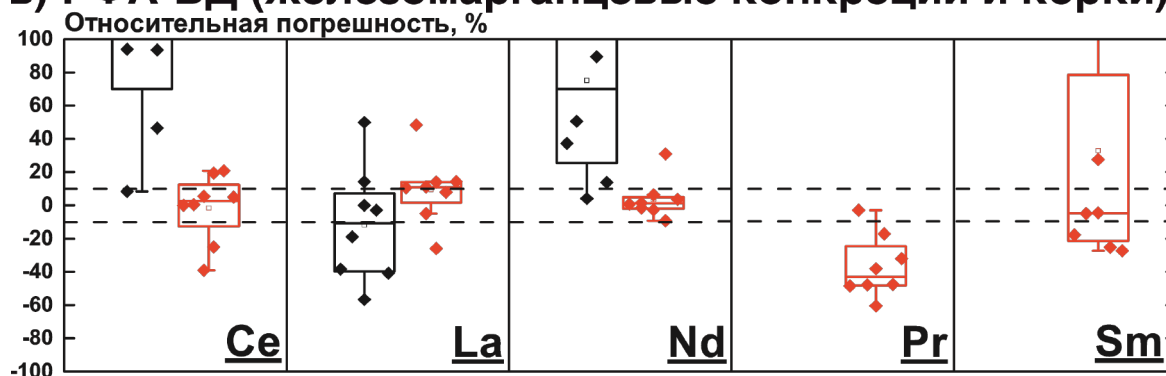


Рис. 41. Диаграммы «ящик с усами» для относительной систематической погрешности определения Ce, La, Nd, Pr и Sm методом РФА в варианте с полным внешним отражением (а), с волновой дисперсией в CO руд OREAS (б); РФА-ВД в CO пелагических отложений (в). Черным и красным цветом обозначены результаты для одномерной и многомерной регрессии. Пунктирные линии обозначают диапазон относительной систематической погрешности $\pm 10\%$.

Использование ПЛС-регрессии позволяет улучшить правильность определения РЗЭ с помощью РФА-ПВО в 10, 4.5 и 15 раз для Ce, La и Nd соответственно. При этом результаты определения Ce и La имеют меньший межквартильный размах, как видно из рисунка. Нельзя не отметить наличие выбросов на диаграмме, которые вероятнее всего связаны с неоднородным распределением внутреннего стандарта — известной проблемой прямого РФА-ПВО. Можно видеть, что ПЛС-регрессия позволяет проводить определение Pr и Sm, что невозможно с использованием деконволюции. Однако стоит отметить, что определение Pr и Sm характеризуется широким межквартильным размахом. Это связано с низким средним содержанием этих элементов в тестовом наборе руд (соответственно в 8 и 17 раз ниже по сравнению с Ce). Таким образом, в работе показано, что без использования ПЛС-регрессии возможно лишь качественное определение РЗЭ в рудах OREAS методом РФА-ПВО.

При определении РЗЭ с помощью РФА-ВД также было достигнуто улучшение правильности за счет использования ПЛС-регрессии. В качестве примера, можно обратить внимание, что одномерная модель в случае РФА-ВД имеет среднюю относительную систематическую погрешность определения Pr равную 32% и равную -17% при определении Nd в рудах. Использование ПЛС-регрессии позволило снизить среднюю относительную систематическую погрешность до 2%. При определении Ce было достигнуто улучшение правильности в 6 раз. Результаты определения La с помощью ПЛС-регрессии имеют более узкий межквартильный размах и относительно низкую (-7%) среднюю относительную систематическую погрешность. Однако надо отметить, что она выше по сравнению с результатами для одномерной регрессии (-1%). Правильность определения Sm с помощью модели ПЛС уступает таковой для одномерной модели примерно в 2 раза, исходя из диаграммы. Стоит отметить, что на ней отсутствуют результаты для образцов с наименьшим содержанием Sm, поскольку в них с помощью одномерной регрессии этот элемент определить не удалось. Получение информации о содержании Sm, даже в образцах с низким содержанием, стало возможно благодаря использованию кристалла LiF200. Это позволило получить выигрыш в чувствительности при ухудшении спектрального разрешения с кристаллом LiF200 по сравнению с кристаллом LiF220.

Сравнение результатов показывает, что за счёт большего спектрального разрешения РФА-ВД имеет сопоставимую или большую правильность, чем РФА-ПВО при использовании ПЛС-регрессии. Однако, гораздо важнее то, что с помощью РФА-ВД и ПЛС-регрессии удалось определить La, Ce и Nd в стандартных образцах пелагических отложений, что не удалось сделать с помощью РФА-ПВО. Причиной тому служит

наложение низкоэнергетического крыла интенсивной линии марганца $K\alpha$, который является одним из основных элементов конкреций и корок. Его содержание может достигать до десятков масс.% в то время как максимальное содержание РЗЭ не превышало 0.1 масс.% (Ce). Определение Pr и Sm в виду их низких содержаний оказалось затруднено даже при использовании многомерной регрессии.

Таким образом, показано, что искусственные образцы, изготовленные из оксидов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Fe и Ti в соответствии с планом эксперимента с низкой корреляцией (<0.03) позволяют построить ПЛС модели, для которых СКО градуировки сравнимо с одномерными моделями или ниже. Показано, что использование ПЛС-регрессии позволяет улучшить правильность определения РЗЭ в образцах руд с помощью двух вариантов РФА (ПВО и ВД) и в образцах пелагических отложений с помощью РФА-ВД. Показано, что использование смесей оксидов РЗЭ в качестве градуировочного набора не приводит к появлению матричных эффектов в РФА-ВД. Показано, что только более высокое спектральное разрешение позволяет расширить круг определяемых элементов. Достигнутые результаты могут быть использованы для создания методик экспрессного прямого определения РЗЭ в рудах с помощью РФА-ПВО и ВД. При этом из результатов следует, что для определения Ce, La и Nd в богатых РЗЭ рудах можно использовать более экспрессный РФА-ПВО вместо РФА-ВД.

Заключение

В результате проведенных исследований поставленная цель работы достигнута. Получены следующие основные результаты.

Глава 3 посвящена разработке подходов к оценке содержания РЗЭ в железомарганцевых конкрециях с помощью элементов-индикаторов при использовании портативных РФА- и ЛИЭС-систем. Это исследование закрыло собой пробел в литературе путем подробного описания последовательной апробации различных ЛИЭС-систем и вариантов анализа железомарганцевых конкреций Карского моря. Впервые было проведено сравнение трех принципиально разных ЛИЭС-систем. Прототипы ЛИЭС-систем были разделены по своим габаритам и возможностям на три категории: (1) портативный с миниатюрными спектрометром и лазером; (2) настольный, где портативный спектрометр низкого разрешения был заменен на лабораторный спектрометр высокого разрешения со стробируемым детектором; (3) лабораторный, где миниатюрный лазер был заменен крупногабаритным лазером с водяным охлаждением, а спектрометр получил еще большее разрешение за счет смены дифракционной решетки (с 1800 на 3600 штрихов/мм). Путем сравнения результатов анализа образцов железомарганцевых конкреций из Карского моря впервые была показана возможность проводить в них экспрессное определение отношения элементов-индикаторов (Mn, Fe) содержания РЗЭ. Анализ результатов также показал, что использование варианта ЛИЭС-анализа без градуировочного графика позволяет снизить относительную систематическую погрешность за счет учета изменений условий испарения для разных образцов. Показано, что использование лазера с высокой частотой повторения импульсов позволяет экспрессно проводить накопление большого количества информации о составе поверхности. Показано, что для учета погрешностей ЛИЭС-анализа без градуировочного графика можно использовать впервые предложенную формулу, основанную на законе распространения погрешностей. Анализ влияния найденных значений температуры и электронной плотности показал, что температура оказывает более существенное влияние на систематическую погрешность ЛИЭС-анализа без градуировочного графика. Поэтому для определения температуры плазмы следует использовать метод «графика Больцмана», а не метод «двух линий». Данные исследования не встречаются в литературе. Таким образом, в перспективе прототип настольной ЛИЭС-системы может быть альтернативой РФА-ЭД спектрометрам для решения задач предварительного анализа на борту корабля с целью контроля качества отбираемого сырья или в ходе геохимического поиска.

Исследования, описанные в главе 4, являются продолжением работы посвященной разработке методов и подходов определения РЗЭ методом ЛИЭС. В этой главе целью был поиск способов решения двух серьезных проблем определения РЗЭ при совместном присутствии в ниобиевых и урановых рудах: (1) спектральные перекрытия линий РЗЭ друг с другом и с линиями элементов основы (Fe, Ti), которые требуют использования многомерного варианта обработки спектральных данных; (2) высокая взаимная корреляция между РЗЭ в этих образцах, которая делает невозможным использование известных стандартных образцов ниобиевых и урановых для построения многомерной градуировочной зависимости. В работе впервые предложены и апробированы способы решения обеих проблем сразу. Показано, что использование плана эксперимента, основанного на латинских гиперкубах, позволяет получить матрицу содержаний с низким коэффициентом корреляции (<0.03). Показана возможность построения линейных многомерных регрессионных моделей при применении смесей оксидов РЗЭ, Fe и Ti для приготовления градуировочного набора образцов в соответствии с планом эксперимента. Впервые было проведено сравнение результатов применения одномерных и многомерных регрессионных моделей ЛИЭС-системами с различным спектральным разрешением для определения РЗЭ в рудах. Прототипы ЛИЭС-систем были разделены по спектральному разрешению и возможностям на три категории: (1) портативная система с высоким (0.06 нм) спектральным разрешением; (2) лабораторные системы с высоким (0.03 нм) и низким (0.26 нм) спектральным разрешением; (3) коммерчески-доступный ЛИЭС-анализатор Z-300 в форм-факторе «пистолет» с низким (~ 0.25 нм) спектральным разрешением и нестробируемым детектором. Показано, что использование ПЛС-регрессии снижает среднюю относительную систематическую погрешность анализа руд и таким образом (1) позволяет проводить определение Ce и La в рудах; (2) при использовании спектрометра с высоким разрешением позволяет проводить определение Ce, La и Nd в рудах; при использовании спектрометра с низким разрешением позволяет проводить определение La в рудах; (3) позволяет проводить определение Ce в ниобиевых рудах. Результаты этого исследования могут быть востребованы при создании методик экспрессного прямого определения РЗЭ в рудах с меньшими финансовыми затратами на спектрометры высокого разрешения. Также это востребовано при разработке инструментов для контроля качества отбираемого сырья в режиме реального времени и для решения задач геохимического поиска.

В главе 5 продолжено исследование, проведенное в главе 4, однако в качестве метода определения РЗЭ используется прямой рентгенофлуоресцентный анализ в вариантах ПВО и ВД. Впервые было показано, что при использовании ПЛС-регрессии для учета

спектральных наложений для определения Ce, La и Nd в рудах, богатых РЗЭ можно использовать более экспрессный РФА-ПВО вместо РФА-ВД. Сложностью при РФА-ПВО без химического разложения образцов в таком случае становится выполнение условия о равномерном распределении внутреннего стандарта в исследуемом образце суспензии. В настоящей работе была предложена оригинальная методика пробоподготовки, позволяющая добиться улучшения прецизионности анализа с 30% до 10% ОСО. Показано, что использование ПЛС-регрессии для учета спектральных наложений РФА-ВД позволяет определять Ce, La, Nd, Pr и Sm не только в образцах руд, но и в пелагических отложениях, что стало его отличительной особенностью. Показано, что использование смесей оксидов РЗЭ в качестве градуировочного набора не приводит к появлению матричных эффектов в РФА-ВД. В перспективе это исследование может позволить снизить финансовые затраты на оборудование (РФА-ЭД вместо РФА-ВД), но в то же время сохранить чувствительность и правильность прямого анализа руд.

Выводы

1. Лазерная плазма может находиться в состоянии локального термодинамического равновесия, поскольку экспериментально определенные значения электронной плотности $(6-13) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ на порядок превосходят значения, рассчитанные по критерию МакУиртера-Хэя $((0.5-1) \times 10^{16} \text{ см}^{-3})$, что говорит об обоснованности проведения термодинамического моделирования. Совпадение контуров эмиссионных линий в экспериментальных и модельных спектрах плазмы позволяет проводить выбор аналитических линий с наилучшим отношением аналитического сигнала к спектральным помехам при достаточном спектральном разрешении. Термодинамическое моделирование эмиссионных спектров лазерной плазмы позволяет выбрать наиболее интенсивные аналитические линии свободные от эффекта самопоглощения для определения Mn, Fe в железомарганцевых конкрециях (параметры лазерной плазмы, использованные в модели $T=9300 \text{ К}$, $N_e=2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и Ce, La, Nd, Pr и Sm в урановых и ниобиевых рудах (параметры лазерной плазмы, использованные в модели $T=9900 \text{ К}$, $N_e=1.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$).

2. ЛИЭС-анализ позволяет проводить полуколичественное определение отношения элементов-индикаторов (в диапазоне значений отношения Mn/Fe 0.2–2.2) и может быть использован для оценки содержания РЗЭ в ЖМК Карского моря. Для проведения анализа рекомендуется использовать лазер с высокой частотой повторения импульсов (до 4 кГц) для получения более представительных результатов и улучшения правильности. Использование твердотельного лазера с диодной накачкой с воздушным охлаждением позволяет сделать ЛИЭС-систему более компактной, а также снизить ее стоимость без снижения правильности анализа.

3. ЛИЭС-анализ без градуировочного графика позволяет добиться наилучшей правильности определения отношения Mn/Fe в ЖМК Карского моря, за счет учета изменения параметров плазмы при испарении разных образцов. Подход, основанный на использовании «графиков Больцмана», позволяет определить температуру лазерной плазмы, которая является одним из важнейших параметров при расчете отношения содержания элементов-индикаторов содержания РЗЭ в ЖМК, более точно, чем метод «двух линий».

4. Предложенный план эксперимента, по сравнению с известными из литературы, позволяет значительно снизить коэффициент попарной корреляции содержаний РЗЭ без значимого увеличения числа градуировочных образцов. Использование стандартных образцов ниобиевых и урановых руд OREAS в качестве градуировочного набора приводит к значениям размаха ($h > 1$) даже при минимальных отклонениях соотношениях содержаний

РЗЭ от представленных в наборе OREAS. Предложенный план эксперимента позволяет получить сетку содержаний РЗЭ в градуировочном наборе с низкой попарной корреляцией (<0.03) для 20 уровней и 5 со значениями $h < 0.3$ во всем диапазоне определяемых содержаний и соотношений РЗЭ, т.е. значимо ниже максимально допустимого значения (0.5), известного из литературы. Это дает возможность построить регрессионные модели на основе ПЛС, пригодные для определения РЗЭ в любых соотношениях в ниобиевых и урановых рудах методами ЛИЭС и РФА.

5. Расширить круг РЗЭ, содержание которых можно определить методом ЛИЭС, может только увеличение спектрального разрешения. Для заданного спектрального разрешения правильность анализа сильно зависит от того, какая регрессионная модель (одномерная или многомерная на основе ПЛС) используется. Предложенный подход к решению проблемы спектральных наложений с помощью применения многомерных регрессионных моделей ПЛС в сочетании с планом эксперимента позволяет улучшить правильность определения Се (до 1.5 раз), La (до 5 раз), Nd (до 7 раз), Pr (в 1.4 раз) и Sm (в 50 раз) методом ЛИЭС, Се (до 10 раз), La (до 4 раз), Nd (до 15 раз) и Pr (в 16 раз) методом РФА в ниобиевых и урановых рудах, а также в образцах конкреций. Для сортировки руд пригоден к использованию более компактный и дешевый портативный лазер, так как он демонстрирует правильность определения Се и La при использовании регрессии на основе ПЛС близкую к таковой для лабораторного лазера. Для сортировки руд, в которых содержания РЗЭ коррелируют с содержанием Се пригоден к использованию мобильный ЛИЭС-анализатор Z-300 (SciAps, США).

Список литературы

1. Laznicka P. Giant deposits: industry, economics, politics // *Giant Metallic Deposits*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. P. 703–724.
2. Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Добрецов Н.Л., Толстов А.В., Щербов Б.Л., Карманов Н.С., Герасимов Е.Ю., Брянская А.В. ГЛАВНЫЕ РУДООБРАЗУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ АНОМАЛЬНО БОГАТЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТОМТОР (Арктическая Сибирь) // *Геология и геофизика*. 2015. Т. 56. № 6. С. 844–873.
3. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geosci. Front.* 2019. V. 10. № 4. P. 1285–1303.
4. Kuhn T., Wegorzewski A. V., Rühlemann C., Vink A. Composition, formation, and occurrence of polymetallic nodules // *Deep-Sea Mining: Resource Potential, Technical and Environmental Considerations*. Cham: Springer International Publishing, 2017. P. 23–63.
5. Kato Y., Fujinaga K., Nakamura K., Takaya Y., Kitamura K., Ohta J., Toda R., Nakashima T., Iwamori H. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements // *Nat. Geosci.* 2011. V. 4. № 8. P. 535–539.
6. Marino E., González F.J., Lunar R., Reyes J., Medialdea T., Castillo-Carrión M., Bellido E., Somoza L. High-resolution analysis of critical minerals and elements in Fe–Mn crusts from the canary island seamount province (Atlantic ocean) // *Minerals*. 2018. V. 8. № 7. P. 285.
7. Sharma R. Deep-sea mining: Resource potential, technical and environmental considerations // *Deep-Sea Mining: Resource Potential, Technical and Environmental Considerations* / ed. Sharma R. Cham: Springer International Publishing, 2017. 1–535 p.
8. Дубинин А.В., Бережная Е.Д. Послойное распределение элементов группы платины в железомарганцевых конкрециях Капской котловины Атлантического океана // *Геохимия*. 2021. Т. 66. № 1. С. 45–62.
9. Tanner S.D., Baranov V.I., Bandura D.R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review // *Spectrochim. Acta Part B*. 2002. V. 57. № 9. P. 1361–1452.
10. Boulyga S.F., Becker J.S. ICP–MS with hexapole collision cell for isotope ratio measurements of Ca, Fe, and Se // *Anal. Bioanal. Chem.* 2001. V. 370. № 5. P. 618–623.
11. Keçili R., Dolak İ., Ziyadanoğulları B., Ersöz A., Say R. Ion imprinted cryogel-based supermacroporous traps for selective separation of cerium(III) in real samples // *J. Rare Earths*. 2018. V. 36. № 8. P. 857–862.
12. Cremers D.A., Radziemski L.J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*.

- Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. 1–283 p.
13. Prasada Rao T., Kala R. On-line and off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides // *Talanta*. 2004. V. 63. № 4. P. 949–959.
 14. Janoš P. Analytical separations of lanthanides and actinides by capillary electrophoresis // *Electrophoresis*. 2003. V. 24. № 12–13. P. 1982–1992.
 15. Hirokawa T., Xia W., Kiso Y. Isotachophoretic separation of rare earth ions I. Separation behaviour of yttrium and fourteen lanthanide ions forming complexes with tartaric acid and α -hydroxyisobutyric acid // *J. Chromatogr. A*. 1995. V. 689. № 1. P. 149–156.
 16. Pereira M. de G., Arruda M.A.Z. Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques // *Mikrochim. Acta*. 2003. V. 141. № 3–4. P. 115–131.
 17. Grebneva O.N., Kuz'min N.M., Tsysin G.I., Zolotov Y.A. On-line-sorption preconcentration and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry determination of rare earth elements // *Spectrochim. Acta Part B*. 1996. V. 51. № 11. P. 1417–1423.
 18. Большов М.А., Карандашев В.К., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Проточные методы определения элементов в растворах, основанные на сорбционном концентрировании и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Журнал аналитической химии*. 2011. Т. 66. № 6. С. 564–581.
 19. Taicheng D., Hangting C., Xianjin Z. Determination of rare and rare earth elements in soils and sediments by ICP-MS using $Ti(OH)_4$ - $Fe(OH)_3$ co-precipitation preconcentration // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17. № 4. P. 410–413.
 20. Wang Z.H., Yan X.P., Wang Z.P., Zhang Z.P., Liu L.W. Flow Injection On-Line Solid Phase Extraction Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Determination of (Ultra)Trace Rare Earth Elements in Environmental Materials Using Maleic Acid Grafted Polytetrafluoroethylene Fibers as Sorbent // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2006. V. 17. № 9. P. 1258–1264.
 21. Olive V., Ellam R.M., Wilson L. A Protocol for the Determination of the Rare Earth Elements at Picomole Level in Rocks by ICP-MS: Results on Geological Reference Materials USGS PCC-1 and DTS-1 // *Geostand. Geoanalytical Res.* 2001. V. 25. № 2–3. P. 219–228.
 22. Nakamura K., Chang Q. Precise determination of ultra-low (sub-ng g⁻¹) level rare earth elements in ultramafic rocks by quadrupole ICP-MS // *Geostand. Geoanalytical Res.* 2007. V. 31. № 3. P. 185–197.
 23. Aries S., Valladon M., Polvé M., Dupré B. A Routine Method for Oxide and Hydroxide

- Interference Corrections in ICP-MS Chemical Analysis of Environmental and Geological Samples // *Geostand. Geoanalytical Res.* 2000. V. 24. № 1. P. 19–31.
24. Kramer K.J.M., Dorten W.S., van het Groenewoud H., de Haan E., Kramer G.N., Monteiro L., Muntau H., Quevauviller P. Collaborative study to improve the quality control of rare earth element determinations in environmental matrices // *J. Environ. Monit.* 1999. V. 1. № 1. P. 83–89.
 25. Kramer K.J., de Haan E.P., Groenewoud H. van het, Dorten W., Kramer G.N., Muntau H., Quevauviller P. Certified reference materials for the quality control of rare earth element determinations in the environment // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2002. V. 21. № 11. P. 762–773.
 26. Ardini F., Soggia F., Rugi F., Udisti R., Grotti M. Comparison of inductively coupled plasma spectrometry techniques for the direct determination of rare earth elements in digests from geological samples // *Anal. Chim. Acta.* 2010. V. 678. № 1. P. 18–25.
 27. Panteeva S., Gladkochoub D., Donskaya T., Markova V., Sandimirova G. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion // *Spectrochim. Acta Part B.* 2003. V. 58. № 2. P. 341–350.
 28. Kumar S.A., Pandey S.P., Kumar S.D. Determination of rare earth elements in Indian kimberlite using inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2012. V. 294. № 3. P. 419–424.
 29. Garcia Pinto F., Escalfoni R., Saint’Pierre T.D. Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP-MS: A Critical Review // *Anal. Lett.* 2012. V. 45. № 12. P. 1537–1556.
 30. Navarro M.S., Andrade S., Ulbrich H., Gomes C.B., Girardi V.A.V. The Direct Determination of Rare Earth Elements in Basaltic and Related Rocks using ICP-MS: Testing the Efficiency of Microwave Oven Sample Decomposition Procedures // *Geostand. Geoanalytical Res.* 2008. V. 32. № 2. P. 167–180.
 31. Liu Y., Xue D., Li W., Li C. The determination of ultra-trace rare-earth elements in iron minerals: Via HR-ICP-MS following chemical purification by polyurethane foam // *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. V. 35. № 10. P. 2156–2164.
 32. Карандашев В.К., Зыбинский А.М., Колотов В.П., Кордюков С.В., Симаков В.А., Орлова Т.В. Анализ ниобий-редкоземельных руд методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Журнал аналитической химии.* 2018. Т. 73. № 4. С. 278–288.
 33. Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B., Polowniak M., Kita A., Sitko R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review // *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. V.

26. № 12. P. 2373.
34. Fisher A., Kara D. Determination of rare earth elements in natural water samples – A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies // *Anal. Chim. Acta*. 2016. V. 935. P. 1–29.
35. Pyrzynska K., Kubiak A., Wysocka I. Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples // *Talanta*. 2016. V. 154. P. 15–22.
36. Yenisoy-Karakaş S., Gaga E.O., Doğangün A., Tuncel S.G., Yenisoy-Karakaş S., Gaga E.O., Doğangün A., Tuncel S.G. Determination of Major and Rare Earth Elements in Bastnasite Ores by ICP-AES // *Anal. Lett.* 2004. V. 37. № 13. P. 2701–2709.
37. Darbha L., Gangadharan S. Determination of rare earth elements in Gd₂O₃ by ICP-OES // *Fresenius. J. Anal. Chem.* 1994. V. 348. № 4. P. 284–286.
38. Djingova R. Determination of rare earth elements in soils and sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after cation-exchange separation // *Talanta*. 2002. V. 57. № 5. P. 821–829.
39. Liang P., Cao J., Liu R., Liu Y. Determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after preconcentration with immobilized nanometer titanium dioxide // *Microchim. Acta*. 2007. V. 159. № 1–2. P. 35–40.
40. Pradhan S.K., Ambade B. Extractive separation of rare earth elements and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in geological samples // *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. V. 35. № 7. P. 1395–1404.
41. Singh P. Geochemistry and provenance of stream sediments of the Ganga River and its major tributaries in the Himalayan region, India // *Chem. Geol.* 2010. V. 269. № 3–4. P. 220–236.
42. Krishna M.V.B., Venkateswarlu G., Karunasagar D. Development of a simple and robust microwave-assisted decomposition method for the determination of rare earth elements in coal fly ash by ICP-OES // *Anal. Methods*. 2017. V. 9. № 13. P. 2031–2040.
43. Mastalerz M., Drobniak A., Eble C., Ames P., McLaughlin P. Rare earth elements and yttrium in Pennsylvanian coals and shales in the eastern part of the Illinois Basin // *Int. J. Coal Geol.* 2020. V. 231. P. 103620.
44. Zuleger E., Erzinger J. Determination of the REE and Y in silicate materials with ICP-AES // *Fresenius' Zeitschrift für Anal. Chemie*. 1988. V. 332. № 2. P. 140–143.
45. Premadas A., Cyriac B., Satyanarayana K. Precipitative separation and ICP-AES determination of rare earth elements, yttrium, scandium, and thorium in different types of geological samples including iron- and uranium-rich materials // *At. Spectrosc.* 2009. V.

30. № 2. P. 65–74.
46. Tícová B., Novotný K., Kanický V. Comparison of different spectral resolution ICP-OES spectrometers for the determination of rare earth elements // *Chem. Pap.* 2019. V. 73. № 12. P. 2913–2921.
47. Patil A.B., Tarik M., Schuler A.J., Torrent L., Struis R.P.W.J., Ludwig C. Insights about inductively coupled plasma optical emission spectroscopy interferences of major rare earth elements in complex e-waste feeds // *Spectrochim. Acta Part B.* 2022. V. 191. P. 106399.
48. Зыбинский А.М., Колотов В.П., Карандашев В.К., Кордюков С.В. Определение редкоземельных и сопутствующих элементов в ниобий-редкоземельных рудах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с использованием моделирующей градуировки и математического учета интерференций // *Журнал аналитической химии.* 2019. Т. 74. № 3. С. 173–185.
49. Горбатенко А.А., Ревина Е.И. Инструментальные методы определения редкоземельных элементов (обзор) // *Заводская Лаборатория. Диагностика Материалов.* 2014. Т. 80. № 4. С. 7–19.
50. Juras S.J., Hickson C.J., Horsky S.J., Godwin C.I., Mathews W.H. A practical method for the analysis of rare-earth elements in geological samples by graphite furnace atomic absorption and X-ray fluorescence // *Chem. Geol.* 1987. V. 64. № 1–2. P. 143–148.
51. Mazzucotelli A., Frache R. Electrothermal atomisation for atomic-absorption determination of some rare earths in silicate rocks and minerals // *Mikrochim. Acta.* 1981. V. 76. № 3–4. P. 323–328.
52. Skroce A., McCormick M., Meehan B., Dolic V., Peverill K. Determination of lanthanum by graphite furnace atomic absorption spectrometry with a tantalum platform // *Spectrochim. Acta Part B.* 1993. V. 48. № 13. P. 1639–1644.
53. Gupta J.G. Sen. Determination of scandium, yttrium and eight rare earth elements in silicate rocks and six new geological reference materials by simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction // *J. Anal. At. Spectrom.* 1993. V. 8. № 1. P. 93.
54. Bencs L., Szakács O., Kántor T. Determination of erbium and neodymium dopants in bismuth tellurite optical crystals by graphite furnace atomic spectrometry techniques // *Spectrochim. Acta Part B.* 1999. V. 54. № 8. P. 1193–1206.
55. Silva J.C.J., Garcia E.E., Nogueira A.R.A., Nóbrega J.A. Determination of dysprosium and europium in sheep faeces by graphite furnace and tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry // *Talanta.* 2001. V. 55. № 4. P. 847–854.
56. Miao-Kang S., Yin-Yu S. Determination of lanthanum in food and water samples by

- Zeeman-effect atomic absorption spectrometry using a graphite tube lined with tungsten foil // *Analyst*. 1992. V. 117. № 2. P. 137.
57. Wizemann H.D. Quantitative element analysis by isotope dilution in diode laser graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B*. 2008. V. 63. № 5. P. 539–560.
 58. Wizemann H.D., Haas U. The rare earth elements as candidates for isotope selective graphite furnace applications // *Spectrochim. Acta Part B*. 2003. V. 58. № 5. P. 931–947.
 59. Oliveira S.S., Ribeiro V.S., Almeida T.S., Araujo R.G.O. Quantification of ytterbium in road dust applying slurry sampling and detection by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B*. 2020. V. 171. P. 105938.
 60. Paul F.W. Absorption Spectra of Cerium, Neodymium and Samarium // *Phys. Rev*. 1936. V. 49. № 2. P. 156–162.
 61. Rodden C.J. Spectrophotometric determination of praseodymium, neodymium, and samarium // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). National Institute of Standards and Technology (NIST), 1941. V. 26. № 6. P. 557.
 62. Hoogschagen J., Snoek A.P., Gorter C.J. The absorption of light in aqueous solutions of neodymium salts // *Physica*. 1943. V. 10. № 8. P. 693–698.
 63. Wylie A.W. Spectrophotometric determination of praseodymium, neodymium and samarium // *J. Soc. Chem. Ind.* 1950. V. 69. № 5. P. 143–147.
 64. Foos J., Kertes A.S., Peleg M. Spectra of neodymium(III) in nitrate-water and nitrate-chloride melts // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. V. 36. № 4. P. 837–840.
 65. Greenhaus H.L., Feibush A.M., Gordon L. Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Cerium(III) // *Anal. Chem.* 1957. V. 29. № 10. P. 1531–1534.
 66. Rabie K.A.A., Sayed S.A.A., Lasheen T.A.A., Salama I.E.E. Europium separation from a middle rare earths concentrate derived from Egyptian black sand monazite // *Hydrometallurgy*. 2007. V. 86. № 3–4. P. 121–130.
 67. Karpinska J. Derivative spectrophotometry recent applications and directions of developments // *Talanta*. 2004. V. 64. № 4. P. 801–822.
 68. Kolotyrkina I.Y., Shpigun L.K., Zolotov Y.A., Tsysin G.I. Shipboard flow injection method for the determination of manganese in sea-water using in-valve preconcentration and catalytic spectrophotometric detection // *Analyst*. 1991. V. 116. № 7. P. 707.
 69. Rodionova O.Y., Tikhomirova T.I., Pomerantsev A.L. Spectrophotometric determination of Rare Earth Elements in aqueous nitric acid solutions for process control // *Anal. Chim. Acta*. 2015. V. 869. P. 59–67.

70. Cantelar E., Lifante G., Calderón T., Meléndrez R., Millán A., Alvarez M., Barboza-Flores M. Optical characterisation of rare earths in natural fluorapatite // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 323–324. P. 851–854.
71. Yang T., Qin W. Fluorimetric determination of traces of europium(III) using a new chelator and acetate or phosphate in dimethylsulfoxide as enhancers // *Microchim. Acta.* 2007. V. 157. № 1–2. P. 55–61.
72. Chen J.-P., Liu Y.-Y., Gao Y.-J. Determination of trace gadolinium by catalytic kinetic fluorimetry // *Rare Met.* 2015. V. 34. № 8. P. 595–599.
73. Lei L., Jinghe Y., Xia W., Changxia S., Yang L., Shufang L., Benyu S. The fluorescence enhancement effect of Tb–Gd–adenosine triphosphate–phen system and its analytical application // *Talanta.* 2004. V. 65. № 1. P. 201–205.
74. Jie N., Si Z., Yang J., Zhang Q., Huang X., Yang D. Determination of cerium in rare earth ores by fluorescence quenching of rhodamine 6G // *Mikrochim. Acta.* 1997. V. 126. № 1–2. P. 93–96.
75. Hammas-nasri I., Horchani-naifer K., Férid M., Barca D. Rare Earth Luminescence in Phosphogypsum Waste Produced from Phosphate Ore Processing // *Mediterr. J. Chem.* 2015. V. 4. № 3. P. 138–144.
76. Koch J., Feldmann I., Jakubowski N., Niemax K. Elemental composition of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP // *Spectrochim. Acta Part B.* 2002. V. 57. № 5. P. 975–985.
77. Guillong M., Horn I., Günther D. A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd:YAG laser for laser ablation ICP-MS // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V. 18. № 10. P. 1224–1230.
78. d'Abzac F.-X., Czaja A.D., Beard B.L., Schauer J.J., Johnson C.M. Iron Distribution in Size-Resolved Aerosols Generated by UV-Femtosecond Laser Ablation: Influence of Cell Geometry and Implications for In Situ Isotopic Determination by LA-MC-ICP-MS // *Geostand. Geoanalytical Res.* 2014. V. 38. № 3. P. 293–309.
79. Fisher C.M., McFarlane C.R.M., Hanchar J.M., Schmitz M.D., Sylvester P.J., Lam R., Longerich H.P. Sm–Nd isotope systematics by laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: Methods and potential natural and synthetic reference materials // *Chem. Geol.* 2011. V. 284. № 1–2. P. 1–20.
80. Andrén H., Rodushkin I., Stenberg A., Malinovsky D., Baxter D.C. Sources of mass bias and isotope ratio variation in multi-collector ICP-MS: optimization of instrumental parameters based on experimental observations // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. V. 19. № 9. P. 1217–1224.

81. Shaheen M.E., Gagnon J.E., Fryer B.J. Femtosecond (fs) lasers coupled with modern ICP-MS instruments provide new and improved potential for in situ elemental and isotopic analyses in the geosciences // *Chem. Geol.* 2012. V. 330–331. P. 260–273.
82. Steinhoefel G., Horn I., von Blanckenburg F. Matrix-independent Fe isotope ratio determination in silicates using UV femtosecond laser ablation // *Chem. Geol.* 2009. V. 268. № 1–2. P. 67–73.
83. Perkins W.T., Pearce N.J.G., Jeffries T.E. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: A new technique for the determination of trace and ultra-trace elements in silicates // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. № 2. P. 475–482.
84. Jarvis K.E., Williams J.G. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): a rapid technique for the direct, quantitative determination of major, trace and rare-earth elements in geological samples // *Chem. Geol.* 1993. V. 106. № 3–4. P. 251–262.
85. Fedorowich J.S., Richards J.P., Jain J.C., Kerrich R., Fan J. A rapid method for REE and trace-element analysis using laser sampling ICP-MS on direct fusion whole-rock glasses // *Chem. Geol.* 1993. V. 106. № 3–4. P. 229–249.
86. Ødegård M., Dundas S.H., Flem B., Grimstvedt A. Application of a double-focusing magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometer with laser ablation for the bulk analysis of rare earth elements in rocks fused with Li₂B₄O₇ // *Fresenius. J. Anal. Chem.* 1998. V. 362. № 5. P. 477–482.
87. Sindern S. Analysis of rare earth elements in rock and mineral samples by ICP-MS and LA-ICP-MS // *Phys. Sci. Rev.* 2017. V. 2. № 2. P. 1–14.
88. Jochum K.P., Stoll B., Herwig K., Willbold M. Validation of LA-ICP-MS trace element analysis of geological glasses using a new solid-state 193 nm Nd:YAG laser and matrix-matched calibration // *J. Anal. At. Spectrom.* 2007. V. 22. № 2. P. 112–121.
89. Strnad L., Mihaljevic M., Sebek O. Laser Ablation and Solution ICP-MS Determination of Rare Earth Elements in USGS BIR-1G, BHVO-2G and BCR-2G Glass Reference Materials // *Geostand. Geoanalytical Res.* 2005. V. 29. № 3. P. 303–314.
90. Cook N.J., Ciobanu C.L., O’Rielly D., Wilson R., Das K., Wade B. Mineral chemistry of Rare Earth Element (REE) mineralization, Browns Ranges, Western Australia // *Lithos.* 2013. V. 172–173. P. 192–213.
91. Stosch H.-G. Neutron Activation Analysis of the Rare Earth Elements (REE) – With Emphasis on Geological Materials // *Phys. Sci. Rev.* 2016. V. 1. № 8. P. 1–25.
92. Waheed S., Rahman A., Siddique N., Ahmad S. Rare Earth and Other Trace Element Content of NRCC HISS-1 Sandy Marine Sediment Reference Material // *Geostand.*

- Geoanalytical Res. 2007. V. 31. № 2. P. 133–141.
93. El-Taher A. Nuclear Analytical Techniques for Detection of Rare Earth Elements // *J. Radiat. Nucl. Appl.* 2018. V. 3. № 1. P. 53–64.
 94. Greenberg R.R., Bode P., De Nadai Fernandes E.A. Neutron activation analysis: A primary method of measurement // *Spectrochim. Acta Part B.* 2011. V. 66. № 3–4. P. 193–241.
 95. Grogan K.P., O’Kelly D.J. Analytical applications of delayed and instrumental neutron activation analysis // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014. V. 299. № 1. P. 543–549.
 96. Maind S.D., Kumar S.A., Chattopadhyay N., Gandhi C., Sudersanan M. Analysis of Indian blue ballpoint pen inks tagged with rare-earth thenoyltrifluoroacetates by inductively coupled plasma–mass spectrometry and instrumental neutron activation analysis // *Forensic Sci. Int.* 2006. V. 159. № 1. P. 32–42.
 97. Ribeiro A.P., Figueiredo A.M.G., Sígolo J.B. Determination of heavy metals and other trace elements in lake sediments from a sewage treatment plant by neutron activation analysis // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005. V. 263. № 3. P. 645–651.
 98. Minowa H., Takeda M., Ebihara M. Sequential determination of ultra-trace highly siderophile elements and rare earth elements by radiochemical neutron activation analysis: Application to pallasite meteorites // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2007. V. 272. № 2. P. 321–325.
 99. Jiménez-Reyes M., Tenorio D., Esparza-Lopez J.R., Cruz-Jiménez R.L., Mandujano C., Elizalde S. Neutron activation analysis of obsidians from quarries of the central quaternary trans-Mexican volcanic axis // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2001. V. 250. № 3. P. 465–471.
 100. El-Taher A. Rare-earth elements in Egyptian granite by instrumental neutron activation analysis // *Appl. Radiat. Isot.* 2007. V. 65. № 4. P. 458–464.
 101. El-Taher A. Rare earth elements content in geological samples from eastern desert, Egypt, determined by instrumental neutron activation analysis // *Appl. Radiat. Isot.* 2010. V. 68. № 9. P. 1859–1863.
 102. Dampare S.B., Asiedu D.K., Osaе S., Nyarko B.J.B., Banoeng-Yakubo B. Determination of rare earth elements by neutron activation analysis in altered ultramafic rocks from the Akwatia District of the Birim diamondiferous field, Ghana // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005. V. 265. № 1. P. 101–106.
 103. Hayford M.S., Akiti T.T., Serfor-Armah Y., Dampare S.B. Investigation of Kpong carbonatite as a potential source for rare earth elements (REEs) using instrumental neutron activation analysis (INAA) // *Radiochim. Acta.* 2013. V. 101. № 11. P. 739–744.
 104. Kumar K., Saion E., Halimah M.K., CK Y., Hamzah M.S. Rare earth element (REE) in surface mangrove sediment by instrumental neutron activation analysis // *J. Radioanal.*

- Nucl. Chem. 2014. V. 301. № 3. P. 667–676.
105. Minowa H., Ebihara M. Separation of rare earth elements from scandium by extraction chromatography // *Anal. Chim. Acta*. 2003. V. 498. № 1–2. P. 25–37.
 106. Silachyov I. Rare earths analysis of rock samples by instrumental neutron activation analysis, internal standard method // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2016. V. 310. № 2. P. 573–582.
 107. Силачѳв И.Ю. Комплексиrowание инструментального нейтронно-активационного и рентгенофлуоресцентного анализа для определения содержания редкоземельных элементов в геологических образцах // *Журнал аналитической химии*. 2020. Т. 75. № 7. С. 616–628.
 108. Macháček V., Weiss D. X-ray fluorescence determination of light rare earth elements, Y and Th, by the fusion technique // *X-Ray Spectrom*. 1985. V. 14. № 2. P. 53–55.
 109. Nakayama K., Nakamura T. X-ray Fluorescence Analysis of Rare Earth Elements in Rocks Using Low Dilution Glass Beads // *Anal. Sci*. 2005. V. 21. № 7. P. 815–822.
 110. Roelandts I. Determination of light rare earth elements in apatite by x-ray fluorescence spectrometry after anion exchange extraction // *Anal. Chem*. 1981. V. 53. № 4. P. 676–680.
 111. Robinson P., Higgins N.C., Jenner G.A. Determination of rare-earth elements, yttrium and scandium in rocks by anion exchange—X-ray fluorescence technique // *Chem. Geol*. 1986. V. 55. № 1–2. P. 121–137.
 112. Bauer-Wolf E., Wegscheider W., Posch S., Knapp G., Kolmer H., Panholzer F. Determination of traces of rare earth elements in geological samples // *Talanta*. 1993. V. 40. № 1. P. 9–15.
 113. Schramm R. Use of X-ray fluorescence analysis for the determination of rare earth elements // *Phys. Sci. Rev*. 2016. V. 1. № 9. P. 1–17.
 114. Wu W., Xu T., Hao Q., Wang Q., Zhang S., Zhao C. Applications of X-ray fluorescence analysis of rare earths in China // *J. Rare Earths*. 2010. V. 28. P. 30–36.
 115. Smoliński A., Stempin M., Howaniec N. Determination of rare earth elements in combustion ashes from selected Polish coal mines by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B*. 2016. V. 116. P. 63–74.
 116. Suvorova D., Khudonogova E., Revenko A. X-ray fluorescence determination of Cs, Ba, La, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition // *X-Ray Spectrom*. 2017. V. 46. № 3. P. 200–208.
 117. Willis J.P., McNwe E.B. An evaluation of the analysis of Monazite and REE compounds by WDXRFS: a spectroscopist’s nightmare (or challenge?) // *Denver X-ray conference on Applications of X-ray Analysis*. 1999. V. 42. P. 829–842.

118. Rousseau R.M. Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis—A tutorial // *Spectrochim. Acta Part B*. 2006. V. 61. № 7. P. 759–777.
119. Schleicher H. In-situ Determination of Trace Element and REE Partitioning in a Natural Apatite-Carbonatite Melt System using Synchrotron XRF Microprobe Analysis // *J. Geol. Soc. India*. 2019. V. 93. № 3. P. 305–312.
120. Mzyk Z., Baranowska I., Mzyk J. Research on grain size effect in XRF analysis of pelletized samples // *X-Ray Spectrom.* 2002. V. 31. № 1. P. 39–46.
121. Van Dyck P., Markowicz A., Van Grieken R. Influence of sample thickness, excitation energy and geometry on particle size effects in XRF // *X-Ray Spectrom.* 1985. V. 14. № 4. P. 183–187.
122. De Vito I.E., Olsina R.A., Masi A.N. Preconcentration and elimination of matrix effects in XRF determinations of rare earth elements by preparing a thin film through chemofiltration // *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. V. 16. № 3. P. 275–278.
123. Sitko R., Zawisza B., Czaja M. Fundamental parameters method for determination of rare earth elements in apatites by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. № 8. P. 741–745.
124. Marcó Parra L.M., Greaves E.D., Paz J.L., Sajo-Bohus L. Simultaneous determination of rare earths by x-ray fluorescence spectrometry using a fundamental parameters method // *X-Ray Spectrom.* 1993. V. 22. № 5. P. 362–367.
125. De Boer D.K.G., Borstrok J.J.M., Leenaers A.J.G., Van Sprang H.A., Brouwer P.N. How accurate is the fundamental parameter approach? XRF analysis of bulk and multilayer samples // *X-Ray Spectrom.* 1993. V. 22. № 1. P. 33–38.
126. Seregina I.F., Volkov A.I., Ossipov K., Bolshov M.A. Characterization of REE-Nb ores by a combination of spectrochemical techniques // *Spectrochim. Acta Part B*. 2018. V. 148. P. 172–182.
127. Karivai A., Zuzaan P., Gustova M. V. A method for the determination of some rare earth elements and their correlation with thorium using X-ray fluorescence // *Phys. Part. Nucl. Lett.* 2011. V. 8. № 6. P. 576–580.
128. Легкодымов А.А., Купер К.Э., Назьмов В.П., Колмогоров Ю.П. Использование жесткого рентгеновского излучения для определения минимальных пределов обнаружения редкоземельных элементов методом РФА-СИ // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2015. Т. 79. № 1. С. 116–121.
129. Zuzaan P., Gansukh N., Bolortuya D. Radionuclide induced energy dispersive X-ray fluorescence for the determination of La, Ce, Pr and Nd and their content sums in the rare-earth ores // *X-Ray Spectrom.* 2010. V. 39. № 1. P. 52–56.

130. Civici N., Van Grieken R. Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis in Geochemical Mapping // *X-Ray Spectrom.* 1997. V. 26. № 4. P. 147–152.
131. Wenli L., Ascenzo G.D., Curini R., Chunhua Y., Jianfang W., Tao J.J., Minwen W. Simulation of the development automatization control system for rare earth extraction process // *Anal. Chim. Acta.* 2000. V. 417. № 1. P. 111–118.
132. Sakurai K., Mizusawa M., Terada Y. Spectrometer for lanthanides' K x-ray fluorescence. // *Rev. Sci. Instrum.* 2007. V. 78. № 6. P. 066108.
133. Bruker. Principles of TXRF Elemental Analysis with Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry. 2017. 21–225 p.
134. Muia L., Van Grieken R. Determination of rare earth elements in geological materials by total reflection x-ray fluorescence // *Anal. Chim. Acta.* 1991. V. 251. № 1–2. P. 177–181.
135. Maltsev A.S., Ivanov A. V., Chubarov V.M., Pashkova G. V., Panteeva S. V., Reznitskii L.Z. Development and validation of a method for multielement analysis of apatite by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Talanta.* 2020. V. 214. P. 120870.
136. Maltsev A.S., Pashkova G. V., Fernández-Ruiz R., Demonterova E.I., Shuliumova A.N., Umarova N.N., Shergin D.L., Mukhamedova M.M., Chubarov V.M., Mikheeva E.A. Characterization of archaeological ceramics from eastern Siberia by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry and principal component analysis // *Spectrochim. Acta Part B.* 2021. V. 175. P. 106012.
137. Cherkashina T.Y., Panteeva S.V., Pashkova G.V. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence spectrometry for multielement analysis of geological and environmental objects // *Spectrochim. Acta Part B.* 2014. V. 99. P. 59–66.
138. Marks M.A.W., Wenzel T., Whitehouse M.J., Loose M., Zack T., Barth M., Worgard L., Krasz V., Eby G.N., Stosnach H., Markl G. The volatile inventory (F, Cl, Br, S, C) of magmatic apatite: An integrated analytical approach // *Chem. Geol.* 2012. V. 291. P. 241–255.
139. Oskolok K. V., Monogarova O. V., Alov N. V. Total Reflection X-Ray Fluorescence Determination of Rare Earth Elements in Mineral Water Using a Combined Preconcentration Technique // *Anal. Lett.* 2017. V. 50. № 18. P. 2900–2907.
140. Melquiades F.L., Appoloni C.R. Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2004. V. 262. № 2. P. 533–541.
141. Gallhofer D., Lottermoser B. The Influence of Spectral Interferences on Critical Element Determination with Portable X-Ray Fluorescence (pXRF) // *Minerals.* 2018. V. 8. № 8. P. 320.
142. Vanhoof C., Bacon J.R., Ellis A.T., Vincze L., Wobrauschek P. 2018 atomic spectrometry

- update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications // *J. Anal. At. Spectrom.* 2018. V. 33. № 9. P. 1413–1431.
143. Hall G.E.M., Bonham-Carter G.F., Buchar A. Evaluation of portable X-ray fluorescence (pXRF) in exploration and mining: Phase 1, control reference materials // *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 2014. V. 14. № 2. P. 99–123.
 144. Fajber R., Simandl G.J. Evaluation of rare earth element-enriched sedimentary phosphate deposits using portable X-ray fluorescence (XRF) instruments // *Br. Columbia Minist. Energy Mines, Geol. Fieldwork.* 2011. V. 1. P. 199–210.
 145. Simandl G.J., Stone R.S., Paradis S., Fajber R., Reid H.M., Grattan K. An assessment of a handheld X-ray fluorescence instrument for use in exploration and development with an emphasis on REEs and related specialty metals // *Miner. Depos.* 2014. V. 49. № 8. P. 999–1012.
 146. Simandl G.J., Fajber R., Paradis S. Portable X-ray fluorescence in the assessment of rare earth element-enriched sedimentary phosphate deposits // *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 2014. V. 14. № 2. P. 161–169.
 147. Lemièrre B. A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry // *J. Geochemical. Explor.* 2018. V. 188. P. 350–363.
 148. Zhou Z., Zhou K., Hou X., Luo H. Arc/Spark Optical Emission Spectrometry: Principles, Instrumentation, and Recent Applications // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2005. V. 40. № 2. P. 165–185.
 149. White L., Gerring M., Dorothy S. *Spectrographic Analysis of Rare-earth Elements.* Washington: United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1959. V. 5454. 1–13 p.
 150. Smith D.M., Wiggins G.M. Analysis of rare earth oxides by means of emission spectra // *Analyst.* 1949. V. 74. № 875. P. 95.
 151. King F.L., McCormack A.L., Harrison W.W. Study of molecular interferences in glow discharge mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1988. V. 3. № 6. P. 883–886.
 152. Günther D., Jackson S.E., Longerich H.P. Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers // *Spectrochim. Acta Part B.* 1999. V. 54. № 3–4. P. 381–409.
 153. Ganeev A., Bogdanova O., Ivanov I., Burakov B., Agafonova N., Korotetski B., Gubal A., Solovyev N., Iakovleva E., Sillanpää M. Direct determination of uranium and thorium in minerals by time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 99. P. 80901–80910.
 154. Ganeev A., Titova A., Korotetski B., Gubal A., Solovyev N., Vyacheslavov A., Iakovleva

- E., Sillanpää M. Direct Quantification of Major and Trace Elements in Geological Samples by Time-of-Flight Mass Spectrometry with a Pulsed Glow Discharge // *Anal. Lett.* 2019. V. 52. № 4. P. 671–684.
155. Huang W., Hu B., Jiang Z., Wang L. Analysis of non-conducting powders by direct current glow discharge atomic emission spectrometry and application to the determination of rare earth elements // *Fresenius. J. Anal. Chem.* 2000. V. 366. № 1. P. 36–40.
156. Huang W., Hu B., Xiong H., Jiang Z. Separation and preconcentration combined with glow discharge atomic emission spectrometry for the determination of rare earth elements (La, Nd, Eu, Dy, Y) in geological samples // *Fresenius. J. Anal. Chem.* 2000. V. 367. № 3. P. 254–258.
157. Yudelevich I.G., Cherevko A.S. Investigation of a “Plasmatron” as a tool for spectrochemical analysis of powdered samples of complex composition // *Spectrochim. Acta Part B.* 1976. V. 31. № 2. P. 93–101.
158. Yudelevich I.G., Cherevko A.S., Engelsht V.S., Pikalov V.V., Tagiltsev A.P., Zheenbajev Z.Z. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples // *Spectrochim. Acta Part B.* 1984. V. 39. № 6. P. 777–785.
159. Черевко А.С., Морозова А.А. Исследование матричных помех в атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном // *Заводская Лаборатория. Диагностика Материалов.* 2017. Т. 83. № 1. С. 90–97.
160. Заксас Н.П., Веряскин А.Ф. Двухструйная дуговая плазма: Матричные влияния и способы их подавления // *Заводская Лаборатория. Диагностика Материалов.* 2019. Т. 85. № 1. С. 139–144.
161. Zayakina S.B., Anoshin G.N. Determination of Gold, Silver and Platinum-Group Elements in Geochemical Reference Materials by Direct Atomic Emission Spectral Analysis Using a Multichannel Analyser Recording Device // *Geostand. Geoanalytical Res.* 2001. V. 25. № 1. P. 57–66.
162. Балькин Д.Н., Пузанов А.В., Ельчининова О.А. Редкоземельные элементы в почвах межгорных котловин Алтая // *География и природные ресурсы.* 2015. № 1. С. 105–112.
163. Шавекин А.С., Заякина С.В., Сарыг-Оол Б.Ю., Мягкая И.Н., Жмодик С.М., Лазарева Е.В. Определение рудных содержаний редкоземельных элементов в геологических образцах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым двухструйным плазмотроном // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: химия.* 2021. Т. 14. № 1. С. 59–71.
164. Шавекин А.С., Заякина С.В., Жмодик С.М. Сравнение аналитических возможностей

- установки с дуговым двухструйным аргоновым плазмотроном и комплекса “гранд-поток” при определении редкоземельных элементов в геологических образцах методом атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская Лаборатория. Диагностика Материалов. 2022. Т. 88. № 1. С. 77–82.
165. Rivera-Hernández F., Sumner D.Y., Mangold N., Stack K.M., Forni O., Newsom H., Williams A., Nachon M., L’Haridon J., Gasnault O., Wiens R., Maurice S. Using ChemCam LIBS data to constrain grain size in rocks on Mars: Proof of concept and application to rocks at Yellowknife Bay and Pahrump Hills, Gale crater // *Icarus*. 2019. V. 321. P. 82–98.
 166. Alamelu D., Sarkar A., Aggarwal S.K. Laser-induced breakdown spectroscopy for simultaneous determination of Sm, Eu and Gd in aqueous solution // *Talanta*. 2008. V. 77. № 1. P. 256–261.
 167. Sturm V., Noll R. Laser-induced breakdown spectroscopy of gas mixtures of air, CO₂, N₂, and C₃H₈ for simultaneous C, H, O, and N measurement // *Appl. Opt.* 2003. V. 42. № 30. P. 6221.
 168. Harmon R.S., Senesi G.S. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – A geochemical tool for the 21st century // *Appl. Geochemistry*. 2021. V. 128. P. 104929.
 169. Takahashi T., Thornton B. Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in Laser Induced Breakdown Spectroscopy signals of solids // *Spectrochim. Acta Part B*. 2017. V. 138. P. 31–42.
 170. Labutin T.A., Popov A.M. Comments on “Detection of rare earth elements in Powder River Basin sub-bituminous coal ash using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)” by Phuoc et al. // *Fuel*. 2016. V. 167. P. 375–376.
 171. Popov A.M., Zaytsev S.M., Seliverstova I. V., Zakuskin A.S., Labutin T.A. Matrix effects on laser-induced plasma parameters for soils and ores // *Spectrochim. Acta Part B*. 2018. V. 148. P. 205–210.
 172. Bhatt C.R., Jain J.C., McIntyre D.L. Investigating the CO₂ pressure effect on underwater laser-induced plasma emission of Eu and Yb // *Spectrochim. Acta Part B*. 2018. V. 149. P. 42–47.
 173. Grassi R., Grifoni E., Gufoni S., Legnaioli S., Lorenzetti G., Macro N., Menichetti L., Pagnotta S., Poggialini F., Schiavo C., Palleschi V. Three-dimensional compositional mapping using double-pulse micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique // *Spectrochim. Acta Part B*. 2017. V. 127. P. 1–6.
 174. Zakuskin A.S., Popov A.M., Zaytsev S.M., Zorov N.B., Belkov M. V., Labutin T.A. Orthogonal and Collinear Configurations in Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectrometry to Improve Sensitivity in Chlorine Determination // *J. Appl. Spectrosc.* 2017.

- V. 84. № 2. P. 319–323.
175. Bhatt C.R., Hartzler D., Jain J.C., McIntyre D.L. Evaluation of analytical performance of double pulse laser-induced breakdown spectroscopy for the detection of rare earth elements // *Opt. Laser Technol.* 2020. V. 126. P. 106110.
 176. Wang X., Motto-Ros V., Panczer G., De Ligny D., Yu J., Benoit J.M., Dussossoy J.L., Peugeot S. Mapping of rare earth elements in nuclear waste glass–ceramic using micro laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrochim. Acta Part B.* 2013. V. 87. P. 139–146.
 177. Fabre C., Devismes D., Moncayo S., Pelascini F., Trichard F., Lecomte A., Bousquet B., Cauzid J., Motto-Ros V. Elemental imaging by laser-induced breakdown spectroscopy for the geological characterization of minerals // *J. Anal. At. Spectrom.* 2018. V. 33. № 8. P. 1345–1353.
 178. Gaft M., Raichlin Y., Pelascini F., Panzer G., Motto Ros V. Imaging rare-earth elements in minerals by laser-induced plasma spectroscopy: Molecular emission and plasma-induced luminescence // *Spectrochim. Acta Part B.* 2019. V. 151. P. 12–19.
 179. Martin M.Z., Fox R. V., Miziolek A.W., DeLucia F.C., André N. Spectral analysis of rare earth elements using laser-induced breakdown spectroscopy // *Next-Generation Spectroscopic Technologies VIII* / ed. Druy M.A., Crocombe R.A., Bannan D.P. 2015. V. 9482. P. 94820G.
 180. Gaft M., Nagli L., Gorychev A., Raichlin Y. Rare-earth elements detection using diatomic molecular laser-induced plasma spectroscopy // *Spectrochim. Acta Part B.* 2022. V. 192. P. 106426.
 181. Abedin K.M., Haider A.F.M.Y., Rony M.A., Khan Z.H. Identification of multiple rare earths and associated elements in raw monazite sands by laser-induced breakdown spectroscopy // *Opt. Laser Technol.* 2011. V. 43. № 1. P. 45–49.
 182. Devangad P., Tamboli M., Shameem K.M.M., Nayak R., Patil A., Unnikrishnan V.K., Santhosh C., Kumar G.A. Spectroscopic identification of rare earth elements in phosphate glass // *Laser Phys.* 2018. V. 28. № 1. P. 015703.
 183. Dwivedi Y., Thakur S.N., Rai S.B. Laser induced breakdown spectroscopy diagnosis of rare earth doped optical glasses // *Appl. Opt.* 2010. V. 49. № 13. P. C42.
 184. Maji S., Kumar S., Sundararajan K., Sankaran K. Feasibility study for quantification of lanthanides in LiF–KCl salt by laser induced breakdown spectroscopy // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. V. 314. № 2. P. 1279–1285.
 185. Unnikrishnan V.K., Nayak R., Devangad P., Tamboli M.M., Santhosh C., Kumar G.A., Sardar D.K. Calibration based laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for quantitative analysis of doped rare earth elements in phosphors // *Mater. Lett.* 2013. V. 107.

- P. 322–324.
186. Devangad P., Unnikrishnan V.K., Nayak R., Tamboli M.M., Muhammed Shameem K.M., Santhosh C., Kumar G.A., Sardar D.K. Performance evaluation of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for quantitative analysis of rare earth elements in phosphate glasses // *Opt. Mater. (Amst)*. 2016. V. 52. P. 32–37.
 187. Bhatt C.R., Jain J.C., Goueguel C.L., McIntyre D.L., Singh J.P. Measurement of Eu and Yb in aqueous solutions by underwater laser induced breakdown spectroscopy // *Spectrochim. Acta Part B*. 2017. V. 137. P. 8–12.
 188. Yang X., Hao Z., Shen M., Yi R., Li J., Yu H., Guo L., Li X., Zeng X., Lu Y. Simultaneous determination of La, Ce, Pr, and Nd elements in aqueous solution using surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy // *Talanta*. 2017. V. 163. P. 127–131.
 189. Yun J.-I., Bundschuh T., Neck V., Kim J.-I. Selective Determination of Europium(III) Oxide and Hydroxide Colloids in Aqueous Solution by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 2001. V. 55. № 3. P. 273–278.
 190. Myhre K.G., Mehta M.J., Martin M.Z., Du M. Laser Induced Breakdown Spectroscopy analysis of europium and samarium in aluminum oxide // *Spectrochim. Acta Part B*. 2018. V. 149. P. 30–34.
 191. Labutin T.A., Zaytsev S.M., Popov A.M., Zorov N.B. A novel approach to sensitivity evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy for rare earth elements determination // *J. Anal. At. Spectrom.* 2016. V. 31. № 11. P. 2223–2226.
 192. Senesi G.S., Harmon R.S., Hark R.R. Field-portable and handheld laser-induced breakdown spectroscopy: Historical review, current status and future prospects // *Spectrochim. Acta Part B*. 2021. V. 175. P. 106013.
 193. Rakovský J., Čermák P., Musset O., Veis P. A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications // *Spectrochim. Acta Part B*. 2014. V. 101. P. 269–287.
 194. Manard B.T., Wylie E.M., Willson S.P. Analysis of Rare Earth Elements in Uranium Using Handheld Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (HH LIBS) // *Appl. Spectrosc.* 2018. V. 72. № 11. P. 1653–1660.
 195. Hartzler D.A., Bhatt C.R., Jain J.C., McIntyre D.L. Evaluating Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Sensor Technology for Rapid Source Characterization of Rare Earth Elements // *J. Energy Resour. Technol.* 2019. V. 141. № 7. P. 1–14.
 196. Tognoni E., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V. Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art // *Spectrochim. Acta Part B*. 2010. V. 65. № 1. P. 1–14.

197. Barbini R., Colao F., Lazic V., Fantoni R., Palucci A., Angelone M. On board LIBS analysis of marine sediments collected during the XVI Italian campaign in Antarctica // *Spectrochim. Acta Part B*. 2002. V. 57. № 7. P. 1203–1218.
198. Колесник О.Н., Колесник А.Н. Особенности химического и минерального состава железо-марганцевых конкреций чукотского моря // *Геология и геофизика*. 2013. Т. 54. № 7. С. 853–863.
199. Ciucci A., Corsi M., Palleschi V., Rastelli S., Salvetti A., Tognoni E. New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 1999. V. 53. № 8. P. 960–964.
200. Cristoforetti G., De Giacomo A., Dell’Aglia M., Legnaioli S., Tognoni E., Palleschi V., Omenetto N. Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion // *Spectrochim. Acta Part B*. 2010. V. 65. № 1. P. 86–95.
201. Tognoni E., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Mueller M., Panne U., Gornushkin I. A numerical study of expected accuracy and precision in Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma // *Spectrochim. Acta Part B*. 2007. V. 62. № 12. P. 1287–1302.
202. Galbács G. A critical review of recent progress in analytical laser-induced breakdown spectroscopy // *Anal. Bioanal. Chem.* 2015. V. 407. № 25. P. 7537–7562.
203. Shabanov S. V., Gornushkin I.B. Geometrical effects in data collection and processing for calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2018. V. 204. P. 190–205.
204. Takahashi T., Thornton B., Ohki K., Sakka T. Calibration-free analysis of immersed brass alloys using long-ns-duration pulse laser-induced breakdown spectroscopy with and without correction for nonstoichiometric ablation // *Spectrochim. Acta Part B*. 2015. V. 111. P. 8–14.
205. Matsumoto A., Tamura A., Koda R., Fukami K., Ogata Y.H., Nishi N., Thornton B., Sakka T. A calibration-free approach for on-site multi-element analysis of metal ions in aqueous solutions by electrodeposition-assisted underwater laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrochim. Acta Part B*. 2016. V. 118. P. 45–55.
206. Cavalcanti G.H., Teixeira D.V., Legnaioli S., Lorenzetti G., Pardini L., Palleschi V. One-point calibration for calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy quantitative analysis // *Spectrochim. Acta Part B*. 2013. V. 87. P. 51–56.
207. Gaudiuso R., Dell’Aglia M., De Pascale O., Santagata A., De Giacomo A. Laser-induced plasma analysis of copper alloys based on Local Thermodynamic Equilibrium: An

- alternative approach to plasma temperature determination and archeometric applications // *Spectrochim. Acta Part B*. 2012. V. 74–75. P. 38–45.
208. Gornushkin I.B., Anzano J.M., King L.A., Smith B.W., Omenetto N., Winefordner J.D. Curve of growth methodology applied to laser-induced plasma emission spectroscopy // *Spectrochim. Acta Part B*. 1999. V. 54. № 3–4. P. 491–503.
209. Aragón C., Aguilera J.A. CSigma graphs: A new approach for plasma characterization in laser-induced breakdown spectroscopy // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2014. V. 149. P. 90–102.
210. Aragón C., Aguilera J.A. Direct analysis of aluminum alloys by CSigma laser-induced breakdown spectroscopy // *Anal. Chim. Acta*. 2018. V. 1009. P. 12–19.
211. Grifoni E., Legnaioli S., Lorenzetti G., Pagnotta S., Poggialini F., Palleschi V. From Calibration-Free to Fundamental Parameters Analysis: A comparison of three recently proposed approaches // *Spectrochim. Acta Part B*. 2016. V. 124. P. 40–46.
212. Golloch A., Wilke K. Fast Survey Analysis of Gold Alloys by Means of a Spark Emission Spectrometer and Multivariate Calibration // *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. V. 12. № 10. P. 1225–1230.
213. Zhang T., Tang H., Li H. Chemometrics in laser-induced breakdown spectroscopy // *J. Chemom.* 2018. V. 32. № 11. P. e2983.
214. Panchuk V., Yaroshenko I., Legin A., Semenov V., Kirsanov D. Application of chemometric methods to XRF-data – A tutorial review // *Anal. Chim. Acta*. 2018. V. 1040. P. 19–32.
215. Schramm R. Chemometric methods in energy dispersive X-ray fluorescence // *Anal. Chim. Acta*. 2000. V. 420. № 2. P. 197–203.
216. Brereton R.G. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. New York: Wiley, 2003. 489 p.
217. Molt K., Schramm R. Application of factor analysis in EDXRF // *Fresenius. J. Anal. Chem.* 1997. V. 359. № 1. P. 61–66.
218. Moros J., Gredilla A., Fdez-Ortiz de Vallejuelo S., de Diego A., Madariaga J.M., Garrigues S., de la Guardia M. Partial least squares X-ray fluorescence determination of trace elements in sediments from the estuary of Nerbioi-Ibaizabal River // *Talanta*. 2010. V. 82. № 4. P. 1254–1260.
219. Akbulut S. Validation of classical quantitative fundamental parameters method using multivariate calibration procedures for trace element analysis in ED-XRF // *J. Anal. At. Spectrom.* 2014. V. 29. № 5. P. 853–860.
220. Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Хемометрика в аналитической химии.

- М.: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 2006. 132 С.
221. Soriano-Disla J.M., Janik L., McLaughlin M.J., Forrester S., Kirby J., Reimann C. The use of diffuse reflectance mid-infrared spectroscopy for the prediction of the concentration of chemical elements estimated by X-ray fluorescence in agricultural and grazing European soils // *Appl. Geochemistry*. 2013. V. 29. P. 135–143.
 222. Malherbe J., Claverie F. Toward chromium speciation in solids using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry Cr K β lines // *Anal. Chim. Acta*. 2013. V. 773. P. 37–44.
 223. Kucheryavskiy S., Zhilin S., Rodionova O., Pomerantsev A. Procrustes Cross-Validation—A Bridge between Cross-Validation and Independent Validation Sets // *Anal. Chem*. 2020. V. 92. № 17. P. 11842–11850.
 224. Pomerantsev A.L., Rodionova O.Y. Procrustes Cross-Validation of short datasets in PCA context // *Talanta*. 2021. V. 226. P. 122104.
 225. Esbensen K.H., Geladi P. Principles of Proper Validation: use and abuse of re-sampling for validation // *J. Chemom.* 2010. V. 24. № 3–4. P. 168–187.
 226. Xu L., Schechter I. Wavelength Selection for Simultaneous Spectroscopic Analysis. Experimental and Theoretical Study // *Anal. Chem*. 1996. V. 68. № 14. P. 2392–2400.
 227. Andersen C.M., Bro R. Variable selection in regression—a tutorial // *J. Chemom.* 2010. V. 24. № 11–12. P. 728–737.
 228. Engel J., Gerretzen J., Szymańska E., Jansen J.J., Downey G., Blanchet L., Buydens L.M.C. Breaking with trends in pre-processing? // *TrAC Trends Anal. Chem*. 2013. V. 50. P. 96–106.
 229. Brereton R.G., Jansen J., Lopes J., Marini F., Pomerantsev A., Rodionova O., Roger J.M., Walczak B., Tauler R. Chemometrics in analytical chemistry—part I: history, experimental design and data analysis tools // *Anal. Bioanal. Chem*. 2017. V. 409. № 25. P. 5891–5899.
 230. Brereton R.G., Jansen J., Lopes J., Marini F., Pomerantsev A., Rodionova O., Roger J.M., Walczak B., Tauler R. Chemometrics in analytical chemistry—part II: modeling, validation, and applications // *Anal. Bioanal. Chem*. 2018. V. 410. № 26. P. 6691–6704.
 231. Brereton R.G. *Applied Chemometrics for Scientists*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. 1–379 p.
 232. Martin M., Martin R.C., Allman S., Brice D., Wymore A., Andre N. Quantification of rare earth elements using laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrochim. Acta Part B*. 2015. V. 114. P. 65–73.
 233. Bhatt C.R., Yueh F.Y., Singh J.P. Univariate and multivariate analyses of rare earth elements by laser-induced breakdown spectroscopy // *Appl. Opt*. 2017. V. 56. № 8. P. 2280.
 234. Müller S., Meima J.A., Rammlmair D. Detecting REE-rich areas in heterogeneous drill

- cores from Storkwitz using LIBS and a combination of k-means clustering and spatial raster analysis // *J. Geochemical. Explor.* 2021. V. 221. P. 106697.
235. Bhatt C.R., Jain J.C., Goueguel C.L., McIntyre D.L., Singh J.P. Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) // *Appl. Spectrosc.* 2018. V. 72. № 1. P. 114–121.
 236. Rethfeldt N., Brinkmann P., Riebe D., Beitz T., Köllner N., Altenberger U., Löhmannsröben H.-G. Detection of Rare Earth Elements in Minerals and Soils by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Using Interval PLS // *Minerals.* 2021. V. 11. № 12. P. 1379.
 237. Martin M.Z., Allman S., Brice D.J., Martin R.C., Andre N.O. Exploring laser-induced breakdown spectroscopy for nuclear materials analysis and in-situ applications // *Spectrochim. Acta Part B.* 2012. V. 74–75. P. 177–183.
 238. Castro J.P., Babos D.V., Pereira-Filho E.R. Calibration strategies for the direct determination of rare earth elements in hard disk magnets using laser-induced breakdown spectroscopy // *Talanta.* 2020. V. 208. P. 120443.
 239. Harmon R., Hark R., Throckmorton C., Plumer J., Hendrickx J., Harrison J., Harmon K. Fusion of spectral data from multiple handheld analyzers (LIBS, XRF and Raman) for chemical analysis and classification of soil. Vicksburg, 2020. 1–56 p.
 240. Zaytsev S.M., Krylov I.N., Popov A.M., Zorov N.B., Labutin T.A. Accuracy enhancement of a multivariate calibration for lead determination in soils by laser induced breakdown spectroscopy // *Spectrochim. Acta Part B.* 2018. V. 140. P. 65–72.
 241. Safi A., Campanella B., Grifoni E., Legnaioli S., Lorenzetti G., Pagnotta S., Poggialini F., Ripoll-Seguer L., Hidalgo M., Palleschi V. Multivariate calibration in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy quantitative analysis: The dangers of a ‘black box’ approach and how to avoid them // *Spectrochim. Acta Part B.* 2018. V. 144. P. 46–54.
 242. Guo G., Niu G., Shi Q., Lin Q., Tian D., Duan Y. Multi-element quantitative analysis of soils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with univariate and multivariate regression methods // *Anal. Methods.* 2019. V. 11. № 23. P. 3006–3013.
 243. D’Andrea E., Pagnotta S., Grifoni E., Legnaioli S., Lorenzetti G., Palleschi V., Lazzerini B. A hybrid calibration-free/artificial neural networks approach to the quantitative analysis of LIBS spectra // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 2015. V. 118. № 3. P. 353–360.
 244. Chen T., Zhang T., Li H. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with machine learning in geochemical and environmental resources exploration // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2020. V. 133. P. 116113.
 245. West M., Ellis A.T., Potts P.J., Strelcić C., Vanhoof C., Wobrauschek P. 2015 Atomic Spectrometry Update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and their

- applications // *J. Anal. At. Spectrom.* 2015. V. 30. № 9. P. 1839–1889.
246. Vanhoof C., Bacon J.R., Fittschen U.E.A., Vincze L. Atomic spectrometry update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications // *J. Anal. At. Spectrom.* 2021. V. 36. № 9. P. 1797–1812.
247. Kirsanov D., Panchuk V., Goydenko A., Khaydukova M., Semenov V., Legin A. Improving precision of X-ray fluorescence analysis of lanthanide mixtures using partial least squares regression // *Spectrochim. Acta Part B.* 2015. V. 113. P. 126–131.
248. Debus B., Kirsanov D.O., Panchuk V.V., Semenov V.G., Legin A. Three-point multivariate calibration models by correlation constrained MCR-ALS: A feasibility study for quantitative analysis of complex mixtures // *Talanta.* 2017. V. 163. P. 39–47.
249. Aidene S., Khaydukova M., Pashkova G., Chubarov V., Savinov S., Semenov V., Kirsanov D., Panchuk V. Does chemometrics work for matrix effects correction in X-ray fluorescence analysis? // *Spectrochim. Acta Part B.* 2021. V. 185. P. 106310.
250. Kjeldahl K., Bro R. Some common misunderstandings in chemometrics // *J. Chemom.* 2010. V. 24. № 7–8. P. 558–564.
251. Leardi R. Experimental design in chemistry: A tutorial // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 652. № 1–2. P. 161–172.
252. Araujo P.W., Brereton R.G. Experimental design III. Quantification // *TrAC Trends Anal. Chem.* 1996. V. 15. № 3. P. 156–163.
253. Taguchi G., Konishi S. Taguchi methods: orthogonal arrays and linear graphs; tools for quality engineering. ASI press, 1987.
254. Montgomery D.C.C. Design and Analysis of Experiments. 8th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2017.
255. Brereton R.G. Multilevel multifactor designs for multivariate calibration // *Analyst.* 1997. V. 122. № 12. P. 1521–1529.
256. Shulyumova A., Maltsev A., Umarova N. Multivariate calibration in TXRF analysis of water // *X-Ray Spectrom.* 2018. V. 47. № 5. P. 396–404.
257. Kirsanov D., Panchuk V., Agafonova-Moroz M., Khaydukova M., Lumpov A., Semenov V., Legin A. A sample-effective calibration design for multiple components // *Analyst.* 2014. V. 139. № 17. P. 4303–4309.
258. Зарубина Н.В., Блохтн М.Г., Михайлик П.Е., Сергеев А.С. Определение элементного состава стандартных образцов железомарганцевых образований методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Стандартные образцы.* 2014. № 3. С. 33–44.
259. Шульга Н.А., Дроздова А.Н., Пересыпкин В.И. Железомарганцевые конкреции

- карского моря: связь органического вещества с рудными элементами // Доклады Академии Наук. 2017. Т. 472. № 6. С. 697–700.
260. Zelenski M.E., Fischer T.P., de Moor J.M., Marty B., Zimmermann L., Ayalew D., Nekrasov A.N., Karandashev V.K. Trace elements in the gas emissions from the Erta Ale volcano, Afar, Ethiopia // *Chem. Geol.* 2013. V. 357. P. 95–116.
261. Николаев Ю.Н., Калько И.А., Митоян Р.А., Сидорина Ю.Н. Использование полевого рентген-флуоресцентного анализа при поисках медно-порфирового оруденения // *Руды и металлы.* 2011. № 3–4. С. 127–128.
262. Hark R.R., Throckmorton C.S., Harmon R.S., Plumer J.R., Harmon K.A., Harrison J.B., Hendrickx J.M.H., Clausen J.L. Multianalyzer Spectroscopic Data Fusion for Soil Characterization // *Appl. Sci.* 2020. V. 10. № 23. P. 1–19.
263. McKay M.D., Beckman R.J., Conover W.J. Comparison of Three Methods for Selecting Values of Input Variables in the Analysis of Output from a Computer Code // *Technometrics.* 1979. V. 21. № 2. P. 239–245.
264. Steinberg D.M., Lin D.K.J. A construction method for orthogonal Latin hypercube designs // *Biometrika.* 2006. V. 93. № 2. P. 279–288.
265. Zaytsev S.M., Krylov I.N. Plasma model [Electronic resource]. URL: <http://plasma.chem.msu.ru/>.
266. Kramida A., Ralchenko Y., Reader J. NIST Atomic Spectra Database, version 5, National Institute of Standards and Technology [Electronic resource] // National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2014. V. [Online]. URL: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/lib-form.html>.
267. Zaytsev S.M., Popov A.M., Labutin T.A. Stationary model of laser-induced plasma: Critical evaluation and applications // *Spectrochim. Acta Part B.* 2019. V. 158. P. 105632.
268. Popov A.M., Akhmetzhanov T.F., Labutin T.A., Zaytsev S.M., Zorov N.B., Chekalin N. V. Experimental measurements of Stark widths for Mn I lines in long laser spark // *Spectrochim. Acta Part B.* 2016. V. 125. P. 43–51.
269. Bengoechea J., Aragón C., Aguilera J.A. Asymmetric Stark broadening of the Fe I 538.34 nm emission line in a laser induced plasma // *Spectrochim. Acta Part B.* 2005. V. 60. № 7–8. P. 897–904.
270. Konjević N. Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications // *Phys. Rep.* 1999. V. 316. № 6. P. 339–401.
271. Sievers P., Weber T., Michel T., Klammer J., Büermann L., Anton G. Bayesian deconvolution as a method for the spectroscopy of X-rays with highly pixelated photon counting detectors // *J. Instrum.* 2012. V. 7. № 3. P. 1–19.

272. Esbensen K.H., Guyot D., Westad F., Houmoller L.P. *Multivariate Data Analysis - in Practice: An Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design*. Oslo: CAMO Process AS, 2002. 598 p.
273. Pomerantsev A.L. *Chemometrics in Excel // Chemometrics in Excel*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014. 1–313 p.
274. ГОСТ Р ИСО 16269-4-2017. Статистические методы. Статистическое представление данных. М.: Стандартинформ. 2015.
275. Merten J.A., Smith B.W., Omenetto N. Local thermodynamic equilibrium considerations in powerchip laser-induced plasmas // *Spectrochim. Acta Part B*. 2013. V. 83–84. P. 50–55.
276. Carranza J.E., Gibb E., Smith B.W., Hahn D.W., Winefordner J.D. Comparison of nonintensified and intensified CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy // *Appl. Opt.* 2003. V. 42. № 30. P. 6016.
277. Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E., Alberto Benedetti P., Brioschi F., Ferrario F. Quantitative analysis of aluminium alloys by low-energy, high-repetition rate laser-induced breakdown spectroscopy // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. V. 21. № 7. P. 697.
278. Pashkova G. V., Chubarov V.M., Akhmetzhanov T.F., Zhilicheva A.N., Mukhamedova M.M., Finkelshtein A.L., Belozerova O.Y. Total-reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the direct elemental analysis of ores: Application to iron, manganese, ferromanganese, nickel-copper sulfide ores and ferromanganese nodules // *Spectrochim. Acta Part B*. 2020. V. 168.
279. Labutin T.A., Zaytsev S.M., Popov A.M., Seliverstova I. V., Bozhenko S.E., Zorov N.B. Comparison of the thermodynamic and correlation criteria for internal standard selection in laser-induced breakdown spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B*. 2013. V. 87. P. 57–64.
280. Multari R.A., Foster L.E., Cremers D.A., Ferris M.J. Effect of Sampling Geometry on Elemental Emissions in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 1996. V. 50. № 12. P. 1483–1499.
281. Eppler A.S., Cremers D.A., Hickmott D.D., Ferris M.J., Koskelo A.C. Matrix Effects in the Detection of Pb and Ba in Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 1996. V. 50. № 9. P. 1175–1181.
282. Allus M.A., Brereton R.G., Nickless G. The use of experimental design, multilinear regression, ANOVA, confidence bands and leverage in a study of the influence of metals on the growth of barley seedlings // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 1989. V. 6. № 1. P. 65–80.
283. Vogt D.S., Rammelkamp K., Schröder S., Hübers H.W. Molecular emission in laser-induced breakdown spectroscopy: An investigation of its suitability for chlorine

- quantification on Mars // *Icarus*. 2018. V. 302. P. 470–482.
284. Álvarez C., Pisonero J., Bordel N. Quantification of fluorite mass-content in powdered ores using a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy method based on the detection of minor elements and CaF molecular bands // *Spectrochim. Acta Part B*. 2014. V. 100. P. 123–128.
285. Sperança M.A., Nascimento P.A.M., Pereira F.M.V. Impurity in sugarcane juice as mineral content: A prospect for analysis using energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and chemometrics // *Microchem. J*. 2021. V. 164. P. 105951.