

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Сушков Николай Иванович

**Сочетание лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии
и спектроскопии комбинационного рассеяния света
для установления взаимосвязей
элементного и молекулярного состава зоопланктона**

Специальность 1.4.2. Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва — 2025

Диссертация подготовлена на кафедре лазерной химии
химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Научный
руководитель

Лабутин Тимур Александрович
Кандидат химических наук

Официальные
оппоненты

Пупышев Александр Алексеевич
Доктор химических наук, профессор
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
Физико-технологический институт, профессор
кафедры физико-химических методов анализа

Зуев Борис Константинович
Доктор технических наук, профессор
ФГБУН Ордена Ленина и Ордена Октябрьской
Революции Институт геохимии и аналитической хи-
мии им. В.И. Вернадского Российской академии наук,
главный научный сотрудник, заведующий
лабораторией сенсоров и определения
газообразующих примесей

Кирсанов Дмитрий Олегович
Доктор химических наук
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет», Институт химии,
профессор кафедры аналитической химии

Защита диссертации состоится 12 ноября 2025 г. в 15 ч 00 мин на за-
седании диссертационного совета МГУ.014.5 Московского государствен-
ного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва,
ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, химический
факультет, аудитория 446.

Электронный адрес: dissovet02.00.02@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной
библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на
сайте: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3501>

Автореферат разослан « »

2025 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Ананьева И. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Биогеохимические исследования морей и океанов требуют получения самой разнообразной информации, в том числе о химическом (в том числе элементном) составе биоты с разрешением во времени и пространстве. Для этих исследований имеют большое значение скорость анализа и возможность его выполнения в реальном времени, т.е. непосредственно на борту научно-исследовательского судна или подводного аппарата. Если такая возможность имеется, то становится возможным и быстрое принятие решений по ходу экспедиции (уточнение курса, дополнительный отбор проб и пр.), что существенно повышает эффективность работы [1]. Однако применение ряда высокоточных методов элементного анализа затрудняется сложной процедурой подготовки проб к анализам — озоления образцов с “выжиганием” органической компоненты и последующим химическим разложением минерального остатка [2].

Для работы на борту судна желательны экспрессные прямые методы, не требующие вскрытия пробы и удобные в условиях экспедиции. Среди методов элементного анализа таковыми являются рентгенофлуоресцентная спектроскопия (**РФС**) и лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (**ЛИЭС**). В соответствии с физическими принципами, лежащими в основе этих методов, РФС предпочтительно использовать при определении относительно тяжёлых элементов в объектах минеральной природы, тогда как ЛИЭС имеет преимущество при определении лёгких элементов, таких как водород, литий, бериллий, бор, в разнообразных матрицах, в том числе в биологических тканях. Важное достоинство ЛИЭС — возможность локального анализа с получением профиля концентрации по глубине объекта, а также бесконтактного анализа, что позволяет проводить измерения дистанционно, в т.ч. под водой на больших глубинах или в космосе. Многие годы ЛИЭС используется для изучения объектов с органическими матрицами (картирование распределения элементов в биологических тканях, анализ бактерий, растений, пищевых продуктов, объектов культурного наследия, медицинская диагностика) [3].

Комплексное изучение химического состава можно осуществить путём совмещения ЛИЭС с другими прямыми методами анализа, дающими информацию о молекулярном составе образца. Практически идентичное устройство приборов делает перспективным сочетание ЛИЭС со спектроскопией комбинационного рассеяния света (**СКР**). Этот метод широко применяется для

идентификации химических соединений и для анализа упорядоченности структур в геологии, биохимии, химической промышленности, анализе пищевых и фармацевтических продуктов. В СКР можно наблюдать сигналы оксоанионов неметаллов, к которым ЛИЭС малочувствительна. Как и в ЛИЭС, в СКР возможен неразрушающий локальный и дистанционный анализ.

Для наиболее полного извлечения информации из комбинированных данных двух методов целесообразно использовать математические алгоритмы обработки многомерных данных (от метода главных компонент до более сложных методов разложения матриц и разрешения кривых). По их результатам можно судить о том, как изменение элементного состава находит своё отражение в особенностях молекулярного состава, а также выделять группы образцов, сходные по какому-либо скрытому признаку [4].

Одна из актуальных научных задач, которая может решаться с применением сочетания ЛИЭС и СКР, связана с анализом зоопланктона. Относительно недавно было обнаружено, что некоторые виды морских ракообразных способны к аномальному накоплению ряда химических элементов в своих тканях [5]. Причины и механизмы этого явления пока не выяснены. По-видимому, для их установления целесообразно комплексное изучение химического состава тканей, а также поиск корреляций между особенностями элементного и молекулярного состава.

Целью настоящей работы была оценка возможностей сочетания лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и математических методов обработки многомерных данных, имея в виду использование этого сочетания для оценки элементного и молекулярного состава морского зоопланктона и выявления связей между этими составами.

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

1. Изучение эволюции температуры и электронной плотности лазерной плазмы, образующейся при испарении зоопланктона, для выбора временных параметров регистрации эмиссионных линий для аналитических измерений.

2. Расчёт состава по данным ЛИЭС с использованием образцов сравнения и без них. Сравнение результатов определения состава методом ЛИЭС без образцов сравнения (ЛИЭС БОС), ЛИЭС с градуировочной зависимостью и данных независимого анализа.

3. Оценка применимости ЛИЭС БОС для исследования зоопланктона.
4. Анализ структуры данных ЛИЭС и спектроскопии комбинационного рассеяния света с использованием метода главных компонент и неотрицательного матричного разложения для выявления характеристичных сигналов.
5. Оценка эффективности сочетания ЛИЭС, СКР и математических методов обработки многомерных данных на примере кластеризации образцов и выявления корреляций между элементным и молекулярным составом образцов зоопланктона.

Объектами исследования являлись образцы морского зоопланктона Северного Ледовитого океана и Чёрного моря, а также стандартные образцы химического состава животных и растительных тканей.

Предметом исследования были способы определения элементного и молекулярного состава зоопланктона (и взаимосвязей этих составов) с использованием ЛИЭС, СКР света и методов хеометрики.

Методология и методы исследования. Сочетание лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Обработка полученных спектров с помощью математических методов анализа многомерных данных.

Научная новизна:

1. Предложена интегральная метрика для оценки погрешности анализа — множитель правильности. Она показывает степень отклонения измеренных значений от эталонных; при этом 10 % результатов с наибольшими отличиями считаются выбросами, что позволяет избегать чрезмерного влияния краёв распределения, учитывая и систематическое отклонение результатов от истинного. В настоящей работе множитель правильности использован для оценки метрологических характеристик аналитических методик.

2. Показано, что наибольший вклад в дисперсию результата при определении соотношений элементов методом ЛИЭС БОС вносят неопределённость температуры и интенсивностей рассматриваемой пары эмиссионных линий (примерно по 40 %). Оставшаяся часть погрешности обусловлена неопределённостью вероятностей соответствующих переходов. Вклад электронной плотности пренебрежимо мал по сравнению с другими слагаемыми. Проведённый систематический анализ правильности при элементном анализе морского зоопланктона методом

ЛИЭС позволил предложить способы прямого полуколичественного определения Li, B, Na, Mg, P, K, Ca и Sr.

3. Установлено, что сочетание ЛИЭС и спектроскопии комбинационного рассеяния света с методами анализа многомерных данных (метод главных компонент, неотрицательное матричное разложение и др.) приводит к кластеризации образцов зоопланктона соответственно биологическим таксонам (значение силуэта равно 0.38 для неотрицательного матричного разложения). При этом эмиссионные спектры оказались гораздо более чувствительны к таксономическим различиям, чем спектры комбинационного рассеяния.

4. Показана эффективность обработки объединенных данных ЛИЭС и СКР света с помощью алгоритмов хемометрики (неотрицательное матричное разложение и варианты анализа общих компонент и удельных весов на основе метода главных компонент и анализа независимых компонент, а также силуэтная метрика) для выявления взаимосвязей между элементным и молекулярным составом зоопланктона. Найденные корреляции между сигналами воспроизводятся при использовании всех применённых алгоритмов, что указывает на универсальность подхода и его потенциальную применимость к другим типам биологических объектов. В разложениях матриц спектров зоопланктона всегда наблюдается не менее двух компонент, содержащих сигналы лития. В большинстве случаев одна из этих компонент содержит также сигналы комбинационного рассеяния каротиноидов, другая — сигналы аминокислот (прежде всего триптофана). Обнаружена сильная парная корреляция между интенсивностями сигналов лития в спектрах лазерно-индуцированной плазмы и триптофана в спектрах комбинационного рассеяния для образцов с умеренным содержанием лития (до 70 мкг/г).

Практическая значимость:

В настоящей работе образцы морского зоопланктона были впервые охарактеризованы методами ЛИЭС и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показана возможность прямого полуколичественного определения Li, B, Na, Mg, P, K, Ca и Sr в зоопланктоне методом ЛИЭС, в том числе без образцов сравнения. Предложена метрика для оценки качества результатов анализа — множитель правильности. Показана эффективность математических алгоритмов обработки многомерных данных (прежде всего метода главных компонент и

неотрицательного матричного разложения) для биологически осмысленной кластеризации образцов зоопланктона на основе спектров лазерно-индуцированной плазмы и комбинационного рассеяния. Это важно в контексте методической проблемы разделения смешанной (тотальной) планктонной пробы на отдельные виды планктонных организмов, до настоящего времени не получившей однозначного решения. Применение относительно редко используемых в аналитической химии алгоритмов, таких как неотрицательное матричное разложение и варианты анализа общих компонент и удельных весов на основе метода главных компонент и анализа независимых компонент, позволило предложить способы выявления корреляций между элементным и молекулярным составом анализируемых образцов на основе их спектров лазерно-индуцированной плазмы и комбинационного рассеяния. Представленное сочетание методов позволит глубже понять взаимосвязи элементного и молекулярного состава тканей животных и может быть использовано как удобный и доступный инструмент изучения биохимических процессов — в частности, для установления причин и механизма аномального накопления лития планктонными организмами. Результаты исследования в части разработки способов определения элементного состава биологических тканей без образцов сравнения могут быть применены для полуколичественного анализа зоопланктона на борту научно-исследовательских судов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Учёт результатов моделирования спектров плазменного источника в состоянии локального термодинамического равновесия при выборе экспериментальных условий (испарение ультрафиолетовым лазерным пучком с энергией импульса 19–25 мДж, усреднение спектров не менее чем от 5 точек на поверхности образца с накоплением сигнала от 5–11 импульсов) позволяет найти аналитические линии, свободные от самопоглощения и спектральных помех, для определения Li, B, Na, Mg, P, K, Ca и Sr в образцах животных и растительных тканей методом ЛИЭС как с использованием метода внешних стандартов, так и без образцов сравнения при наблюдении плазмы с оптимальными временными параметрами.

2. ЛИЭС без образцов сравнения позволяет проводить полуколичественное (относительная погрешность 30–80 %) определение соотношений элементов в зоопланктоне при учёте вариаций температуры и электронной плотности в различных зонах лазерно-индуцированной плазмы.

3. Предложенная для интегральной оценки величины систематической погрешности метрика – множитель правильности, – показывающая степень отклонения совокупности экспериментальных результатов от истинных значений, делает более удобным сравнение между собой результатов анализа различных образцов и групп образцов.

4. Применение метода главных компонент и неотрицательного матричного разложения к данным ЛИЭС и спектроскопии комбинационного рассеяния света позволяет выделить особенности химического состава изученных образцов зоопланктона.

5. Анализ общих компонент и удельных весов, метод главных компонент и неотрицательное матричное разложение позволяют выявить корреляции между особенностями элементного (прежде всего Li) и молекулярного состава зоопланктона по спектрам лазерно-индуцированной плазмы и комбинационного рассеяния, при этом выявленные зависимости сохраняются и при исключении собственно линий лития из рассматриваемого набора спектральных данных.

Степень достоверности:

Достоверность получаемых результатов обеспечивалась анализом стандартных образцов химического состава, а также использованием современных средств обработки экспериментальных данных и применением современного спектроскопического оборудования.

Соответствие паспорту научной специальности:

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.2. Аналитическая химия по областям исследований: методы химического анализа (атомная и молекулярная спектроскопия); методическое и математическое обеспечение химического анализа; анализ органических веществ и материалов; анализ объектов окружающей среды.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: на Третьем съезде аналитиков России (Москва, 2017 г.), XXV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2018" (Москва, МГУ, 2018 г.), IX Международной конференции «Физика плазмы и плазменные технологии» (Минск, Беларусь, 2018 г.), 10-м Европейском симпозиуме по лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии "EMSLIBS-2019" (Брно, Чехия, 2019 г.), конференции SciX-2019 (Палм-Спрингс,

США, 2019 г.), 12-ом Зимнем симпозиуме по хеометрике (“WSC-12”) «Современные методы анализа данных» (Саратов, 2020 г.), конференции LIBS-2020 (Киото, Япония, 2020 г.), конференции International Workshop on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Сегед, Венгрия, 2020 г.), 11-м Европейском симпозиуме по лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии “EMSLIBS-2021” (Гихон, Испания, 2021 г.), 13-ом Зимнем симпозиуме по хеометрике “WSC-13” (Москва, 2022 г.), X Международной конференции «Физика плазмы и плазменные технологии» (Минск, Беларусь, 2022 г.), конференции “ICAMDATA-12” (Mola di Bari, Италия, 2022 г.) и 14-ом Зимнем симпозиуме по хеометрике “WSC-14” (Цахкадзор, Армения, 2024 г.). Всего опубликовано 17 текстов тезисов докладов.

Публикации.

По теме диссертации опубликованы 5 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Личный вклад автора:

Личный вклад автора заключался в поиске и анализе литературы по теме работы, проведении экспериментов и обработке их результатов, а также в подготовке текстов публикаций (при участии соавторов). Во всех опубликованных по теме диссертации работах вклад автора является определяющим.

Структура и объём работы:

Работа состоит из введения, списка сокращений, трёх глав, заключения и выводов, благодарностей, библиографии и приложения. Общий объём работы 328 тыс. знаков на 154 страницах, включая 38 рисунков, 18 таблиц, список литературы из 301 наименования и 15 страниц приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора.

Обзор литературы (первая глава) состоит из пяти разделов и начинается с краткого описания основных принципов ЛИЭС, обсуждения характеристик ЛИП и основных подходов к спектроскопической диагностике ЛИП с использованием эмиссионных сигналов атомов и молекул. Также обсуждаются физико-химические аспекты взаимодействия лазерного излучения с биологическими тканями. В следующем разделе ЛИЭС рассматривается как аналитический метод, обсуждаются вопросы её практического применения (подготовка проб, метрологические характеристики, матричные эффекты, нормировка сигнала, многомерные градуировки, валовый и локальный анализ, картирование, особые приложения). Описаны работы, посвящённые ЛИЭС без образцов сравнения (**ЛИЭС БОС**) и моделированию ЛИП. Третий раздел посвящён спектроскопии КР: описаны её физические основы, упомянуты области применения, указаны способы уменьшения нежелательного сигнала флуоресценции. В четвёртом разделе проведён анализ литературы, посвящённой сочетанию ЛИЭС и СКР, преимущественно на уровне аппаратуры, основанном на временной или пространственной селекции сигналов. Пятый раздел содержит краткое рассмотрение хемометрических методов: МГК, НМР, АНК, многоблокового МГК и анализа с использованием общих компонент и удельных весов (ComDim).

Во второй главе (**экспериментальная часть**), состоящей из 10 разделов, описаны экспериментальные методы, вспомогательные программы и технические параметры установок и приборов, использованных для спектроскопического изучения зоопланктона, а также даны сведения об изучаемых образцах зоопланктона и стандартных образцах (**СО**) химического состава, использованных в настоящей работе.

Исследование состоит из двух взаимосвязанных частей: 1) качественная оценка вещественного состава, валовый элементный анализ зоопланктона; и 2) совместный анализ данных ЛИЭС и СКР методами хемометрики для выявления взаимосвязей между элементным и вещественным составом организмов зоопланктона (исследовательский анализ). Первая часть работы выполнена на собранной в нашей лаборатории экспериментальной установке. Вторая часть

работы выполнена в рамках сотрудничества с Университетом г. Сегеда (Венгрия) на серийно выпускаемом оборудовании, предназначенном для локального анализа методами СКР и ЛИЭС с высоким пространственным разрешением.

В разделе «Анализируемые образцы» дана краткая общая характеристика химического состава морского зоопланктона (по данным из литературы), описаны анализируемые образцы планктона, а также СО. Образцы зоопланктона были отобраны в морях Северного Ледовитого океана и в Чёрном море в ходе экспедиций Института Океанологии им. П.П. Ширшова РАН (ИО РАН) в 2014–2017 гг. (сезон лова — с августа по октябрь). Зоопланктон представлял собой животных размером от 2 до 20 мм, среди которых преобладали представители родов *Calanus* и *Thysanoessa*, принадлежащих к таксонам веслоногих и эвфаузиевых раков, соответственно. Животных промывали деионизованной водой, сушили, измельчали и прессовали в таблетки диаметром 8–10 мм при умеренном давлении. Так как поверхность таблеток из зоопланктона была неоднородна, при анализе локальными методами различали тёмные, светлые и промежуточно окрашенные участки.

В разделе «Лабораторная установка для ЛИЭС» описана установка для регистрации спектров лазерно-индуцированной плазмы, собранная на основе Nd:АИГ-лазера, спектрографа Черни–Тёрнера и стробируемой ПЗС-камеры с усилителем яркости. Было проведено сравнение гармоник испаряющего лазера (2-й, $\lambda = 532$ нм; 3-й, $\lambda = 355$ нм; и 4-й, $\lambda = 266$ нм) в отношении метрологических характеристик получаемого эмиссионного сигнала ЛИП; в результате сравнения для дальнейших экспериментов выбрали 4-ю гармонику (энергия импульсов 25 мДж). Спектры регистрировали в 13 спектральных диапазонах шириной около 20 нм с центрами при 213–674 нм (разрешение $\sim 10\,000$). В работе использовали интегральные интенсивности спектральных линий, для расчёта которых их контуры аппроксимировали функцией Лоренца. В следующих разделах описаны характеристики и режимы работы серийных приборов, с помощью которых выполнена вторая часть работы. Атомно-эмиссионный спектрометр Applied Spectra J200 Tandem LA-LIBS instrument использовали для получения спектров ЛИП в диапазоне 186–1049 нм с разрешением около ~ 3000 ; КР-микроскоп Thermo Scientific DXR давал спектры КР в диапазоне 450–3150 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . На участках каждого цвета (тёмные, светлые, промежуточной

окраски) мы записывали не менее 3 спектров КР, т.е. не менее 9 спектров для каждого образца.

В дальнейших разделах экспериментальной части изложены: операции по предварительной обработке спектров с помощью вспомогательного программного обеспечения; алгоритм моделирования молекулярного спектра CN для оценки температуры плазмы; процедура обработки изображений детектора для оценки распределения интенсивности сигнала по высоте плазмы; методики расчёта температуры и электронной плотности плазмы; оптимизация условий эксперимента для количественного анализа методом ЛИЭС; принципы выбора аналитических линий с использованием моделирования спектров плазмы; алгоритм оценки элементного состава образца методом ЛИЭС БОС и процедуры предварительной обработки спектров перед применением алгоритмов математической обработки многомерных данных.

Основные результаты диссертации и их обсуждение представлены в главе 3 (**обсуждение результатов**), которая состоит из двух разделов. Раздел 3.1 посвящён количественному элементному анализу зоопланктона методом ЛИЭС, а в разделе 3.2 обсуждается исследование спектров зоопланктона методами хемотрики.

Раздел 3.1 начинается обсуждением временной эволюции лазерной плазмы различных биологических материалов в диапазоне 0.5–2 мкс после лазерного импульса. Сравнение временной динамики температуры (T) и электронной плотности (N_e) для образцов животной и растительной ткани (ГСО БОК-2 и ЛБ-1, соответственно) показало, что условия на ранних временах (задержка 500 нс) практически одинаковы для обоих образцов; развитие плазмы протекает схожим образом, но плазма БОК-2 охлаждается быстрее, чем плазма ЛБ-1 (возможно, из-за различий в минеральном составе). Таким образом, матричные эффекты сглаживаются на ранних временах, что согласуется с литературными данными [6].

Чтобы получить спектры с наилучшим возможным соотношением сигнала и шума для расчётов в рамках ЛИЭС БОС, излучение ЛИП животных и растительных образцов регистрировали с разными задержками после лазерного импульса (750 и 1250 нс, соответственно). Стробы всегда составляли 10 % от соответствующей задержки. Температуры плазмы для животных и растительных материалов составили около 11 000 и 9000 К, электронные плотности — около

2×10^{17} и $8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, соответственно. Явной корреляции между параметрами плазмы и элементным составом образцов не наблюдается.

Кроме спектров пространственно-интегрированного излучения лазерной плазмы, мы исследовали и распределение сигналов по высоте плазмы, чтобы добиться её более точной характеристики по T и N_e . Излучение, соответствующее трудновозбуждаемым переходам, наблюдалось в центре плазмы, а легковозбуж-

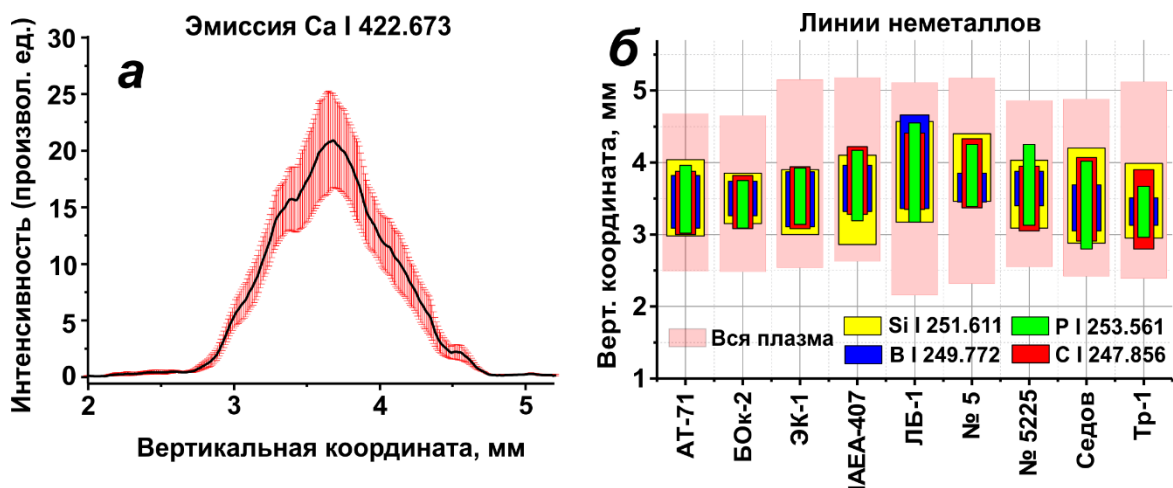


Рисунок 1, а: вертикальный профиль интенсивности излучения линии Ca I при 422.67 нм в зоопланктоне из зал. Седова. Чёрная линия обозначает средние значения, а красными штрихами показана стандартная ошибка среднего значения в каждой точке; б: область эмиссии линий неметаллов в плазме изучаемых образцов.

даемые переходы наблюдались по всей высоте (Рисунок 1). Для проведения количественных измерений мы рассматривали в плазме три равные по размеру зоны, каждая из которых имеет высоту около 0.8 мм и характеризуется своими T и N_e . Количественный состав можно рассчитать как во всей плазме, так и в отдельно взятых зонах.

В рамках изучения элементного состава биологических образцов мы получили три набора данных: 1) результаты, полученные методом градуировочного графика (сокращённо — набор «Град»), 2) результаты ЛИЭС БОС по пространственно-интегрированным сигналам («БОС1»), и 3) результаты ЛИЭС БОС с учётом температуры и электронной плотности в каждой зоне плазмы («БОС2»).

Для построения градуировочных зависимостей использовали СО биологических тканей БОк-2, IAEA-407, ЭК-1, ЛБ-1 и Тр-1. При этом спектры регистрировали с длительными стробами (4–80 мкс), чтобы улучшить соотношение сигнала и шума. При определении В, Са, К и Sr использовали углерод в качестве внутреннего стандарта для снижения влияния матричных эффектов (сигналом сравнения выступала интенсивность линии C I 247.856 нм).

Для облегчения восприятия количественных результатов мы нормировали результаты определения методом ЛИЭС на паспортные значения или на содержания по данным ИСП–АЭС: $c' = c/c_{\text{опор}}$, где c и $c_{\text{опор}}$ — измеренные и опорные значения, соответственно. Тогда в идеальном случае все значения c' будут равны единице. Для оценки качества результатов по всем рассмотренным образцам можно использовать различные метрики, например, среднеквадратическую ошибку (СКО). В работе [7] мы также предложили новую метрику — т.н. множитель правильности, МП. Она рассчитывается следующим образом: значения $c' < 1$ заменяются на $1/c'$, так что теперь все величины показывают степень отклонения конкретного результата от опорного значения. В случае широкого разброса результатов измерений, что характерно для лазерной абляции, формальная проверка на выбросы часто оказывается неэффективной. Чтобы снизить чувствительность формулы к краевым значениям, мы предложили отбрасывать результаты за пределами квантиля уровня 90 % ($r_{0.9}$) для рассматриваемой выборки. Это аналогично применению стандартизированной оценки z для оценки приемлемости результатов измерений (ср. определение неприемлемого результата в ГОСТ ISO 13528-2024). После прибавления единицы получается показатель

мультипликативной природы:
$$\text{МП} = 1 + \sqrt{\frac{1}{n} \sum (r - 1)^2}, \quad \text{где} \quad r = \begin{cases} 1/c', & c' < 1 \\ c', & c' \geq 1 \end{cases}, r < r_{0.9},$$
 а n — число образцов (для данного химического элемента) или элементов (для данного образца). Например, МП, равный 1.5, означает, что результаты совпадают с эталонным значением с точностью до множителя 1.5 (т.е. значения c' лежат примерно между 0.67 и 1.5). Результаты, отбрасываемые при расчёте МП, не являются величинами, искажёнными под действием постороннего фактора (например, попаданием луча испаряющего лазера мимо образца), а появляются в силу особенностей образца и динамики абляции.

В настоящей работе мы воспользовались упрощённым алгоритмом ЛИЭС БОС, который даёт соотношения концентраций элементов вместо их массовых процентов. Этот подход оправдан при анализе высушенных биологических образцов, макроэлементный состав которых довольно постоянен. В Таблице 1 собраны значения МП и СКО для образцов с жирной матрицей (4 образца зоопланктона и ГСО БОк-2) и всех вариантов обработки сигналов. Наилучшее

совпадение ЛИЭС и ИСП–АЭС/МС наблюдается для Са и Р. Относительная погрешность в ЛИЭС в среднем составляет 16 %, в ИСП–АЭС/МС — 26 %.

Общий МП для результатов анализа жирных образцов методом градуировки равен 2.2. Определение неметаллов оказывается более точным, чем определение металлов (МП 1.7 и 2.3, соответственно). Правильность большей части результатов, полученных с помощью подхода БОС1 (по пространственно-интегрированным сигналам) сопоставима с результатами анализа с использованием градуировочного графика, сохраняя ту же тенденцию в отношении металлов и неметаллов.

Таблица 1.
Показатели правильности для жирных образцов (АТ-71, № 5, № 5225, Седов, БОк-2).

Частица	λ , нм	Показатели правильности (для соотношений элемент/углерод)							
		МП				СКО			
		Град	БОС1	БОС1а	БОС2	Град	БОС1	БОС1а	БОС2
B I	249.77	1.4	1.4	2.6	2.1	0.51	0.55	2.3	1.4
Ca I	429.90	1.0	1.7	1.2	1.3	0.19	0.80	0.32	0.35
K I	404.41	1.2	2.1	3.1	2.1	0.39	1.7	3.3	1.5
Li I	610.37	–	1.9	1.6	1.3	–	1.1	0.70	0.50
Li I*	670.78	1.6	–	–	–	0.6	–	–	–
Mg I	383.23	1.1	1.7	1.9	1.4	0.52	0.71	0.91	0.45
Na I	330.24	4.4	2.8	2.7	1.8	0.73	4.6	1.4	0.62
P I	253.56	1.1	1.6	1.6	1.2	0.76	0.88	1.7	0.45
Sr II	407.77	1.0	1.9	1.7	1.6	0.47	0.52	0.61	0.57
Все элементы		2.2	2.0	2.3	1.75	0.55	2.0	1.7	0.79
МП/СКО	металлы	2.3	2.2	2.2	1.83	0.49	2.1	1.6	0.78
	неметаллы	1.7	1.6	2.4	1.61	0.66	0.80	1.9	0.83

“–” = Градуировочную зависимость построить не удалось. МП = множитель правильности. СКО = среднеквадратическая ошибка.

Интегральные показатели выделены жирным шрифтом.

*Нормированное соотношение Li/C в зоопланктоне из залива Седова, равное 1.6, получено методом градуировки по линии Li I 670.78 нм. В остальных пробах зоопланктона содержание Li далеко выходило за верхнюю точку градуировочной зависимости (94–475 мкг/г против 1.44 мкг/г, соответственно), поэтому экстраполяция была бы необоснованной. Это значение не использовали для расчёта МП и СКО.

Сходимость результатов для калия и натрия получается хуже из-за сильного влияния вариаций параметров плазмы на их степень ионизации. Трудноионизируемые неметаллы оказываются менее всего затронуты распространением погрешностей параметров плазмы, так что для них СКО изменяется относительно мало (с 0.66 до 0.80).

Учёт изменения T и N_e в трёх зонах плазмы (БОС2) позволяет добиться наилучшей правильности, превосходя по значению МП даже набор Град.

Метрики для металлов и неметаллов становятся близки друг ко другу (МП 1.8 и 1.6, СКО 0.78 и 0.83). СКО для БОС2 в 2–3 раза меньше, чем для традиционного варианта ЛИЭС БОС, и приближается к таковому для набора Град. Для некоторых отдельных элементов (Na, P) ЛИЭС БОС с коррекцией параметров источника позволяет получить лучший результат, чем градуировочная зависимость.

Методом ЛИЭС БОС удалось успешно определить литий — элемент, для которого в исследуемых образцах практически невозможно было использовать градуировочную зависимость из-за отсутствия подходящих по содержанию лития образцов сравнения. Разработанные способы определения состава биологических материалов также применены для анализа тканей рыб и водных растений из р. Неман (Беларусь) методом ЛИЭС с помощью градуировочных зависимостей. Результаты ЛИЭС сравнивали с результатами РФС. Согласно полученным данным, ЛИЭС имеет преимущество в правильности определения для относительно лёгких элементов (P, K, Ca, Mn, Fe, Cu), уступая РФС при определении более тяжёлых элементов (цинка и стронция).

В подразделе 3.1.4 выполнен анализ влияния различных источников погрешностей на воспроизводимость ЛИЭС БОС с помощью закона распространения неопределённости. Показано, что случайная погрешность анализа, выраженная в виде относительной стандартной ошибки среднего, составляет в среднем 52 %, что согласуется с простой оценкой, приведённой выше. Наибольший вклад в дисперсию соотношения Э/С (в среднем примерно по 40 %) вносят два источника: неопределённость температуры и интенсивностей эмиссионных линий. Оставшаяся часть погрешности (в среднем 18 %) обусловлена неопределённостью вероятностей переходов. Вклад электронной плотности пренебрежимо мал по сравнению с другими слагаемыми.

Второй раздел обсуждения результатов посвящён исследованию взаимосвязей элементного и молекулярного состава зоопланктона методами ЛИЭС и СКР. Для изучения взаимосвязей между особенностями их элементного и молекулярного состава провели совместное изучение спектров ЛИП и КР, полученных в широком спектральном диапазоне от 29 образцов зоопланктона. Раздел 3.2.1 посвящён интерпретации спектров ЛИП и КР. На Рисунке 2 показаны обзорные спектры ЛИП и КР зоопланктона, усреднённые по таксонам.

В разделе 3.2.2 обсуждаются результаты анализа структуры данных ЛИЭС и СКР методом главных компонент и неотрицательного матричного разложения (НМР). Для проведения анализа данных с использованием различных хемометрических алгоритмов мы объединили спектры от тёмных, светлых и промежуточно окрашенных участков образцов по принципу «голова к хвосту». Таким образом, каждому образцу соответствовал один составной спектр, содержащий всю имеющуюся в нашем распоряжении информацию о данном образце.

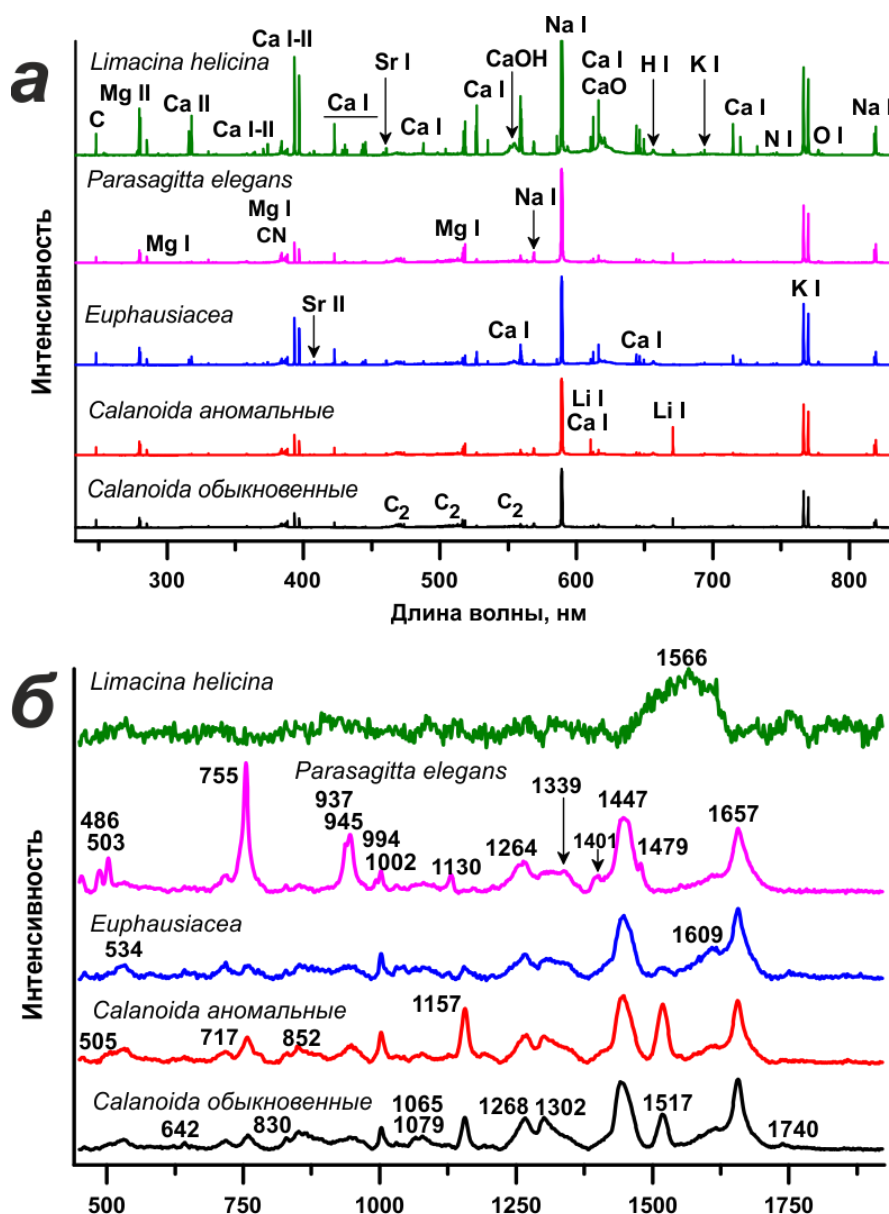


Рисунок 2. Обзорные спектры (а) лазерно-индуцированной плазмы и (б) комбинационного рассеяния исследуемых животных (все из пятен промежуточной окраски).

Спектры усреднены по соответствующим таксонам.

Чтобы изучить структуру данных и обеспечить успешное применение неортогональных методов и алгоритмов сочетания данных, мы использовали метод главных компонент (МГК). График собственных значений для матрицы

эмиссионных спектров имеет излом между 4-й и 5-й ГК, что согласуется с наличием четырёх классов животных в выборке. В разложении, полученном после удаления резонансных линий, можно выделить 5–6 значимых ГК, описывающих 92–94 % дисперсии. Области графиков нагрузок, соответствующих материалу разного цвета, могут сильно различаться по внешнему виду, что указывает на различие элементного состава тканей организмов зоопланктона. Имеется не менее двух ГК с хорошо выраженным сигналом Li, коррелирующим с Mg и Na.

Аналогично ЛИЭС, из спектров КР удалили область $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, содержащую нехарактеристичные сигналы углеводородной цепи, и практически не содержащий сигналов диапазон $1921\text{--}2800\text{ см}^{-1}$. Как и для эмиссионных спектров, эта операция привела к улучшению кластеризации. Наиболее характерная черта в разложении спектров КР методом ГК — выделение в компоненту № 1 набора полос каротиноидов отдельно от большинства других сигналов.

Для нахождения корреляций между особенностями атомного и молекулярного состава образцов мы осуществили сочетание данных ЛИЭС и СКР (раздел 3.2.2). На первом этапе выполнили низкоуровневое сочетание, т.е. объединили матрицы спектров так, что сигнал каждого образца теперь состоял из шести спектров — эмиссионных и КР для материала каждого из трёх цветов. Перед объединением обе матрицы делили на их фробениусовы нормы. Применение МГК к полученному набору данных дало удовлетворительную кластеризацию на графиках счетов, но эти графики мало отличались от результатов, полученных только для эмиссионных спектров (без СКР), что является недостатком низкоуровневого объединения спектров разной природы. Для кластеризации образцов по таксонам достаточно данных ЛИЭС.

Метод НМР даёт две компоненты, содержащие сигналы Li. Одна из них предполагает корреляцию между Li, K и каротиноидами, а другая отражает связь между Li, Na, K, Mg и выраженными аминокислотными полосами при 718, 756 и 945 см^{-1} . Каротиноиды и аминокислоты присутствуют в двух разных компонентах (обе одновременно содержат Li); полосы жирных кислот чётко коррелируют с сигналами C I, C₂, CN и H I.

Результаты низкоуровневого объединения данных показывают, что необходим алгоритм, балансирующий вклады разнородных данных — например, метод общих компонент и удельных весов (ComDim). Наше исследование является первым применением ComDim для анализа атомно-эмиссионных спектров.

Поскольку спектры и соответствующие нагрузки содержат много спектральных линий небольшого числа элементов, удобно выбрать несколько сигналов и рассматривать их интегральные интенсивности на т.н. лепестковых диаграммах. В ComDim были рассчитаны три общих компоненты (ОК, Рисунок 3). Видна положительная корреляция между Li, полосами каротиноидов и слабыми сигналами аминокислот, особенно в материале светлого цвета. В ComDim на основе анализа независимых компонент (ComDim-АНК) получилась самая простая для интерпретации эмиссионная часть, состоящая почти исключительно из сигналов Li.

Наиболее заметные корреляции между Li и другими компонентами тканей животных (в первую очередь, раков *Calanoida*) наблюдаются для сигнала Li в светлом материале. Присутствует корреляция Li-триптофан (758 см^{-1}), линейная в диапазоне концентраций до 70 мг/кг . Интенсивность полосы при 948 см^{-1} (ве-

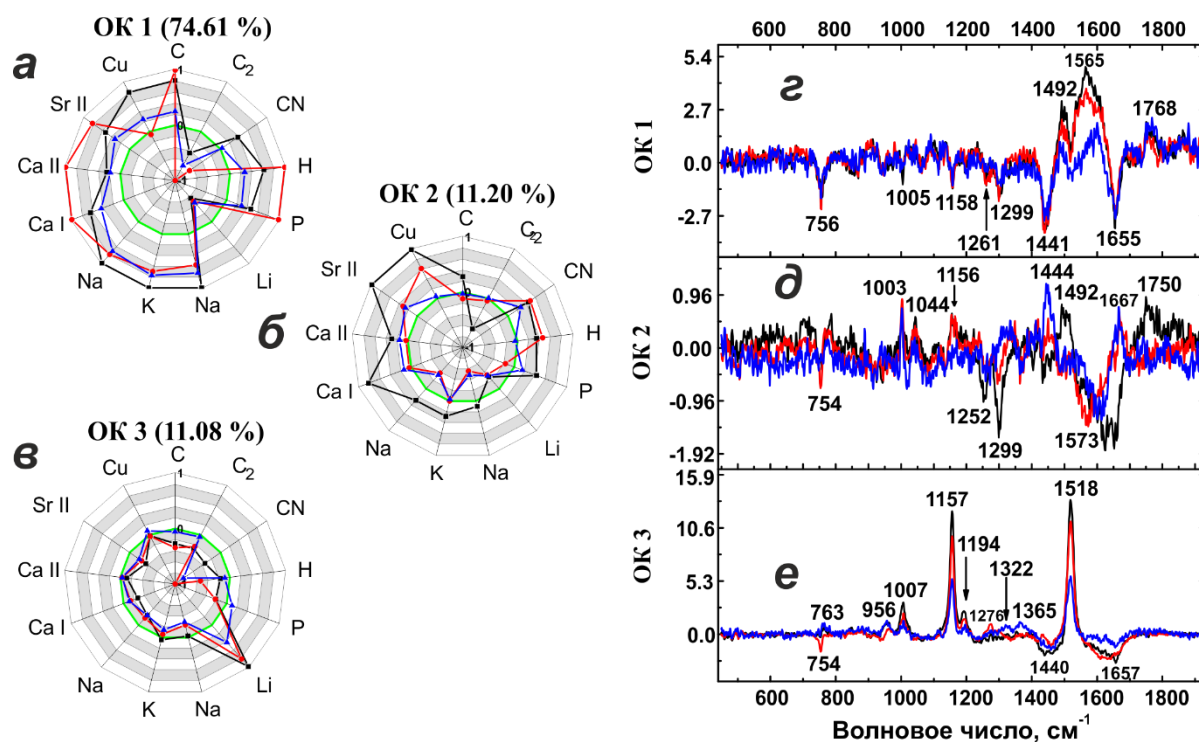


Рисунок 3. Нагрузки ComDim-АНК для объединённых спектров ЛИП и КР зоопланктона: а, б, в: интегралы избранных эмиссионных сигналов, нормированные на соответствующие максимальные значения; г, д, е: участки, соответствующие спектрам КР. Чёрным, красным и синим цветами показаны, соответственно, тёмный, промежуточный и светлый материалы. Ширина серых и белых колец равна 0.2.

роятно, сигнала валина) также коррелирует с сигналом Li. Триптофан коррелирует не только с Li в *Calanoida*, но и с медью в *Euphausiacea*, тоже в светлых участках. При этом Li и Cu не накапливаются одновременно одними и теми же животными.

Чтобы исключить возможность построения моделей, определяемых только сигналом лития, а также оценить достоверность выявленных особенностей состава зоопланктона, мы проверили предсказательную способность хемометрических моделей в отношении концентраций Li, удалив его сигналы из исходных спектров. В отсутствие сигналов лития МГК всё равно выделяет в спектрах КР соответствующий ему набор полос, практически не сопоставляя его каким-либо другим элементам.

Таким образом, все использованные хемометрические методики выявили в целом одни и те же корреляции, однако метод ComDim для совместного анализа данных ЛИЭС и СКР дал наиболее легко интерпретируемые результаты. Сигналы Li изменяются по интенсивности независимо от большинства других химических элементов; при этом, помимо взаимосвязи лития с содержанием ряда аминокислот и каротиноидов, в НМР выделилась корреляция Li–K.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были исследованы возможности сочетания методов ЛИЭС и СКР для характеристики биологических объектов на примере морского зоопланктона, а также других животных и растительных материалов; соответствующие спектры содержат значительное число информативных сигналов. Показана возможность прямого полуколичественного определения Li, B, Na, Mg, P, K, Ca и Sr в изучаемых образцах методом ЛИЭС, в том числе без образцов сравнения. Показана эффективность алгоритмов хемометрики (прежде всего МГК и НМР) для биологически осмысленной кластеризации образцов зоопланктона на основе спектров ЛИП и КР. Данные ЛИЭС оказались более полезными для этой задачи, чем спектры КР; сочетание данных в этом случае оказалось излишним.

Для образцов морского зоопланктона осуществляли поиск взаимосвязей между особенностями элементного и молекулярного состава. Исследуемые образцы состояли преимущественно из ракообразных, среди которых преобладали представители таксонов *Calanoida* и *Euphausiacea*, принадлежащих к классам веслоногих и высших раков, соответственно. Кроме того, имелись образцы морских стрелок (щетинкочелюстных червей) *Parasagitta* и морских улиток *Limacina*. Все образцы содержали в значительных и умеренно варьирующихся концентрациях такие эссенциальные элементы, как P, Na и K. Концентрации других

элементов, таких как Ca, Sr, В и особенно Li, существенно изменялись от образца к образцу (различия достигали многих десятков раз).

Методом СКР света мы получили информацию о молекулярном составе анализируемых образцов. Почти у всех животных наблюдаются яркие полосы насыщенных и ненасыщенных жирных кислот; кроме того, присутствуют сигналы аминокислот и пигментов. В спектрах морских стрелок *Parasagitta* сигналы аминокислот особенно отчётливы и сопровождаются узкими интенсивными пиками NH₂-групп. У раков *Euphausiacea* появляются умеренно сильные сигналы бензольных ядер, а сигналы пигментов и аминокислот довольно слабые. В спектрах раков *Calanoida* преобладают сигналы каротиноидных пигментов. Спектр КР улиток *Limacina* малоинтенсивен и неинформативен.

Для первоначального изучения структуры данных мы применили метод главных компонент (МГК) к блокам спектров ЛИП и КР по отдельности и получили 6–7 статистически значимых компонент. Кластеризация образцов на соответствующих графиках счетов оказалась значительно лучше для данных ЛИЭС, чем для данных СКР: ЛИЭС позволила различить кластеры раков *Calanoida* и *Euphausiacea* (по сигналам Ca, Sr и Cu), тогда как по данным СКР все образцы ракообразных слились в один кластер. С другой стороны, СКР, благодаря сигналам аминокислот, позволила отделить морских стрелок от ракообразных, в отличие от ЛИЭС.

Анализ объединённых данных (ЛИЭС+СКР) методом ГК указывает на связь между сигналами Li, Mg, Na, K, триптофана и каротиноидов. Метод НМР для объединённого набора показывает те же корреляции, подчёркивая взаимосвязь Li и K (она может быть связана с работой внутриклеточного Na-K насоса [8]), а также полос жирных кислот и сигналов C I, C₂, CN и H I.

Показано, что анализ общих компонент и удельных весов (ComDim) является более гибким алгоритмом для работы с многоблоковыми данными. Он дал наиболее простые для интерпретации графики нагрузок. В объединённых данных ЛИЭС и СКР ComDim выделил 3 компоненты (объяснённая дисперсия более 99 %). Из их рассмотрения следует, что сигналы Li, присутствующего в аномально высоких концентрациях в раках *Calanoida*, весьма слабо коррелируют с сигналами прочих металлов, но при этом чётко коррелируют с сигналами пигментов, аминокислот и, возможно, хитина. Наконец, применение МГК к объединённым данным ЛИЭС и СКР для раков *Calanoida*, из которых были удалены

сигналы лития, всё равно приводит к появлению компоненты, содержащей в спектрах КР соответствующий ему набор полос, практически не сопоставленный каким-либо эмиссионным сигналам. На соответствующем графике счетов образцы группируются по содержанию лития.

Кроме того, выявлена взаимосвязь содержания меди в тканях раков *Eurphausiacea* с триптофаном. Накопление лития раками *Calanoida* также, по-видимому, связано и с валином. В отличие от лития, для меди такой зависимости не наблюдается. Метод СКР позволяет оценивать отношение концентраций ненасыщенных и насыщенных жирных кислот через соотношение интегралов их полос при 1657 и 1443 см^{-1} , соответственно. Будучи примерно одинаковым для большинства образцов зоопланктона (0.57 ± 0.05), это соотношение линейно уменьшалось (с 0.7 до 0.4) в зависимости от содержания Li в образцах, наиболее богатых литием. Существуют и другие спектральные особенности, указывающие на относительную обеднённость этих образцов ненасыщенными соединениями, такие как отсутствие полосы при 3016 см^{-1} и более слабой полосы при 1620 см^{-1} . С другой стороны, эти образцы содержат больше K и P по сравнению с другими образцами. Эта корреляция ещё ожидает своей интерпретации.

Применение таких относительно редких в аналитической химии алгоритмов, как НМР, ComDim–МГК и ComDim–АНК, к объединённым данным ЛИЭС и СКР позволило предложить способы выявления корреляций между элементным и молекулярным составом анализируемых образцов. Выявленные закономерности показывают возможность использования предложенного сочетания методов для выявления особенностей изменения элементного и вещественного состава в рамках жизненного цикла организмов зоопланктона, а также могут использоваться как основа для дальнейших исследований роли аминокислот, особенно относительно редкого триптофана, в накоплении металлов. Учитывая наличие нескольких коммерчески доступных портативных приборов для ЛИЭС и спектроскопии КР, полученные результаты представляют практический интерес для морских экспедиций.

Таким образом, можно сделать следующие **выводы**:

1. Спектры плазмы, возникающей при абляции зоопланктона, состоят почти исключительно из эмиссионных линий щёлочноземельных и щелочных элементов, а также фосфора и двухатомных молекул (C_2 , CN, CaO). Сигналы прочих

элементов незначительны. Таким образом, как диагностика плазмы, так и количественный анализ состава сводятся к работе с немногочисленными сигналами основных компонентов. Поэтому в данном случае для диагностики плазмы наиболее предпочтительно одновременное использование атомных и ионных линий (график Саха–Больцмана) для увеличения диапазона энергий верхних уровней, что позволяет получить надёжную оценку температуры плазмы.

2. Исследование временной динамики температуры и электронной плотности лазерно-индуцированной плазмы (ЛИП) биологических материалов различного состава показало, что на ранних временах (задержки менее 1 мкс после лазерного импульса) для разных образцов параметры плазмы близки, однако по мере её разлёта наблюдаются существенные расхождения по значениям температуры и электронной плотности. Это означает, что матричные эффекты менее выражены на ранних временах. При этом для устранения влияния неоднородности образцов при лазерной абляции зоопланктона необходима регистрация большого числа спектров. Моделирование спектров плазмы в предположении локального термодинамического равновесия позволило выбрать аналитические линии, свободные от самопоглощения и спектральных наложений, для определения лёгких элементов в биологических образцах.

3. В настоящей работе предложена новая метрика для оценки качества результатов (множитель правильности, МП), которая показывает степень отклонения измеренных значений от эталонных. При этом рассматривается центральная часть распределения (10 % результатов с наибольшими отличиями отбрасывается), что позволяет минимизировать влияние выбросов. МП и стандартное квадратическое отклонение (СКО) дополняют друг друга: СКО характеризует аддитивное отклонение результатов от истинных значений, а МП — мультипликативную ошибку.

4. Анализ источников погрешности при определении соотношений элементов методом ЛИЭС БОС показывает, что наибольший вклад в дисперсию результата (примерно по 40 %) вносят неопределённость температуры и неопределённость интенсивностей рассматриваемой пары эмиссионных линий. Оставшаяся часть погрешности (в среднем 18 %) обусловлена неопределённостью вероятностей соответствующих переходов. Вклад электронной плотности пренебрежимо мал по сравнению с другими слагаемыми. Использование соотношений элемент/углерод и элемент/магний позволило исключить типичное для ЛИЭС БОС

распространение неопределённости. Показано, что учёт значений параметров плазмы в разных зонах обеспечивает самые точные результаты ($МП = 1.75$). Только в варианте ЛИЭС БОС удалось определить литий, для которого построение градуировочной зависимости не представлялось возможным из-за отсутствия подходящих образцов сравнения.

5. Показано, что метод неотрицательного матричного разложения (НМР) может быть успешно применён к матрицам атомно-эмиссионных спектров для нахождения корреляций между сигналами. Сокращение данных путём удаления резонансных линий и неинформативных участков спектров приводит к существенному улучшению характеристик разложений. Применение НМР и МГК к эмиссионным спектрам веслоногих раков показало наличие не менее двух компонент, содержащих сигналы лития. Сигналы лития, по-видимому, слабо коррелируют с сигналами других элементов, за исключением корреляции Li–K, особенно хорошо заметной в результатах НМР. В случае КР в отдельные компоненты выделяются прежде всего сигналы каротиноидов. Наблюдается противопоставление сигналов жирных кислот и аминокислот. Эмиссионные спектры оказались гораздо более чувствительны к таксономическим различиям состава организмов зоопланктона, чем спектры КР (судя по качеству кластеризации образцов). Причиной этого может быть относительно низкая вариабельность и ограниченное количество сигналов КР.

6. В настоящей работе впервые успешно применены алгоритмы хемометрики (НМР, ComDim–МГК, ComDim–АНК, а также силуэтная метрика) для поиска корреляций между сигналами атомной эмиссии и КР. Показано, что сигналы лития присутствуют в главных компонентах совместно с полосами каротиноидов и аминокислот (прежде всего триптофана), а также с линиями калия. В веслоногих раках *Calanoida* простая парная корреляция между концентрацией лития в образце и сигналом триптофана в КР для образцов с умеренным содержанием лития характеризуется наибольшим коэффициентом корреляции для светлого материала, что может говорить о том, что содержание лития связано с составом жировой ткани. Кроме того, наблюдается корреляция лития с сигналами при 640 см^{-1} (тирозин, пролин) и 948 см^{-1} (валин) в тёмном материале. Примечательно, что содержание меди в высших раках *Euphausiacea* также, по-видимому, коррелирует с концентрацией триптофана в тканях светлого цвета. В образцах с наибольшим содержанием лития соотношение сигналов ненасыщенных и

насыщенных жирных кислот снижалось пропорционально концентрации лития, что может быть связано с израсходованием запасов жиров.

7. Таким образом, сочетание ЛИЭС и СКР с использованием хемометрических алгоритмов позволяет достаточно полно охарактеризовать скоррелированные изменения в элементном и молекулярном составе тканей животных, что впервые позволило указать на участие ряда аминокислот и пигментов в накоплении микроэлементов организмами зоопланктона. Этот подход может быть использован как удобный и доступный инструмент изучения биохимических процессов. Показана эффективность нескольких алгоритмов хемометрики (HMP, ComDim–МГК, ComDim–АНК, а также силуэтной метрики) для классификации таксонов зоопланктона на основе их спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thornton B., Takahashi T., Sato T., Sakka T., Tamura A., Matsumoto A., Nozaki T., Ohki T., Ohki K. Development of a deep-sea laser-induced breakdown spectrometer for in situ multi-element chemical analysis // Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. 2015. V. 95. P. 20–36.
2. Аношин Г.Н., Бобров В.А., Таусон В.Н. и др. Химический анализ в геологии и геохимии / под ред. Аношина Г.Н. Новосибирск: ГЕО, 2016. 620 с.
3. Palleschi V., Legnaioli S., Poggialini F., Bredice F.O., Urbina I.A., Lellouche N., Messaoud Aberkane S. Laser-induced breakdown spectroscopy // Nature Reviews Methods Primers. 2025. V. 5. № 1. P. 17.
4. 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.
5. Campbell L.M., Norstrom R.J., Hobson K.A., Muir D.C.G., Backus S., Fisk A.T. Mercury and other trace elements in a pelagic Arctic marine food web (Northwater Polynya, Baffin Bay) // Sci. Total Environ. 2005. V. 351–352. P. 247–263.
6. 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 At. Spectrosc. 2018. V. 148. P. 205–210.
7. Sushkov N.I., Labutin T.A. Laser-induced breakdown spectroscopy of biological tissues: Plasma diagnostics and a comparison of quantification approaches // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 2024. V. 211. P. 106834.
8. Timmer R.T., Sands J.M. Lithium Intoxication // J. Am. Soc. Nephrol. 1999. V. 10. № 3. P. 666–674.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2. Аналитическая химия:

1. *Nikolai I. Sushkov, Timur A. Labutin.* Laser-induced breakdown spectroscopy of biological tissues: Plasma diagnostics and a comparison of quantification approaches // Spectrochim. Acta B. 2024. V. 211. No. 106834. EDN: ANLGVE. – 1.09 п.л. Вклад автора 70 %. Импакт-фактор **3,4** (JIF).
2. *Н.И. Сушков, Н.Н. Курьян, С.Н. Анучин, С.М. Зайцев.* Совместное применение лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии и рентгенофлуоресцентной спектроскопии для элементного анализа водных организмов // Журнал прикладной спектроскопии. 2023. Т. 90, № 6. С. 917. EDN: PBESON. – 1.04 п.л. Вклад автора 80 %. Импакт-фактор **0,47** (РИНЦ).
3. *Nikolai I. Sushkov, Gábor Galbács, Patrick Janovszky, Nikolay V. Lobus, Timur A. Labutin.* Towards automated classification of zooplankton using combination of laser spectral techniques and advanced chemometrics // Sensors. 2022. V. 22. P. 8234. EDN: DBBNRD. – 1.85 п.л. Вклад автора 70 %. Импакт-фактор **3,4** (JIF).
4. *Nikolai I. Sushkov, Gábor Galbács, Krisztián Fintor, Nikolay V. Lobus, Timur A. Labutin.* A novel approach for discovering correlations between elemental and molecular composition using laser-based spectroscopic techniques // Analyst. 2022. V. 147. P. 3248. EDN: XIHPKS. – 1.07 п.л. Вклад автора 70 %. Импакт-фактор **3,6** (JIF).
5. *Н.И. Сушков, Н.В. Лобус, И.В. Селиверстова, Т.А. Лабутин.* Химический анализ зоопланктона методом лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии без использования образцов сравнения // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128, вып. 9. С. 1231. EDN: OYNRSK. – 0.81 п.л. Вклад автора 70 %. Импакт-фактор **0,84** (РИНЦ).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность к.б.н. Лобусу Николаю Васильевичу (ИФР РАН) за предоставление образцов зоопланктона и участие в обсуждении результатов; к.х.н. Зайцеву Сергею Михайловичу (Химический ф-т МГУ) за результаты моделирования лазерно-индуцированной плазмы и оптимизации экспериментального спектра, а также за помощь в экспериментальной работе; к.х.н. Попову Андрею Михайловичу (Химический ф-т МГУ) за ценные советы и обсуждения вопросов диагностики плазмы; сотрудникам Университета г. Сегеда (Венгрия): Prof. Gábor Galbács, Dr. Krisztián Fintor, Dr. Álbért Kéri, Dr. Patrick Janovszky, Ádám Béltéki и Dr. Dávid Palásti за помощь в регистрации спектров и всестороннюю поддержку; Prof. Emeritus Douglas N. Rutledge (Национальный музей естественной истории, Париж, Франция) за предоставление программного кода метода ComDim; научному руководителю, сотрудникам и учащимся нашей лаборатории и всем, кто участвовал в настоящем исследовании или содействовал его выполнению.