

4. Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Svetosila i spektral'noe razreshenie spektrometrov «Grand», «Grand-1500» i STEÉ-1 [The intensity and spectral resolution "Grand" spectrometers "Grand-1500" and the STE-1] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 101 – 105 [in Russian].
5. Zarubin I. A., Garanin V. G., Labusov V. A. Primenenie malogabaritnogo spektrometra «Kolibri-2» v atomno-émissiionnom analize [The use of small-sized spectrometer "Kolibri-2" in the atomic-emission analysis] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 86 – 89 [in Russian].
6. Labusov V. A. Pribory i komplekсы kompanii «VMK-Optoelektronika» dlya atomno-émissiionnogo spektral'nogo analiza. Sovremennoe sostoyanie [Devices and systems for atomic emission spectroscopy produced by «VMK-Optoelektronika»: state-of-the-art] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 12 – 21 [in Russian].
7. Zarubin I. A., Labusov V. A., Bokk D. N. Optimal'naya sistema osveshcheniya vkhodnoi shcheli mnogokanal'nykh spektrometrov «Grand» i «Ékspress» [Optimum system for illuminating the entrance slit of Grand and Ékspress multichannel spectrometers] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 114 – 116 [in Russian].
8. Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. E., et al. Analiticheskie vozmozhnosti spektral'nogo kompleksa "Grand-Potok" pri tsintillyatsionnom opredelenii sodershaniy zolota i serebra v geologicheskikh probakh [Analytical capabilities of "Grand Potok" system for the scintillation determination of gold and silver in geological samples] / Analitika Kontrol'. 2017. Vol. 21. No. 1 [in Russian] (in press).
9. Troitskii D. Yu., Medvedev N. S., Saprykin A. I. Vozmozhnosti ustanovki iskrovogo probootbora dlya analiza metallicheskh obraztsov metodom atomno-émissiionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Analytical capabilities installing spark sampling for analysis of metal samples by ICP-AES] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 77 – 81 [in Russian].
10. Put'makov A. N., Zarubin I. A., Burumov I. D., Selyunin D. O. Spektrometr «Pavlin» dlya atomno-émissiionnogo spektral'nogo analiza s atomizatsiei v plameni [“Pavlin” spectrometer for flame atomic emission spectrometry] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 105 – 108 [in Russian].
11. Androsova N. V., Zarubin I. A. Opredelenie Ca, K, Na i Cr v prirodnykh ob'ektakh na plamennom spektrometre «Pavlin» [Determination of Ca, K, Na and Cr in natural objects on the flame spectrometer "Pavlin"] / Proc. of the II All-Russian Conf. with foreign participation on Analytical Spectroscopy, Krasnodar, 2015. P. 232 [in Russian].

УДК 543.423.1

О ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ И СЛУЧАЙНЫХ ПОГРЕШНОСТЕЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОЛИНЕЙЧАТОЙ ГРАДУИРОВКИ

© А. А. Пупышев¹

Статья поступила 18 октября 2016 г.

Рассмотрены основные систематические и случайные погрешности атомно-эмиссионного спектрального анализа и различные методические приемы, используемые для их снижения: классическое применение внутреннего стандарта, учет матричных неспектральных помех, применение нескольких спектральных линий аналита и внутреннего стандарта без использования и с использованием весовых коэффициентов, учет дрейфа сигнала, нестабильности ввода пробы и условий возбуждения спектров. Показана необходимость введения этих методических приемов в программное обеспечение приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа с различными источниками возбуждения спектров, в том числе индуктивно-связанной плазмой. Предложены алгоритм и автономная программа оптимизации градуировочной характеристики, основанная на многолинейчатой регистрации спектральных линий определяемых и матричных компонентов пробы, внутренних стандартов, растворителя и атмосферы разряда, позволяющие реализовать изложенные выше методические приемы для снижения погрешностей градуировки и анализа.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; систематические и случайные погрешности анализа; внутренний стандарт; неспектральные помехи; многолинейчатая градуировка.

В атомно-эмиссионном спектральном анализе (АЭСА) основными источниками систематических погрешностей определения являются:

влияние матричного состава пробы на интенсивность спектральных линий определяемых элементов;
спектральные помехи;
погрешности градуировки.

К источникам общих случайных кратковременных погрешностей в АЭСА относят:

нестабильность системы ввода пробы;
нестабильность газовых потоков;
нестабильность термохимических процессов в источнике возбуждения спектров;
нестабильность системы регистрации сигнала (малый вклад).

Источником случайной долговременной погрешности,отягощающей все способы АЭСА, является дрейф сигнала.

Основными направлениями для снижения систематических и случайных погрешностей определения в методе АЭСА являются:

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия;
e-mail: pupyshev@gmail.com

- оптимизация градуировки;
- совершенствование аппаратуры подачи пробы;
- совершенствование аппаратуры возбуждения спектров и регистрации сигналов;
- оптимизация параметров измерения сигналов;
- многократные измерения сигнала с оптимальным временем интегрирования;
- учет дрейфа сигнала;
- коррекция фона, учет контрольного опыта и спектральных помех;
- использование внутренней и внешней стандартизации;
- одновременная многоканальная регистрация сигналов.

Рассмотрим методические приемы, которые в настоящее время может использовать аналитик для снижения систематических и случайных погрешностей определения, т.е. повышения точности АЭСА.

Использование внутреннего стандарта

В работе [1], опубликованной в 1985 г. и посвященной использованию внутренней стандартизации в недавно появившемся тогда методе атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), отмечается, что на начальном этапе развития метода АЭСА и до введения внутренней стандартизации перспективы количественного АЭСА были мрачными. В 1910 г. Г. Кайзер в пятом томе [2] своей серии книг «*Handbuch der Spectroscopie*» писал: «Суммируя результаты всех экспериментов, проведенных нами, я пришел к выводу, что количественный спектральный анализ является практически неосуществимым». В 1916 г. С. Дж. Льюис прокомментировал [3]: «Существует мало надежды, что количественная спектроскопия достигнет такого порядка точности, что и гравиметрия...». В 1926 г. Г. Конен заключил [4]: «У меня нет другой альтернативы, кроме как продолжать придерживаться мнения, выраженного Г. Кайзером и мною несколько лет назад, что количественный спектральный анализ как хорошо обоснованная наука не существует».

Но не все оценивали возможность реализации количественного АЭСА столь пессимистично [1]. Так, с 1915 г. В. Ф. Мертгерс (Bureau of Standards, Washington, USA) начал работать над развитием количественного спектрального анализа и в 1922 г. вместе с соавторами опубликовал работу [5], которая заложила основы современного количественного атомно-эмиссионного спектрального анализа. Принцип внутренней стандартизации был введен в 1925 г. В. А. Герлахом [6]. Концепция внутреннего стандарта, оформленная как «абсолютный метод гомологических пар линий», была изложена в монографии [7] на немецком языке (1930 г.), а в 1932 г. — на английском (London, Hilger Limited). Метод заключался в добавлении фиксированного количества элемента внутреннего стандарта к пробам и градуировочным образцам на стадии

их подготовки с последующим измерением относительной интенсивности (разности почернений) спектральных линий аналита и внутреннего стандарта, что обеспечивало существенное повышение точности количественного АЭСА. В последующие годы метод внутреннего стандарта нашел очень широкое и практически обязательное применение в количественном АЭСА. Опыт применения этого метода в АЭСА был обобщен в работах [8, 9].

Использование внутреннего стандарта в АЭСА в общем случае позволяет минимизировать следующие случайные погрешности анализа, возникающие в различных источниках возбуждения спектров за счет [1]:

- потери материала образца до возбуждения спектра;

- неравномерной набивки порошковой пробы в кратере электрода;

- изменения межэлектродного промежутка или геометрических размеров излучающего облака источника возбуждения спектров;

- изменения разрядного тока, вкладываемой мощности или состава атмосферы разряда;

- изменения времени экспозиции;

- отказа аналитика поддерживать изображение излучающего облака источника возбуждения спектров на входной щели спектрального прибора;

- термического или механического дрейфа параметров установки.

Критериями подбора элемента внутреннего стандарта для определенного аналита считается [1] их близость по:

- температуре кипения;

- атомной массе;

- длине волны аналитической линии (это наиболее существенно проявлялось при фотографической регистрации спектров);

- потенциалу возбуждения аналитической линии;

- потенциалу ионизации элемента;

- форме химического соединения элемента (как аналит, так и стандарт должны быть, например, оксидами, силикатами, хлоридами и т.д.).

Использование внутреннего стандарта при фотографической регистрации спектра дугового разряда обеспечивало относительное стандартное отклонение результатов анализа (ОСО) от 5 до 15 %, причем точность анализа 8–12 % отн. считалась нормальной, а 5 % отн. — хорошей [1].

В индуктивно-связанной плазме (ИСП) ввод образца (растворы, газы, суспензии, аэрозоли, полученные при лазерной, искровой или дуговой абляции) не зависит от параметров самой плазмы. В современных приборах с ИСП газовые потоки плазменной горелки достаточно надежно контролируются, а энергия высокочастотного генератора поддерживается с точностью лучше 0,1 % [1]. Электронные системы детектирования сигнала обеспечивают точность ре-

гистрации на уровне лучше 2 – 3 % даже без использования внутреннего стандарта.

Между тем в ИСП наблюдаются термический или механический дрейф параметров плазмы во времени, частичное блокирование распылителя или инжектора горелки осаждающимися компонентами пробы, изменение температуры анализируемых растворов в процессе аналитического цикла. Источниками кратковременных случайных погрешностей в ИСП также могут служить некоторое изменение скорости потока анализируемого раствора и пульсации потока (подача перистальтическим насосом), изменение скорости потока аэрозоля, поступающего в факел плазмы, кратковременное изменение мощности разряда, изменение положения факела относительно оси спектрального прибора [1].

Эффективность внутренней стандартизации по-разному проявляется в ИСП-спектрометрах одновременного и последовательного действия. Если подобран подходящий внутренний стандарт, то в спектрометрах одновременного действия кратковременные и долговременные случайные погрешности всех типов можно свести к минимуму. В случае последовательных спектрометрических систем сводятся к минимуму только случайные погрешности, обусловленные изменением температуры анализируемого раствора и долговременным дрейфом сигнала [1]. При этом погрешности, обусловленные вводом пробы в ИСП и возбуждением спектральных линий, не корректируются.

Отмечается, что для минимизации большинства погрешностей существует относительно простой и недорогой способ использования внутреннего стандарта даже в случае спектрометров последовательного действия [1]. Дополнительный малогабаритный монохроматор может быть установлен для наблюдения за ИСП под некоторым углом, отличающимся от направления наблюдения главного монохроматора (или полихроматора). Дополнительный монохроматор может иметь низкое разрешение, но его должно быть достаточно для регистрации определенной спектральной линии внутреннего стандарта. Хотя монохроматор контролирует другую зону ИСП, этот способ хорошо работает на практике, поскольку система ввода образца является основным источником кратковременных случайных погрешностей. Дополнительным достоинством этого способа является то, что можно наблюдать, например, за «хвостовыми» низкотемпературными зонами факела ИСП, определяя при этом с высокой чувствительностью щелочные элементы.

Таким образом, даже в случае использования ИСП как высокостабильного источника возбуждения спектров, способ внутренней стандартизации является простым, удобным и недорогим вариантом контроля, который несколько улучшает правильность и прецизионность результатов анализа. Поскольку одним из основных источников погрешностей в методе ИСП-АЭС является система ввода образца, то соглас-

но [1] можно использовать только два типа линий различных внутренних стандартов:

атомная линия элемента внутреннего стандарта для «мягких» атомных линий аналита (например, меди, кремния, алюминия, золота, серебра и др.);

ионная линия элемента внутреннего стандарта (например, скандия) для ионных линий и «жестких» атомных линий аналита (серы, мышьяка, цинка, фосфора, бора, кадмия и др.).

На практике даже в методе ИСП-АЭС для снижения случайных и систематических погрешностей определения аналитики стараются подбирать внутренние стандарты индивидуально для разных аналитов или их групп, особенно в случае сложных по химическому составу проб. Так, например, изучены возможные внутренние стандарты для проведения силикатного анализа методом ИСП-АЭС после метаболатного сплавления геологических проб [10]. Основное внимание авторы уделили возможности синхронного изменения интенсивности спектральных линий аналитов и потенциальных внутренних стандартов при изменении операционных условий анализа, а также влиянию дрейфа сигнала. По результатам исследований были выбраны внутренние стандарты Ga, Cd и Li, подходящие для определения основных компонентов (Si, Al, Fe, Mg, Ca и Na) с относительным стандартным отклонением результатов до $\pm 0,5\%$ при рутинном анализе. Авторы работы [10] подчеркнули следующие особенности использования внутреннего стандарта в методе ИСП-АЭС:

элемент внутреннего стандарта достаточно легко ввести в растворы всех проб и градуировочных образцов;

лучшие результаты получаются при использовании внутренних стандартов, индивидуальных для каждого определяемого элемента или небольшой группы элементов (трудоемкость и пр.);

программное обеспечение промышленных приборов для ИСП-АЭС уже учитывает возможность использования внутреннего стандарта.

Для обоснованного выбора элемента внутреннего стандарта и его спектральной линии в методе ИСП-АЭС можно использовать и теоретический подход. Алгоритм таких действий с использованием равновесного термодинамического моделирования разработан и подробно изложен в работе [11] для вариантов радиального и аксиального наблюдения плазмы. Алгоритм позволяет подобрать подходящий внутренний стандарт для определенного аналита или группы аналитов. Данный подход в дальнейшем был применен при разработке ИСП-АЭС методик анализа железорудных материалов и шлаков, титаномагнетитовых, марганцевых, хромовых руд, концентратов и агломератов, железованадиевых окатышей (аналиты — Al, Si, Mn, Mg, Ca, Fe), медно-молибденовых руд (Re), ферровольфрама (W, Si, Mn, Cu, Mo), никелевых сплавов [12 – 16].

Программное обеспечение некоторых современных приборов для АЭСА дает возможность более обоснованного выбора внутреннего стандарта и его спектральной линии путем расчета корреляционной зависимости между интенсивностями отдельных спектральных линий аналита и внутреннего стандарта, учета интенсивности линий и наклона градуировочного графика, использования статистических критериев оценки вариации интенсивностей и др. В целях поиска комбинаций различных аналитических пар линий расчет может выполняться для конкретно указанных линий аналита и внутреннего стандарта или для заданной группы линий (автоматический перебор разных вариантов). При градуировке может использоваться относительная интенсивность пар атомных линий или разность их интенсивностей.

Можно отметить, что к настоящему времени даже при стабилизации условий ввода пробы, возбуждения спектральных линий и регистрации их интенсивности, а также применении внутреннего стандарта (введение элемента внутреннего стандарта в пробы и градуировочные образцы или использование в качестве внутреннего стандарта матричного элемента) точность АЭСА с ИСП и тлеющим разрядом по Гримму не превышает 3 – 5 % отн. (очень редко — 1 % отн.).

Между тем есть некоторый круг аналитических задач, требующих значительного улучшения точности атомно-эмиссионного определения, например, нахождение содержания основных компонентов ферросплавов при вводе пробы просыпкой (вдуванием) порошка в искровой или дуговой разряд для возбуждения спектра атомной эмиссии. При этом:

невозможно ввести внутренний стандарт;

нельзя использовать какой-нибудь матричный компонент (элемент) пробы в качестве внутреннего стандарта, так как его содержание в пробах является переменным;

наблюдается значительная нестабильность аналитического сигнала из-за вариации скорости ввода порошка пробы в источник возбуждения спектров;

возникают значительные матричные неспектральные помехи из-за высокой концентрации элементов в источнике возбуждения спектров;

отмечено сильное влияние крупности порошка пробы на аналитический сигнал определяемых элементов.

Все это приводит к существенному ухудшению точностных показателей АЭСА. С другой стороны, необходимо с высокой точностью определять основные компоненты сплавов, керамик и других объектов анализа наиболее распространенным сейчас методом ИСП-АЭС, в котором просто реализуемое введение внутреннего стандарта, к сожалению, кардинально не решает этот вопрос.

В связи с этим представляет интерес рассмотреть другие приемы и способы действий аналитика, направленные на снижение и учет различных погреш-

ностей АЭСА, т.е. улучшение точностных показателей количественного элементного анализа.

Использование матричных неспектральных помех

Данный прием основан на том, что при наличии выраженных матричных неспектральных помех (межэлементных влияний на интенсивность спектральных линий) в источнике возбуждения спектров интенсивность аналитической линии I_i i -го элемента является функцией концентраций C_{Me} всех n элементов Me , входящих в состав пробы [17]:

$$I_i = f(C_i, C_j, C_k, \dots, C_n). \quad (1)$$

Данную функцию (1) можно использовать непосредственно для градуировки и определения, не прибегая к традиционному выбору условий возбуждения спектров и аналитических пар линий, снижающих зависимость аналитического сигнала от матричного состава пробы. Наоборот, можно выбирать операционные условия анализа, добиваясь усиления матричных неспектральных помех для конкретного вида проб и повышения коэффициента корреляции для уравнения связи (1).

Например, в работе [18] для атомно-эмиссионного определения основных компонентов в бинарном сплаве лантан – кобальт с использованием высокочастотного факельного разряда операционные условия анализа оптимизировали методом многофакторного планирования эксперимента так, чтобы влияние состава пробы на условия возбуждения в спектральном источнике было максимальным. При оптимальных условиях анализа тангенс угла наклона градуировочного графика для определения кобальта при использовании относительной интенсивности его атомной спектральной линии и компоненты молекулярной полосы LaO достигал 14 – 16, что обеспечивало относительную погрешность определения кобальта (70 – 90 % масс.) при фотографической регистрации спектра 0,6 % отн.

Такой подход использования матричных неспектральных помех был обобщен в книге [17] как метод «условных интегральных графиков». Концентрационные уравнения градуировки (1) рассчитывают методом последовательных приближений. Например, в случае ферросиликохрома (трехкомпонентный сплав: 44 – 57 % масс. Si, 22 – 32 % масс. Cr и 14 – 24 % масс. Fe) при возбуждении спектра высоковольтным искровым разрядом было получено уравнение, связывающее относительную интенсивность I_{Me} спектральных линий кремния и хрома с концентрациями компонентов в данном сплаве C_{Me} (уравнение связи):

$$\lg I_{Si} / \lg I_{Cr} = a \lg C_{Si} - b \lg C_{Cr} + c \lg C_{Fe} + d, \quad (2)$$

где a , b , c и d — постоянные коэффициенты, находящиеся при градуировке (в работе [17] этот пример опи-

сан для варианта фотографической регистрации, т.е. уравнение (2) представлено для разности почернений спектральных линий кремния и хрома). С использованием дополнительного уравнения нормировки

$$C_{Si} + C_{Cr} + C_{Fe} + e = \text{const}, \quad (3)$$

где e — содержание примесных элементов, и при отсутствии внутреннего стандарта достигаемая средняя квадратичная погрешность результатов определения основных компонентов ферросиликохрома не превышала 0,3 % масс.

В работе [19] была экспериментально подтверждена возможность повышения точности определения основных компонентов магнитных бинарных и тройных сплавов на основе кобальта и редкоземельных элементов с использованием метода интегральных графиков и тройных диаграмм «состав — свойство». При этом растворы сплавов анализировали с помощью дугового плазмотрона.

Использование нескольких спектральных линий аналита

В АЭСА с применением полихроматоров мы можем одновременно наблюдать многие спектральные линии определяемых элементов, что можно использовать для качественного и количественного анализа. Но количественный анализ чаще всего проводят по одной спектральной линии, обычно наиболее чувствительной, а другие линии аналита не используют или используют гораздо реже (одномерная градуировка). Для повышения надежности результатов и улучшения метрологических характеристик анализа можно одновременно измерять и суммировать интенсивности нескольких спектральных линий каждого определяемого элемента, т.е. проводить вместо одномерного многомерный анализ.

Например, в работе [20] описаны преимущества многолинейчатой (многомерной) градуировки более чем по одной эмиссионной линии для одного аналита с использованием хемометрических алгоритмов PCR (регрессии на главные компоненты) и PLS (проекции на латентные структуры). Показано, что с увеличением числа одновременно регистрируемых спектральных линий аналита (рассмотрен вариант одновременной регистрации до пяти линий) можно увеличить чувствительность атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением в искровом разряде и в ИСП, снизить пределы обнаружения элементов и несколько улучшить точность анализа. В работе [21] описана процедура автоматического выбора спектральных линий в методе ИСП-АЭС, основанная на алгоритме PCR и включающая регистрацию множества спектральных линий для градуировочных растворов и проб. Показано, что таким способом можно эффективно учесть спектральные помехи, снизить пределы обнаружения элементов в два раза и добиться

некоторого улучшения точности анализа. В работе [22] теоретически рассмотрены возможности многолинейчатой градуировки с использованием алгоритма PCR и показано, что увеличение числа одновременно регистрируемых спектральных линий аналита позволяет повысить чувствительность определения и снизить шум. Теоретические выводы подтверждены экспериментально с возбуждением спектров в дуговом разряде и ИСП (рассмотрен вариант одновременной регистрации до 12 спектральных линий).

При определении методом ИСП-АЭС основных компонентов (Bi, Sb, Te) тонких электрохимически нанесенных пленок Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 (термоэлектрические материалы) для коррекции фликкер-шума, обуславливающего флуктуации сигнала или его дрейф, использовали внутреннюю (иттрий) и внешнюю стандартизацию [23]. Поскольку точность анализа не могла быть значимо улучшена этим приемом, авторы одновременно регистрировали интенсивности нескольких спектральных линий одного элемента. Применение для градуировки и определения алгоритма PCR позволило снизить пределы определения элементов и уменьшить погрешность определения: доверительный интервал при массе анализируемого образца порядка 0,1 мг сократился до уровня 1 % масс.

Нужно отметить, что хемометрические алгоритмы применяли многократно к АЭСА с переменным успехом [24 – 28 и др.]. Общая оценка этих работ показывает, что многолинейчатый анализ с использованием многих линий аналита и хемометрических алгоритмов лучше всего подходит для качественного анализа, выбора спектральных линий, устранения спектральных помех, улучшает чувствительность определения и снижает уровень шумов. Но кардинального улучшения точности АЭСА с использованием набора спектральных линий аналита и достаточно трудоемких хемометрических алгоритмов достигнуто не было.

Однако простое суммирование интенсивностей нескольких спектральных линий аналитов бывает все-таки полезным для снижения пределов обнаружения элементов и некоторого повышения точности АЭСА. Программное обеспечение ряда современных приборов для АЭСА дает возможность использовать при градуировке суммарные интенсивности двух или нескольких спектральных линий аналита.

Использование одновременно нескольких спектральных линий аналита и внутреннего стандарта. Учет весовых коэффициентов

Для повышения точности спектрального определения основных компонентов в пермаллое (Ni — 75 – 79; Fe — 10 – 20; Mo — 3 – 5; Cu — 0 – 5; Mn — 0,5; Si — 0,2 % масс.) методом ИСП-АЭС с прибором одновременной регистрации использовали следующие приемы [29]:

применение многокомпонентных растворов для градуировки;

введение внутреннего стандарта (In);

одновременное использование многих линий аналита и внутреннего стандарта;

подбор весовых коэффициентов для интенсивности спектральных линий, используемых для построения градуировочной зависимости.

Весовые коэффициенты задавали по концентрации элемента в сплаве и обратной дисперсии при градуировке. Проведены специальные исследования для установления корреляции между дрейфом сигнала, флуктуациями интенсивности различных спектральных линий составляющих сплава и изменениями таких операционных параметров, как вкладываемая мощность генератора, высота наблюдения спектра (радиальный обзор), скорость потока аргона и скорость подачи раствора пробы. Авторы заключили, что использование внутреннего стандарта полезно, если временные зависимости интенсивности спектральных линий флуктуируют у стандарта и аналитов одинаково, т.е. коррелируют. Внутренняя стандартизация с применением только одну линию сравнения индия не дает существенного улучшения точности анализа, хотя можно подобрать линии аналитов и одной линии внутреннего стандарта, обеспечивающие некоторое повышение точности определения. Использование многолинейчатого метода внутреннего стандарта (регистрация одновременно до четырех спектральных линий индия) обеспечивает более высокую точность: относительная погрешность определения основных компонентов пермаллоя составляет менее 1 %. Наиболее эффективен данный способ для учета погрешностей, обусловленных дрейфом сигнала.

По мнению авторов работы [29], использование интенсивности более чем двух спектральных линий на аналит и элемент внутреннего стандарта позволяет:

минимизировать возможность возникновения систематических погрешностей от матричных спектральных и неспектральных помех (линии с наличием спектральных помех могут быть легко выявлены);

выбрать после измерений наиболее подходящие линии для повышения точности анализа;

при сложении интенсивностей повысить чувствительность определения и улучшить точность анализа в несколько раз.

Для характеристики стехиометричности полупроводниковых и сверхпроводящих соединений необходимо определять основные компоненты этих соединений с высокой точностью. Для этой цели при анализе методом ИСП-АЭС сверхпроводящего соединения YNi_2B_2C для определяемых элементов (Y, Nb, B) и внутреннего стандарта (In) использовали одновременно по три спектральных линии [30]. Проводили весовое сложение измеренных интенсивностей для каждого элемента. Вес определяли по концентрации элемента или обратной дисперсии при градуировке. Применяли также внешнюю стандартизацию. Доверительный интервал при определении Y, Ni и B был

уменьшен до 0,17, 0,11 и 0,13 % масс. соответственно, что позволило определить стехиометрические коэффициенты сверхпроводящих соединений с погрешностью менее 0,002, 0,002 и 0,003 соответственно. Авторами работы [30] было вновь отмечено, что данный способ наиболее эффективен для учета погрешностей, обусловленных дрейфом сигнала.

Для ИСП-АЭС с аксиальным обзором плазмы с использованием хемометрического алгоритма PCA выбрали возможные внутренние стандарты и их спектральные линии [31] при определении As, Se и Sb в модельных растворах разложения растений и пищевых продуктов. Для ряда линий аналитов оказалось, что лучшую точность определения обеспечивает применение в качестве внутреннего стандарта комбинации интенсивностей линий отдельных внутренних стандартов (Au, Be, Bi, Sn, Tb, Te, Tl), т.е. интегральной характеристики. При этом можно комбинировать состояния с различными весами, задаваемыми аналитиком при нахождении оптимальной комбинации (перебор различных вариантов). Использование данного способа для определения As, Se и Sb в пищевых продуктах позволило снизить относительную погрешность определения с 8 – 23 до 2 – 5 %.

Учет нестабильности ввода пробы

В работе [32] описана возможность использования спектральной линии $H\beta$ (486,13 нм) в качестве линии внутреннего стандарта для ИСП-АЭС анализа растворов. Для сравнения измеряли отношение интенсивности эмиссионной линии V II к интенсивностям спектральных линий внутренних стандартов $H\beta$ и Y II. Показано, что в случае линии $H\beta$ вариации интенсивности линии V II корректируются более точно. Основным применением такого приема является корректировка изменения интенсивности спектральных линий аналитов при вводе образца в ИСП в присутствии кислот HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 , используемых при вскрытии проб и существенно влияющих на эффективность распыления их растворов. Прием использован для определения основных компонентов сплавов Cu – In – Sn, Mo – Si – B и Ge – Cr – Al – Ce – Sn. Относительная погрешность определения составила менее 1 %.

Целенаправленный экспериментальный учет дрейфа сигнала

Для снижения влияния дрейфа сигнала как источника долговременной случайной погрешности обычно подбирают протокол измерения (например, как в работе [33]), определяющий порядок и частоту измерений при анализе проб и градуировочных образцов. В некоторых случаях для количественной оценки условий минимального дрейфа сигнала используют систематический выбор операционных параметров измерения. Например, в работе [34] изучали дрейф сигналов 15

аналитов (30 спектральных линий) в течение 8 ч для каждого режима возбуждения спектров в ИСП (сочетания скорости ввода пробы и мощности высокочастотного генератора). На основании этого был выбран операционный режим ИСП, обеспечивающий минимальную погрешность за счет дрейфа сигнала.

Возможна коррекция дрейфа сигнала по спектральным линиям источника возбуждения спектров [35]. Наблюдения показали, что с использованием хемометрического алгоритма РСА можно выбрать подходящий стандарт для учета долговременного дрейфа сигнала без проведения рекалибровки прибора. Лучшие результаты для ИСП-АЭС были получены для линии Ag I 404,597 нм. Это позволило снизить погрешность за счет дрейфа сигнала за 8 ч работы прибора с 20 до 2 %.

В работе [36] найдено, что для коррекции дрейфа сигнала можно одновременно измерять интенсивности двух различных спектральных линий одного и того же анализата. Фактор коррекции дрейфа сигнала затем определяют по линейной корреляции с изменением отношения интенсивности этих линий. Экспериментальные тесты, проведенные для 11 элементов, показали значительное снижение погрешности, обусловленной дрейфом сигнала (от 4 до 27 раз).

Таким образом, для снижения случайных и систематических погрешностей АЭСА, помимо аппаратных усовершенствований, полезно применение следующих методических приемов:

- использование одновременно нескольких спектральных линий анализата;

- использование одновременно нескольких спектральных линий специально введенного внутреннего стандарта(ов);

- использование в качестве внутреннего стандарта спектральных линий матричных компонентов пробы, даже если ее состав непостоянен;

- использование спектральных линий растворителя пробы;

- использование спектральных линий атмосферы разряда;

- использование весовых коэффициентов при нахождении оптимального вида сигналов анализата и внутреннего стандарта;

- оптимизация весовых коэффициентов для учитываемых интенсивностей спектральных линий;

- одновременная многолинейчатая регистрация спектров;

- многолинейчатая градуировка.

Интегрированный подход

Возникает вопрос, как наиболее просто, доступно и в максимальном объеме реализовать эти приемы при проведении практического АЭСА с различными источниками возбуждения спектра? Мы столкнулись с необходимостью решения этого вопроса при определении основных компонентов в ферросплавах (много-

элементные системы с переменным содержанием основных компонентов) способом просыпки-вдувания порошковых проб в дуговой или искровой разряд. Трудности реализации количественного АЭСА в этом случае были уже отмечены выше. Так, например, при определении алюминия в ферросиликокальции (дуга переменного тока с медными электродами) и кремния в ферромолибдене (дуга переменного тока с графитовыми электродами) [37] мы наблюдали сильное проявление следующих погрешностей:

- систематическое отклонение некоторых точек (образцов сравнения) от общего хода градуировочных зависимостей в координатах «абсолютная интенсивность спектральной линии элемента — массовая доля элемента», т.е. проявление сильных матричных неспектральных помех;

- нарушение линейности градуировочных графиков из-за высокой концентрации элементов в источнике возбуждения спектров;

- значительные флуктуации аналитических сигналов из-за вариации крупности порошков и скорости их введения в разряд.

В конечном итоге это приводило к существенному ухудшению точностных показателей АЭСА ферросплавов данным способом.

Использование в качестве внутреннего стандарта кремния (ферросиликокальций, 50 – 60 % масс. кремния) и молибдена (ферромолибден, 60 – 70 % масс. молибдена) не позволило значительно улучшить точность анализа и устранить нелинейность градуировочного графика для определения кремния в ферромолибдене. Следовательно, для улучшения точности количественного АЭСА ферросплавов в этом случае нужно было применить другой способ получения градуировочной функции и учета помех. По нашему мнению, необходимо было использование такого сигнала (или сигналов) внутреннего стандарта, который позволял бы получать в условиях изменения скорости ввода пробы, а также достаточно больших вариаций содержания матричных элементов и дисперсного состава проб линейные градуировочные зависимости с максимальным значением коэффициентов корреляции, а также учитывать кратковременные и долговременные флуктуации сигналов.

При разработке этого способа мы приняли следующие допущения:

- градуировочные зависимости имеют линейный вид;

- наблюдаемые экспериментально отклонения отдельных точек градуировки от общего хода зависимостей вызваны возмущениями, обусловленными суммарным воздействием всех содержащихся элементов (в том числе и нематричных);

- реальные физические процессы, происходящие в источнике возбуждения спектров, не рассматриваются, но полагается, что индивидуальный вклад каждого

элемента в возмущение связан с интенсивностью его аналитического сигнала.

Подобные представления, называемые в кибернетике моделью «черного ящика», достаточно распространены в аналитической химии, например, математические уравнения связи в рентгенофлуоресцентном анализе.

При реализации этого способа аналитический вид сигнала внутреннего стандарта $I_{\text{вн.ст}}$ подбирали в виде линейной комбинации базисного набора интенсивностей аналитических сигналов I_j всех основных элементов, содержащихся в данном анализируемом материале (в простейшем случае используют по одной линии каждого элемента, в том числе и определяемого):

$$I_{\text{вн.ст}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{базис}}} a_{ij} I_j, \quad (4)$$

где a_{ij} — оптимизируемые весовые коэффициенты; i — порядковый номер аналитической линии; $n_{\text{базис}}$ — общее количество используемых линий; j — обозначение принадлежности к определяемому элементу.

Аналитический вид уравнения предполагает возможность оптимизации градуировочных зависимостей. Процесс оптимизации сводится к автоматическому поиску численных значений весовых коэффициентов a_{ij} , обеспечивающих максимальное значение коэффициента корреляции линейной регрессии $I_j/I_{\text{вн.ст}} = f(C_j)$. Здесь I_j и C_j — интенсивность аналитической линии и концентрация определяемого (j -го) элемента в образце, причем I_j одновременно может принадлежать базисному набору I_i . Математически, данную задачу можно представить как нахождение экстремума функции $f(a_{ij})$ и легко решить с помощью любого оптимизационного алгоритма (например, с помощью известного численного метода «градиентного спуска»).

Алгоритм оптимизации сводится к следующим последовательным шагам, выполняемым компьютерной программой.

1. Первоначально всем весовым коэффициентам присваивается значение 1: $a_{ij}^k = 1$, где k — номер итерации.

2. Для набора градуировочных образцов с реальным диапазоном изменения концентрации определяемого (j -го) элемента и измеренными интенсивностями необходимых спектральных линий рассчитывают относительные интенсивности $I_{\text{отн}}$ аналитических сигналов

$$I_{\text{отн}} = I_j / I_{\text{вн.ст}}. \quad (5)$$

3. С помощью метода наименьших квадратов рассчитывают значение коэффициента корреляции $R_{\text{сорт}}$

градуировочной зависимости $I_j/I_{\text{вн.ст}} = f(C_j)$. После этого определяют значение оптимизируемой функции

$$f(a_{ij}^k) = R^2. \quad (6)$$

4. Так как оптимизируемая функция задана в неявном виде, ее частные производные рассчитывают численно

$$f'_i = \frac{\partial f(a_{ij}^k)}{\partial a_{ij}^k} = \frac{f(a_{ij}^k + \Delta) - f(a_{ij}^k)}{\Delta}, \quad (7)$$

где Δ — шаг численного дифференцирования. Это означает, что каждый весовой коэффициент a_{ij}^k изменяют на величину Δ и по аналогии с указанными выше процедурами (5) – (6) рассчитывают $f(a_{ij}^k + \Delta)$, а затем все полученные значения подставляют в уравнение (7).

5. Рассчитывают новые весовые коэффициенты

$$a_{ij}^{k+1} = a_{ij}^k + \alpha f'_i, \quad (8)$$

где α — расчетный параметр ($0 < \alpha < 1$). Итерационные процедуры повторяют до тех пор, пока критерий сходимости α не достигнет заданного значения $|1 - R^2| \leq \epsilon$.

Для проверки работоспособности способа и нахождения оптимальной многолинейчатой градуировки можно изменять базисные наборы спектральных линий путем:

- исключения линий некоторых элементов;
- замены одних линий элементов на другие;
- увеличения количества линий всех элементов.

Затем в каждом случае нужно проводить автоматическую оптимизацию градуировочных зависимостей.

Для примера в таблице приведены использованные при оптимизации градуировочной зависимости базисные наборы аналитических линий, а также оптимизированные весовые коэффициенты a_{ij} при определении алюминия в ферросиликокальции и кремния

Аналитические линии и линии сравнения минимальных базисных наборов спектральных линий, использованных при оптимизации градуировочных зависимостей для определения Al в ферросиликокальции и Si в ферромолибдене, а также значения рассчитанных весовых коэффициентов a_{ij} [37]

Ферросиликокальций		Ферромолибден	
Спектральная линия, нм	a_{ij}	Спектральная линия, нм	a_{ij}
Si I 243,52	1,829	Fe II 259,94	–0,112
Fe II 259,94	0,806	Cu I 282,44	–0,385
Ca II 317,93	0,075	Mo II 281,62	0,407
Al I 308,22*	–0,191	W II 239,71	1,809
		Si I 288,16*	–0,830

* Наиболее концентрационно чувствительные линии определяемых элементов.

в ферромолибдене [37]. Данный базисный набор был составлен из спектральных линий, длительное время используемых в АЭСА с применением спектрометров с традиционной щелевой селекцией и фотоэлектрической регистрацией аналитических сигналов. Отрицательные значения некоторых весовых коэффициентов можно объяснить тем, что вариации дисперсного состава проб оказывают влияние на работу автоматической аппаратуры вдувания порошков.

При увеличении общего количества учитываемых при градуировке линий наблюдалась тенденция уменьшения стандартного отклонения σ абсцисс точек графиков от градуировочных зависимостей. При исключении из рассмотрения линий некоторых элементов наблюдалось определенное ухудшение $R_{\text{сорт}}$ и σ . При замене рассматриваемых линий элементов на другие линии этих же элементов (в том числе, дуговых на искровые) не было отмечено существенных изменений указанных выше показателей. В результате оптимизации легко и очень быстро были получены линейные градуировочные графики, достигнуты очень малые значения σ и $R_{\text{сорт}} = 0,999$.

Эффективность предложенного алгоритма впоследствии была продемонстрирована при разработке ряда методик анализа различных ферросплавов методом АЭСА с вводом порошковых проб способом просыпки-вдувания. Так, например, при определении меди в молибденовом концентрате [38] в качестве сигнала внутреннего стандарта использовали линейную комбинацию интенсивностей линии кремния и суммарного сигнала излучения молибдена в видимой области спектра. При определении кремния в порошках ферросилиция [39] в базисный набор линий сравнения входили спектральные линии Si I, Fe II, Al I, Ca II, Cr II, Mn II и суммарный сигнал эмиссии дугового разряда в видимой области спектра (преимущественно спектральные линии железа), измеряемый фотодиодом. Подобным способом также оптимизировали градуировку и повышали точность АЭСА при определении натрия и калия в порошках микрокремнезема [40], углерода в порошках ферросиликомарганца [41] (низковольтный дуговой разряд).

Таким образом, способ многолинейчатой градуировки действительно позволяет существенно снизить систематические и случайные погрешности АЭСА и тем самым повысить точность определения. Теория и результаты применения способа оптимизации градуировки более подробно изложены в монографиях [37, 42]. Алгоритм оптимизации градуировочных графиков был введен в программное обеспечение атомно-эмиссионных приборов МФС-8 при контроле состава ферросплавов на Челябинском заводе ферросплавов (А. Г. Змитрович). Оптимизация градуировки по разработанной методике анализа на рабочем месте, когда уже известен базовый набор сигналов для внутреннего стандарта, происходит за доли секунды.

Предлагаемый прием многолинейчатой градуировки, учитывающий многие случайные и систематические погрешности АЭСА, можно применять с использованием различных источников возбуждения спектров и способов ввода проб для разнообразных объектов анализа. В целях обучения данному приему, моделирования способов многосигнальной градуировки, подбора методических условий анализа, проверки применимости многосигнальной градуировки для повышения точности АЭСА в каждом конкретном случае разработана автономная учебная программа «Оптимизация» (А. Г. Змитрович).

В программу можно отдельным файлом ввести экспериментальные данные по интенсивности многих спектральных линий, полученные при градуировке и анализе, выбрать из этого файла спектральные линии для последующего расчета многомерного аналитического сигнала, выбрать тип регрессионной зависимости (линейная, квадратичная), задать режим расчета интенсивностей (абсолютный, относительный), рассчитать параметры регрессионной зависимости, вывести в графическом виде экспериментальные точки и полученную регрессионную зависимость. Оптимизацию весовых коэффициентов многомерного уравнения регрессии можно реализовать в режиме расчета относительных интенсивностей. Учебная программа может быть передана заинтересованным лицам.

В методе ИСП-АЭС многолинейчатую градуировку также можно успешно применить для снижения систематических и случайных погрешностей анализа. В первую очередь можно использовать оптимизированный сигнал внутреннего стандарта с учетом линий компонентов пробы, введенного элемента (элементов) внутреннего стандарта, линий аргона, водорода, кислорода, фоновых сигналов. Этот способ наиболее эффективен для атомно-эмиссионных спектрометров с ИСП с одновременной регистрацией, но применим и для приборов с последовательной регистрацией, так как учитывает матричные неспектральные помехи и дрейф сигнала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moore G. L. Internal standardization in atomic-emission spectrometry using inductively coupled plasma. Report N M208. Mintek (Analytical Science Division): Council for mineral technology (South Africa), 1985. — 24 p.
2. Kayser H. Handbuch der spectroscopie. Bd. 5. — Leipzig: S. Hirzel Verlag, 1910. — 853 s.
3. Lewis S. J. Emission spectra in chemical industry / J. Soc. Chem. Industry. 1916. Vol. 35. N 12. P. 661 – 663.
4. Konen H. Die lage der quantitativen spektralanalyse / Naturwiss. 1926. Vol. 14. N 48 – 49. S. 1108 – 1114.
5. Meggers W. F., Kiess C. C., Stimson F. I. Practical spectrographic analysis / Sci. Papers U.S. Nat. Bur. Standards (N 444). 1922. Vol. 18. P. 235 – 255.
6. Gerlach W. A. Zur frage der richtigen ausfuhrung und deutung der "quantitativen spektralanalyse" / Z. Anorg. Algern. Chem. 1925. Vol. 142. S. 383 – 398.
7. Gerlach W. A., Schweitzer E. Die chemische emissionsspektralanalyse. I Teil. — Leipzig, 1930. — 123 s.

8. Barnett W. B., Fassel V. A., Kniseley R. N. Theoretical principles of internal standardization in analytical emission spectroscopy / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1968. Vol. 23. P. 643 – 664.
9. Barnett W. B., Fassel V. A., Kniseley R. N. An experimental study of internal standardization in analytical emission spectroscopy / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1970. Vol. 25. P. 139 – 161.
10. Walsh J. N. Use of multiple internal standards for high-precision, routine analysis of geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *Chemical Geol.* 1992. Vol. 95. P. 113 – 121.
11. Пупышев А. А., Данилова Д. А. Термодинамическое моделирование для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. — Екатеринбург: Изд-во ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. — 76 с.
12. Печищева Н. В., Шуняев К. Ю., Майорова А. В. и др. Металлургическое сырье и продукция: улучшение качества результатов анализа с использованием термодинамического моделирования / *Физическая химия и технология в металлургии: сб. трудов, посвящ. 60-летию ИМЕТ УрО РАН*. — Екатеринбург: Ин-т металлургии УрО РАН, 2015. С. 408 – 414.
13. Майорова А. В., Печищева Н. В., Воронцова А. А. и др. Оценка эффективности применения внутренней стандартизации при анализе железорудного сырья и шлаков методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / *Бутлеровские сообщения*. 2013. Т. 35. № 9. С. 47 – 54.
14. Майорова А. В., Воронцова К. А., Печищева Н. В. и др. Определение оксида кремния в рудном сырье методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2013. Т. 79. № 12. С. 9 – 15.
15. Майорова А. В., Печищева Н. В., Шуняев К. Ю. и др. Разработка методики ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме с использованием термодинамического моделирования / *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18. № 2. С. 136 – 149.
16. Евдокимова О. В., Майорова А. В., Печищева Н. В. и др. Теоретический выбор внутреннего стандарта при ИСП-АЭС определении легирующих компонентов жаропрочных никелевых сплавов / *Научный электронный журнал «Новости материаловедения. Наука и техника»*. 2014. № 2. URL: <http://materialsnews.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/69.pdf> (дата обращения 12.10.2016 г.).
17. Топалов А. И., Шавевич А. Б., Шубина С. Б. Спектральный анализ ферросплавов. — Свердловск: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии. Свердловское отделение, 1962. — 288 с.
18. Пупышев А. А., Музгин В. Н. Некоторые аналитические особенности высокочастотного факельного разряда при анализе растворов / *Журн. аналит. химии*. 1973. Т. 28. № 5. С. 890 – 896.
19. Музгин В. Н., Пупышев А. А., Антонов А. В. Спектральный метод определения главных компонентов в сплавах на основе кобальта / *Журн. аналит. химии*. 1971. Т. 26. № 8. С. 1589 – 1592.
20. Danzer K., Venth K. Multisignal calibration in spark- and ICP-OES / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994. Vol. 350. P. 339 – 343.
21. Sadler D. A., Littlejohn D. Use of multiple emission lines and principal component regression for quantitative analysis in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with charge coupled device detection / *J. Anal. At. Spectrom.* 1996. Vol. 11. P. 1105 – 1112.
22. Danzer K., Wagner M. Multisignal calibration in optical emission spectroscopy / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1993. Vol. 346. P. 520 – 524.
23. Reinsberg K. G., Schumacher C., Nielsch K., Broekaert J. A. C. Precision improvements by the use of principal component regression and pooled regression applied to main component determinations with ICP-OES for thermoelectric films / *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. Vol. 26. P. 2477 – 2482.
24. Schierle C., Otto M. Qualitative and semi-quantitative Analysis in ICP-AES using multivariate calibration / *Microchim. Acta*. 1994. Vol. 113. P. 357 – 372.
25. Ortner H. M. Selectivity and error estimates in multivariate calibration: application to sequential ICP-OES / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1991. Vol. 46. N 8. P. 1175 – 1196.
26. Bauer G., Wegscheider W. Selectivity and limits of detection in inductively coupled plasma optical emission spectrometry using multivariate calibration / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1992. Vol. 47. N 1. P. 179 – 188.
27. Ivaldi J. C., Tracy D., Barnard T. W., Slavin W. Multivariate methods for interpretation of emission spectra from the inductively coupled plasma / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1992. Vol. 47. N 12. P. 1361 – 1371.
28. Ivaldi J. C., Barnard T. W. Advantages of coupling multivariate data reduction techniques with simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectra / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1993. Vol. 48. N 10. P. 1265 – 1273.
29. Kucharkowski R., Jankova D., Herrmann E., John A. Contributions to accuracy improvement of simultaneous ICP atomic emission spectrometry using multi-line measurements of analyte and internal standard elements Applications for the analysis of permalloy / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. Vol. 361. P. 532 – 539.
30. Kucharkowski R., Vogt C. Simultaneous ICP atomic emission spectrometry for accurate stoichiometric determination: application to a YNi₂B₂C superconducting material system / *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. Vol. 17. P. 263 – 269.
31. Pan F., Tyson J. F. Real and composite emission lines as internal standards in the determination of As, Se and Sb by inductively coupled plasma optical emission spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 2007. Vol. 22. P. 377 – 385.
32. Danzaki Y., Wagatsuma K. Hydrogen H_β line as an internal standard in inductively coupled plasma optical emission spectroscopy / *Bunseki Kagaku*. 2004. Vol. 53. N 7. P. 743 – 748.
33. Salit M. L., Turk G. C. A drift correction procedure / *Anal. Chem.* 1998. Vol. 70. P. 3184 – 3190.
34. Marcos A., Foulkes M., Hill S. J. Application of a multi-way method to study long-term stability in ICP-AES / *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. Vol. 16. P. 105 – 114.
35. Marcos A., Hill S. J. A drift correction procedure for ICP-AES systems / *Analyst*. 2000. Vol. 125. P. 1015 – 1020.
36. Al-Ammar A. S., Barnes R. M. Correction for drift in ICP-OES measurements by internal standardization using spectral lines of the same analyte as internal reference / *At. Spectrosc.* 1998. Vol. 19. N 1. P. 18 – 22.
37. Змитревич А. Г., Пупышев А. А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ ферросплавов. — Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2009. — 269 с.
38. Змитревич А. Г., Пупышев А. А. Разработка методики атомно-эмиссионного спектрального определения меди в молибденовом концентрате способом вдувания порошков в дуговой разряд / *Аналитика и контроль*. 2010. Т. 14. № 4. С. 214 – 219.
39. Змитревич А. Г., Пупышев А. А. Разработка методики атомно-эмиссионного определения кремния в порошках ферросилиция способом вдувания / *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15. № 4. С. 401 – 408.
40. Змитревич А. Г., Пупышев А. А. Атомно-эмиссионное спектральное определение оксидов натрия и калия в порошках микрокремнезема способом вдувания / *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 1. С. 23 – 29.
41. Змитревич А. Г., Пупышев А. А. Атомно-эмиссионное спектральное определение углерода в порошках ферросиликомарганца способом вдувания низковольтный искровой разряд / *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 3. С. 325 – 333.
42. Змитревич А. Г. Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков ферросплавов. Аппаратурные и методические усовершенствования. — LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. — 202 с.

REFERENCES

1. Moore G. L. Internal standardization in atomic-emission spectrometry using inductively coupled plasma. Report N M208. Mintek (Analytical Science Division): Council for mineral technology (South Africa), 1985. — 24 p.
2. Kayser H. Handbuch der spectroscopie. Bd. 5. — Leipzig: S. Hirzel Verlag, 1910. — 853 s.
3. Lewis S. J. Emission spectra in chemical industry / *J. Soc. Chem. Industry*. 1916. Vol. 35. N 12. P. 661 – 663.
4. Konen H. Die lage der quantitativen spektralanalyse / *Naturwiss.* 1926. Vol. 14. N 48 – 49. S. 1108 – 1114.
5. Meggers W. F., Kiess C. C., Stimson F. I. Practical spectrographic analysis / *Sci. Papers U.S. Nat. Bur. Standards (N 444)*. 1922. Vol. 18. P. 235 – 255.
6. Gerlach W. A. Zur frage der richtigen ausfuehrung und deutung der “quantitativen spektralanalyse” / *Z. Anorg. Algem. Chem.* 1925. Vol. 142. S. 383 – 398.
7. Gerlach W. A., Schweitzer E. Die chemische emissionsspektralanalyse. I Teil. — Leipzig, 1930. — 123 s.
8. Barnett W. B., Fassel V. A., Kniseley R. N. Theoretical principles of internal standardization in analytical emission spectroscopy / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1968. Vol. 23. P. 643 – 664.

9. Barnett W. B., Fassel V. A., Kniseley R. N. An experimental study of internal standardization in analytical emission spectroscopy / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1970. Vol. 25. P. 139 – 161.
10. Walsh J. N. Use of multiple internal standards for high-precision, routine analysis of geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *Chemical Geol.* 1992. Vol. 95. P. 113 – 121.
11. Pupyshev A. A., Danilova D. A. Termodinamicheskoe modelirovaniye dlya metoda atomno-émissionnoi spektrometrii s induktivno svyazannoi plazmoi [Thermodynamic modeling method for atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma]. — Yekaterinburg: Izd. UGTU-UI, 2005. — 76 p. [in Russian].
12. Pechishcheva N. V., Shunyaev K. Yu., Maiorova A. V., et al. Metalurgicheskoe syr'e i produktiya: uluchsheniye kachestva rezul'tatov analiza s ispol'zovaniem termodinamicheskogo modelirovaniya [Metallurgical raw materials and products. Improving the quality of the analysis results using thermodynamic modeling] / *Fizicheskaya khimiya i tekhnologiya v metallurgii: sb. trudov, posvyashch. 60-letiyu IMET UrO RAN* [Physical chemistry and technology of metallurgy: Proc. devoted to the 60th anniversary of Institute of Metallurgy, Ural Branch, Russian Academy of Sciences]. — Yekaterinburg: Izd. Inst. metallurgii UrO RAN, 2015. P. 408 – 414 [in Russian].
13. Maiorova A. V., Pechishcheva N. V., Vorontsova A. A., et al. Otsenka éffektivnosti primeneniya vnutrennei standartizatsii pri analize zhelezorudnogo syr'ya i shlakov metodom atomnoi émissionnoi spektroskopii s induktivno svyazannoi plazmoi [Evaluating the effectiveness of internal standardization of the analysis of iron ore and slag by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma] / *Butlerov. Soobshch.* 2013. Vol. 35. N 9. P. 47 – 54 [in Russian].
14. Maiorova A. V., Vorontsova K. A., Pechishcheva N. V., et al. Opredeleniye oksida kremniya v rudnom syr'e metodom atomno-émissionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Development of the method for determination of silicon oxide in the ore raw materials by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 12. P. 9 – 15 [in Russian].
15. Maiorova A. V., Pechishcheva N. V., Shunyaev K. Yu., et al. Razrabotka metodiki ISP-AES opredeleniya vol'frama v ferrovol'frame s ispol'zovaniem termodinamicheskogo modelirovaniya [Development of the method of tungsten determination of ICP-AES in ferro-tungsten using thermodynamic modeling] / *Analit. Kontrol'*. 2014. Vol. 18. N 2. P. 136 – 149 [in Russian].
16. Evdokimova O. V., Maiorova A. V., Pechishcheva N. V., et al. Teoreticheskii vybor vnutrennego standarta pri ISP-AES opredelenii legiruyushchikh komponentov zharoprochnykh nikel'nykh splavov [The theoretical range of internal standard in ICP-AES determination of alloying components of heat-resistant nickel alloys] / *Nauch. Élekt. Zh. «Nov. Materialoved. Nauka Tekhnika»*. 2014. N 2. URL: <http://materials-news.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/69.pdf> (accessed 10/12/2016) [in Russian].
17. Topalov A. I., Shaevich A. B., Shubina S. B. Spektral'nyi analiz ferrosplavov [Spectral analysis of ferroalloys]. — Sverdlovsk: Izd. GNTI lit. po chernoi i tsvetnoi metallurgii. Sverdlovskoe otdeleniye, 1962. — 288 p. [in Russian].
18. Pupyshev A. A., Muzgin V. N. Nekotorye analiticheskie osobennosti vysokochastotnogo fakel'nogo razryada pri analize rastvorov [Some of the analytical features of high-frequency jet discharge in the analysis of solutions] / *Zh. Analit. Khim.* 1973. Vol. 28. N 5. P. 890 – 896 [in Russian].
19. Muzgin V. N., Pupyshev A. A., Antonov A. V. Spektral'nyi metod opredeleniya glavnykh komponentov v splavakh na osnove kobal'ta [The spectral method for determining the principal components of cobalt-based alloys] / *Zh. Analit. Khim.* 1971. Vol. 26. N 8. P. 1589 – 1592 [in Russian].
20. Danzer K., Venth K. Multisignal calibration in spark- and ICP-OES / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994. Vol. 350. P. 339 – 343.
21. Sadler D. A., Littlejohn D. Use of multiple emission lines and principal component regression for quantitative analysis in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with charge coupled device detection / *J. Anal. At. Spectrom.* 1996. Vol. 11. P. 1105 – 1112.
22. Danzer K., Wagner M. Multisignal calibration in optical emission spectroscopy / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1993. Vol. 346. P. 520 – 524.
23. Reinsberg K. G., Schumacher C., Nielsch K., Broekaert J. A. C. Precision improvements by the use of principal component regression and pooled regression applied to main component determinations with ICP-OES for thermoelectric films / *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. Vol. 26. P. 2477 – 2482.
24. Schierle C., Otto M. Qualitative and semi-quantitative Analysis in ICP-AES using multivariate calibration / *Microchim. Acta*. 1994. Vol. 113. P. 357 – 372.
25. Ortner H. M. Selectivity and error estimates in multivariate calibration: application to sequential ICP-OES / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1991. Vol. 46. N 8. P. 1175 – 1196.
26. Bauer G., Wegschneider W. Selectivity and limits of detection in inductively coupled plasma optical emission spectrometry using multivariate calibration / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1992. Vol. 47. N 1. P. 179 – 188.
27. Ivaldi J. C., Tracy D., Barnard T. W., Slavin W. Multivariate methods for interpretation of emission spectra from the inductively coupled plasma / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1992. Vol. 47. N 12. P. 1361 – 1371.
28. Ivaldi J. C., Barnard T. W. Advantages of coupling multivariate data reduction techniques with simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectra / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1993. Vol. 48. N 10. P. 1265 – 1273.
29. Kucharkowski R., Jankova D., Herrmann E., John A. Contributions to accuracy improvement of simultaneous ICP atomic emission spectrometry using multi-line measurements of analyte and internal standard elements Applications for the analysis of permalloy / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. Vol. 361. P. 532 – 539.
30. Kucharkowski R., Vogt C. Simultaneous ICP atomic emission spectrometry for accurate stoichiometric determination: application to a $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ superconducting material system / *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. Vol. 17. P. 263 – 269.
31. Pan F., Tyson J. F. Real and composite emission lines as internal standards in the determination of As, Se and Sb by inductively coupled plasma optical emission spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 2007. Vol. 22. P. 377 – 385.
32. Danzaki Y., Wagatsuma K. Hydrogen H_β line as an internal standard in inductively coupled plasma optical emission spectroscopy / *Bunseki Kagaku*. 2004. Vol. 53. N 7. P. 743 – 748.
33. Salit M. L., Turk G. C. A drift correction procedure / *Anal. Chem.* 1998. Vol. 70. P. 3184 – 3190.
34. Marcos A., Foulkes M., Hill S. J. Application of a multi-way method to study long-term stability in ICP-AES / *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. Vol. 16. P. 105 – 114.
35. Marcos A., Hill S. J. A drift correction procedure for ICP-AES systems / *Analyst*. 2000. Vol. 125. P. 1015 – 1020.
36. Al-Ammar A. S., Barnes R. M. Correction for drift in ICP-OES measurements by internal standardization using spectral lines of the same analyte as internal reference / *At. Spectrosc.* 1998. Vol. 19. N 1. P. 18 – 22.
37. Zmitrevich A. G., Pupyshev A. A. Atomno-émissionnyi spektral'nyi analiz ferrosplavov [Atomic emission spectral analysis of ferroalloys]. — Yekaterinburg: Izd. UGTU-UI, 2009. — 269 p. [in Russian].
38. Zmitrevich A. G., Pupyshev A. A. Razrabotka metodiki atomno-émissionnogo spektral'nogo opredeleniya medi v molibdenovom kontsenstrate sposobom vduvaniya poroshkov v dugovoi razryad [Development of the method of atomic emission spectroscopy for determination of copper in molybdenum concentrate powder injection method in an arc] / *Analit. Kontrol'*. 2010. Vol. 14. N 4. P. 214 – 219 [in Russian].
39. Zmitrevich A. G., Pupyshev A. A. Razrabotka metodiki atomno-émissionnogo opredeleniya kremniya v poroshkakh ferrosilitsiya sposobom vduvaniya [Development of the method of atomic emission determination of silicon in ferrosilicon powder injection method] / *Analit. Kontrol'*. 2011. Vol. 15. N 4. P. 401 – 408 [in Russian].
40. Zmitrevich A. G., Pupyshev A. A. Atomno-émissionnoe spektral'noe opredeleniye oksidov natriya i kaliya v poroshkakh mikrokremnezema sposobom vduvaniya [Atomic emission spectroscopy determination of sodium and potassium oxides in the powders fume injection method] / *Analit. Kontrol'*. 2012. Vol. 16. N 1. P. 23 – 29 [in Russian].
41. Zmitrevich A. G., Pupyshev A. A. Atomno-émissionnoe spektral'noe opredeleniye ugleroda v poroshkakh ferrosilikomargantsa sposobom vduvaniya nizkovol'tnyi iskrovoy razryad [Atomic emission spectroscopy for determination of carbon in powder injection method ferrosilicomanganese low voltage spark] / *Analit. Kontrol'*. 2012. Vol. 16. N 3. P. 325 – 333 [in Russian].
42. Zmitrevich A. G. Atomno-émissionnyi spektral'nyi analiz poroshkov ferrosplavov. Apparaturnye i metodicheskie usovershenstvovaniya [Atomic emission spectral analysis of the ferroalloy powder. Instrumental and methodological improvements]. — LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. — 202 p. [in Russian].