

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт химии

Направление подготовки химия

Кафедра аналитической химии

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Определение степени окисления ванадия с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Студентки VI курса

Андросенко Екатерины Сергеевны

Уровень/ступень образования: специалитет

И. о. заведующий кафедрой:

Ермаков Сергей Сергеевич

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. доц. Панчук Виталий Владимирович

Санкт-Петербург

2016

Оглавление	
Введение	3
1 Обзор литературы	4
1.1 Ванадий. Свойства и сферы применения	4
1.2 Определение ванадия и его степени окисления	7
1.2.1 Химические методы	7
1.2.2 Физико-химические методы	8
1.2.3 Физические методы	11
1.3 Рентгенофлуоресцентный анализ	13
1.3.1 Основы метода	13
1.3.2 Возникновение рентгеновского излучения	13
1.3.3 Общее представление о взаимодействии рентгеновского излучения с веществом	15
1.3.4 Источник рентгеновского излучения	18
1.3.5 Основы метода РФА	19
1.4 Хемометрика	20
1.4.1 Основные понятия	20
1.4.2 Метод главных компонент (МГК)	24
1.4.3 Линейная регрессия	26
1.4.4 Метод проекции на латентные структуры	27
2 Экспериментальная часть	29
2.1 Экспериментальная установка	29
2.2 Обоснование выбора K_{β} серии	32
2.3 Обоснование выбора условий анализа	33
3 Обсуждение результатов	36
3.1 Обработка спектров чистых соединений ванадия	36
3.2 Построение градуировочной модели с помощью ПЛС	39
3.2.1 Построение модели для двухкомпонентной смеси V^{+3}/V^{+5}	40
3.2.2 Построение модели для двухкомпонентной смеси V^{+4}/V^{+5}	45
3.2.3 Построение модели для трехкомпонентной смеси $V^{+3}/V^{+4}/V^{+5}$	50
Заключение	61
Список цитированной литературы	62

Введение.

Ванадий является одним из важнейших элементов, используемых в различных технологических процессах. Одной из актуальных проблем является определение валентного состояния, так как соединения, содержащие ванадий в разных степенях окисления, обладают разными свойствами. Существующие методы определения степени окисления обладают рядом недостатков, так химические зачастую связаны со сложной пробоподготовкой, в ходе которой степень окисления определяемого элемента может быть изменена. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия в настоящее время является одним из наиболее распространенных методов элементного анализа. Недеструктивность, возможность одновременного определения нескольких элементов, минимальная пробоподготовка, экспрессность, делают этот метод востребованным при решении многих аналитических задач. С другой стороны некоторые рентгеновские линии зависят не только от содержания определяемого элемента, но и от его химического окружения. Основной трудностью при их использовании для определения степени окисления является недостаточное разрешение существующих в настоящее время спектрометров. Применение методов обработки многомерных данных позволяют преодолеть эту проблему и разработать подход для определения степени окисления даже при недостаточном разрешении спектрометров.

Исследование проводилось с целью развития метода, который основан на анализе характеристического спектра рентгеновского излучения для определения степени окисления элемента. В данной работе метод представлен с использованием серийно выпускаемых спектрометров с волновой дисперсией для качественного и количественного анализа ванадия, находящегося в разных степенях окисления. Также одной из задач являлась демонстрация того, как при недостаточном разрешении прибора, хемометрические методы решают эту проблему.

1 Обзор литературы

1.1 Ванадий. Свойства и сферы применения

По распространенности в земной коре ванадий относят к редким элементам. Среднее его содержание около 0,015% [1].

Переменная валентность, высокая химическая активность, способность образовывать комплексные соединения позволяют ванадию образовывать множество соединений, как природных, так и синтетических. В соединениях же он проявляет переменную валентность от +2 до +5. Оксиды проявляют характер от щелочного до кислотного, по мере увеличения степени окисления.

Промышленный способ получения ванадия заключается в извлечении его в качестве компонента при производстве, например, титана, алюминия и т.д. [2].

Одним из ресурсов добычи ванадия может являться так называемая тяжелая нефть. Она отличается повышенным содержанием металлов: никеля, молибдена, меди, натрия, железа и ванадия. Его содержание может достигать по массе 0,01-0,1%, что сопоставимо с его количеством в промышленно разрабатываемых рудах. Содержится он, как правило, в виде ванадилпорфиринов. Наличие в нефти соединений, содержащих ванадий, приводит к преждевременному выходу из строя аппаратуры, ее коррозии, оказывает влияние на вторичные продукты. При переработке ванадий попадает в атмосферу и воду, усугубляя и без того плачевное экологическое состояние [3,4]. При этом, чем менее он окислен, тем он подвижнее [5].

Ванадий и его соединения используют в промышленности при производстве стекол, красителей, керамики. Но основным «потребителем» является, конечно, металлургическая промышленность. Там соединения ванадия используют в качестве легирующих добавок, улучшающих свойства сталей. Также их применяют при изготовлении катализаторов для синтеза серной кислоты, крекинга нефти.

Несмотря на то, что ванадий присутствует в микроколичествах в организмах и исполняет роль катализатора окислительно-восстановительных процессов, он и его соединения являются ядами, спектр действия которых на организм разнообразен.

Размер частиц соединений ванадия и сопутствующие компоненты могут усиливать пагубное воздействие. Помимо организма человека ванадий и его соединения, несомненно, оказывают губительное влияние на экологию.

Ванадий и соединения, содержащие его, в последнее время вызывают особый интерес, как фундаментальный, так и прикладной. Обусловлено такое внимание со стороны науки тем, что соединения различных валентных форм этого металла проявляют различные свойства. Так, различные оксиды ванадия могут проявлять свойства металла, быть устойчивыми полупроводниками или же иметь обратимый фазовый переход полупроводник-металл (VO_2), а различные полиморфные и интерметаллические соединения, содержащие ванадий, проявляют сверхпроводниковые свойства с высокими критическими температурами на фоне остальных соединений того же класса [6]. Благодаря таким свойствам, соединения ванадия находят широкое применение в катализе, электронных и оптоэлектронных наноустройствах, в качестве химических сенсоров и т.д. Сверхпроводники – соединения, которые при некоторой T критической имеют нулевое сопротивление. Открытие данного явления было непосредственно связано с возможностью человечества достигать критически низких температур, близких к абсолютному нулю, благодаря получению Камерлинг-Оннесом жидкого гелия и возможностью изучать свойства металлов и их соединений при температуре близкой к абсолютному нулю [7, 8].

Не так давно был обнаружен низший оксид V_2O . По своему характеру он близок к металлическому состоянию, нестоек. Кристаллы этого соединения хорошо проводят электрический ток, имеют светло-серую окраску с металлическим блеском [9].

Оксид ванадия(III) существует в двух кристаллических модификациях: при 105°C α -форма превращается в β -форму (ΔH° перехода $1,8 \text{ кДж/моль}$). Антиферромагнетиком является α -форма. На воздухе окисляется. Также имеет гидратированные формы. Данное соединение применяют для получения ванадиевых бронз, изготовления анодов химических источников тока, катодов электролизных ванн, как катализаторы в органическом синтезе, пигменты для

типографских красок, материалы для полупроводниковых диодов и датчиков давления [10].

Тонкие пленки некоторых материалов, диэлектрические свойства которых могут изменяться при оптическом, электрическом или термическом воздействии, используются, для управления технологически важным терагерцовым диапазоном электромагнитных волн. Одним из таких материалов является VO_2 (четыреокись ванадия), в котором переход металл-полупроводник, сопровождающийся значительным изменением оптических и электрических свойств, происходит при температуре 67 градусов Цельсия. Электрическое сопротивление монокристалла VO_2 изменяется на пять порядков при прохождении температуры перехода. Характеристики пропускания в ИК области также сильно меняются во время фазового перехода. Уникальные свойства этого оксида делают его пригодным для изготовления переключателей и сенсоров. Такими же свойствами обладают и тонкие пленки VO_2 причем они выдерживают значительно большее число циклов переключений, чем монокристаллические образцы. Термохромные свойства таких пленок находят широкое применение от устройств микроэлектроники до интеллектуальных покрытий окон зданий [11]. Помимо этого сам диоксид ванадия широко применяют при изготовлении ванадиевых бронз и специальных стекол для экранов, блокирующих инфракрасное излучение.

Также широко применимы соединения с ванадием V^{+2} . Например $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ известен как кислородный проводник, обладающий высокой электропроводимостью при сравнительно невысоких температурах [12].

Оксид ванадия (V) – V_2O_5 , проявляет полупроводниковые свойства. Он широко применяется в качестве положительного электрода (анода) в мощных литиевых батареях и аккумуляторах, также выступает в качестве основного сырья для производства всех соединений ванадия, ванадиевых катализаторов, металлического ванадия, феррованадия и является легирующим компонентом в черной металлургии [13].

Необходимость определения степени окисления ванадия обусловлена тем, что при производстве тех или иных компонентов могут происходить технологические сбои, которые будут приводить к получению компонента или вещества с совершенно

другими свойствами. Так, при синтезе пленок из VO_2 , которые получают методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) в бескапельном режиме, вместо ожидаемой пленки из VO_2 можно получить пленку с примесью V_8O_{15} , что окажет влияние на ее свойства. Помимо этого оксиды ванадия, кроме V_2O_5 , окисляются на воздухе, соответственно, если условия хранения данных реагентов были нарушены, то и вовсе неизвестно, каков состав окисей. Определение степени окисления этого элемента также имеет огромное значение и в областях, связанных, так или иначе, с экологией, так как ванадий в разной степени окисления отличаются по степени токсичности, имеет различную распространенность и биологическую доступность.

1.2 Определение ванадия и его степени окисления

Качественное и количественное определение ванадия, а также его степени окисления является важной и достаточно трудоемкой задачей, в настоящее время реализуется различными методами: химическими, физическими и физико-химическими. Особо важным и трудоемким процессом является определение валентного состояния ванадия. На текущий момент эта задача решена для более-менее простых объектов: окислов, стекол и катализаторов.

Для определения валентности ванадия при химическом или физико-химическом анализе необходимо разложить пробу, сохранив валентное соотношение определяемого элемента. Существуют различные способы. Избирательно растворяют пентавалентный и четырех валентный ванадий в щелочи или аммиаке, после этого в инертной атмосфере остальные окислы растворяют в кислотах. Также используют в качестве растворителя комплексон-3 в 3М H_3PO_4 . При этом продукты с разной степенью окисления окситрихлорида последовательно извлекают горячими растворителями. Необходимо обратить особое внимание на то, что в водных растворах одновременно могут сосуществовать следующие ионы: Ванадий V^{+5} и V^{+4} , V^{+3} и V^{+4} , V^{+2} и V^{+3} .

1.2.1 Химические методы

Для обнаружения самого ванадия пользуются его достаточно высокой реакционной способностью. Например, для определения V^{+5} вводят реагенты, с которыми ванадий образует окрашенное соединение (органические или

неорганические). Достаточно часто для этих целей используют пероксид водорода[14]. При этом образуются соединения, окрашенные в красный и желтый цвета. Реакция проходит как в кислой, так и щелочной средах. В ацетатном буфере при pH 4,5 V^{+5} с ксиленоловым оранжевым образует красное соединение с пределом обнаружения 0,25 мкг/мл. Также используют реакции осаждения малорастворимых соединений этого металла. Обнаружение ионов ванадия четыре производят косвенным методом через восстановление железа Fe^{+3} до железа Fe^{+2} за счет окисления первого в нейтральном или слабоаммиачном растворе. При этом логично, что количество ионов ванадия V^{+4} пропорционально количеству железа Fe^{+2} , которое, в свою очередь, определяют 2,2-диперидилом.

На примере ванадия V^{+3} и V^{+4} . Титриметрические методы определения этих валентных форм ванадия могут быть разделены на две группы в зависимости от того, в виде какого соединения находится ванадий в образце.

Если соединение растворяется в неокисляющих кислотах, то ванадий V^{+3} в инертной атмосфере титруют растворами перманганата калия, соли железа Fe^{+3} , ванданата аммония или бихромата калия с визуальной и амперометрической индикацией точки эквивалентности [15-16]. В другой порции этого раствора определяют общее содержание ванадия. Если анализируемые образцы медленно и плохо растворяются в неокисляющих кислотах, то для их растворения используют кислые растворы окислителей, по расходу которых можно определить наличие V^{+3} . Затем определяют общее содержание ванадия.

1.2.2 Физико-химические методы

Для фотометрического определения ванадия V^{+3} и V^{+4} предложены различные реагенты. Чаще используют пирокатехиновый фиолетовый, который взаимодействует с обоими ионами ванадия в кислой среде. При pH 1,25-2,75 ванадий V^{+3} образует комплексное соединение с полосой поглощения при 540 нм, а ванадий V^{+4} при pH 4-5 дает интенсивное окрашенное соединение с двумя полосами поглощения при 562 и 610 нм. Также ванадий V^{+3} образует с тайроном интенсивно окрашенное комплексное соединение при pH 8-9, которое используют для его определения в присутствии 33-кратных количеств ванадия V^{+4} [17-18].

Для определения ванадия в стеклах и шпинелях, помимо различных спектрометрических методов, пользуются высокой склонностью ионов ванадия образовывать комплексные соединения. Так, в одних и тех же условиях V^{+3} и V^{+4} образуют с роданитом калия или аммония различно окрашенные комплексные соединения (для ванадия 3 400 нм, ванадий 4 760 нм).

Ванадий V^{+2} и V^{+3} . Из-за низких окислительных потенциалов этих ионов предложено анализируемые объекты растворять в растворах окислителей, таких как железо-аммонийные квасцы или бихромат калия. Валентность ванадия определяют из сопоставления расхода окислителя на растворении образца и общего содержания ванадия. В присутствии большого количества фосфорной кислоты железо Fe^{+3} окисляет только ванадий V^{+2} и не взаимодействует с более окисленной формой ванадия. Существуют методы прямого и обратного определения ванадия V^{+2} в присутствии ванадия V^{+3} . V^{+2} непосредственно титруют с раствором соли железа Fe^{+3} с индикатором нейтральным красным или титруют непрореагировавший с ванадием V^{+2} избыток соли железа Fe^{+3} раствором соли хрома Cr^{+2} с потенциметрической индикацией точки эквивалентности. Также ванадий V^{+2} можно определять косвенным фотометрическим методом по реакции восстановления комплексоната титана Ti^{+4} или определить при помощи 2,9-диметил-1,10-фенантролином в присутствии равного количества ванадия V^{+3} и 20-ти кратного количества железа Fe^{+2} .

Если происходит определение общего ванадия, то, как правило, весь ванадий переводят в одну степень окисления. Если необходимо определить содержание ванадия в той или иной форме, то, по определенной методике, ванадий разделяют (например экстракционное извлечение тиацатного комплекса ванадия 4 хлоридом трикаприлметил аммония в бензоле или пиридином в хлороформе) и проводят дальнейшее исследование разделенных фаз.

Ионы ванадия V^{+2} , V^{+3} , V^{+4} , V^{+5} различно окрашены и имеют характерные абсорбционные спектры. Ярко выраженные максимумы полос поглощения могут быть использованы для фотометрического определения валентности ванадия.

V^{+5} является неплохим окислителем, это свойство используют для его обнаружения. Например, V^{+5} окисляет анилин до анилинового черного. Сама реакция протекает в присутствии концентрированной азотной или хлороводородной кислоты. Сложные ионные равновесия затрудняют использование абсорбционных спектров

ванадия V^{+5} . Для его определения рекомендуют только две полосы поглощения: 330 нм в концентрированной серной кислоте и при 720 нм в 1М гидроксиде натрия. Определению мешают многие элементы.

Известно, что тиоцианатный комплекс ванадия V^{+4} извлекается хлоридом трикаприлметиламмония в бензоле, пиридином в хлороформе, трибутилфосфатом и др. с последующим определением суммарного содержания ванадия V^{+4} и ванадия V^{+5} . Выбор тиоцианата в качестве экстракционного реагента обусловлен высокой контрастностью фотометрической реакции, его доступностью и низкой себестоимостью. V^{+4} образует с ионами тиоцианата синие растворы в присутствии 1М серной кислоты с двумя полосами поглощения при 360 и 760 нм. Увеличение кислотности приводит к гипсохромному сдвигу второй полосы. Это важно учитывать, т.к. чаще всего наличие ванадия V^{+4} определяют именно по полосе 760 нм. Чувствительность мала, тем не менее селективность выше.

Высокоэффективная жидкостная хроматография. В последнее время часто используют проточно-инжекционное определение ванадия, которое объединяет в себе метод хроматографического разделения и фотометрического определения в смеси с цветообразующим реагентом, например, с Сульфонитрофенолом М.

Состояние соединений ванадия в растворах. Ванадаты при $pH > 12$ существуют в растворах в виде VO_4^{3-} -ионов, при понижении pH до 8-11 происходит их протонирование, преобладающим становится HVO_4^{2-} . При pH 6,5-8 в водных растворах преобладают метаванадаты VO^{3+} , при дальнейшем уменьшении pH до 0 наблюдается образование ванадилионов VO^{2+} . Подкисление растворов метаванадатов до pH 6 или ниже ведет к образованию растворов, содержащих анион декаванадата $[V_{10}O_{28}]^{6-}$. Оксид ванадия (IV) амфотерен, при растворении его в неокисляющих кислотах образуются ионы ванадила VO^{2+} или диванадила $V_2O_2^{2+}$, гидролиз которых сопровождается образованием только двух ионов: $VO(OH)^+$, $VO_2 \cdot (OH)_2^{2+}$. При pH 8-10 $VO(OH)_2$ растворяется, при растворении в щелочах образуются соли поливанадистой кислоты $H_2V_4O_9$ или $H_2V_2O_5$, так называемые ванадиты и гипованадиты.

Использованный в работе реагент сульфонитрофенол М синтезирован в лаборатории органических реагентов ГЕОХИ РАН. Для установления индивидуальности вещества был использован метод электрофореза. Для обеспечения

избирательности раствор реагента пропускали через предварительно подготовленную и промытую раствором хлористоводородной кислоты колонку, заполненную катионитом КУ-2 в H^+ форме. Исходные 10-2 М растворы ванадия (V, IV) готовили из препаратов квалификации х.ч. растворением точных навесок $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ и NH_4VO_3 в дистиллированной воде с добавлением концентрированной серной кислоты. 5%-ный раствор $NH_2OH \cdot HCl$ готовили растворением точной навески в дистиллированной воде. Серию стандартных растворов приготавливали, используя метод последовательного разбавления. Все растворы готовили на дистиллированной воде, предварительно избавленной от газов кипячением, и далее отфильтровывали через фильтр из пористого стекла №3. Рабочие растворы хранили в защищенном от света месте. Кислотность среды контролировали добавлением HCl и $NaOH$ [19, 20].

Так же для установления валентной формы ванадия применяют метод эмиссионной оптической спектроскопии [21].

Резорцин образует с ванадием V^{+5} комплексное соединение, при облучении которого УФ-светом возникает красное свечение, исчезающее примерно через 5 мин. [22, 23].

Также для определения степени окисления ванадия применяют полярографию и потенциометрическое титрование, с предварительной трудоемкой пробоподготовкой.

Свойство ионов ванадия катализировать многие окислительно-восстановительные реакции используют в аналитической химии для его качественного и количественного обнаружения. Кинетические методы анализа высокочувствительны и специфичны.

Реакция окисления н-фенетидина броматом калия протекает медленно с образованием бесцветного или окрашенного в слабый фиолетовый цвет продукта. В присутствии ванадия V^{+5} реакция идет быстро и продукт ее окрашен в интенсивный фиолетовый цвет [24]. Кинетические методы также подразумевают длительную пробоподготовку и устранение мешающих влияний.

1.2.3 Физические методы

Физические методы позволяют провести исследование без разрушения образца и длительной пробоподготовки, включающей в себя минерализацию пробы, ее разложение и маскирование.

Рентгенофлуоресцентный метод (РФА), широко применяют в практике для определения ванадия в сталях, многих минералах, нефти, коррозионных средах, различных окислов [25], сплавах и т.д. Качественный и количественный анализ производится по самой интенсивной линии – $K\alpha_{1,2}$. При этом предел обнаружения составляет около $2 \cdot 10^{-4}$ с относительной погрешностью 0,1-2%. Анализ необходимо проводить спектрометрах с вакуумом в силу значительного поглощения интенсивности линии $K\alpha_{1,2}$ воздухом. Так же этот метод позволяет определить и валентное состояние ванадия. Измерения проводят при помощи спектрометра с высоким разрешением. В данном случае важно соотношение между шириной линии $K\alpha$ и сдвигом линии $K\beta$. По полученным данным строят диаграмму в координатах ширина полосы $K\alpha$ – сдвиг $K\beta$ и выделяют области, принадлежащие ванадию в определенном валентном состоянии.

Для определения ванадия и степени окисления ванадия также применяют методы анализ рентгеновских спектров вблизи края поглощения полосы (XSANES), анализ протяженной тонкой структуры рентгеновского излучения (TXAFS), μ XRF (рентгеновская микрофлуоресценция) и рентгеновская микродифракция (μ XRD). Эти методы стали применимы для определения степени окисления элементов с появлением синхротронов. В них элементарные частицы ускоряются в магнитном поле, излучая при этом очень мощное и чистое рентгеновское излучение. Эти методы широко применимы в почвоведении, так как они позволяют изучить состав твердой фазы в микрообъеме без нарушения образца. После изучения XANES-спектров поглощения стандартных образцов было выявлено, что по мере уменьшения степени окисления снижается положение пика относительно $E_0 = 5465$ эВ, при этом сам пик (величина нормализованной абсорбции) заметно уменьшается.

Таким образом, хоть и существует множество методов для определения самого ванадия или его степени окисления, необходимо учитывать, что большинство химических и физико-химических методов требуют длительной и трудоемкой пробоподготовки с последующей ликвидацией мешающих компонентов, что может

привести к изменению степени окисления определяемого элемента, и, как следствие, дать ложные результаты.

Физические методы, а именно РФА, в свою очередь, такой сложной пробоподготовки и разложения образца не требуют. Однако, необходимо учитывать перекрывание спектральных линий и матричное влияние.

1.3 Рентгенофлуоресцентный анализ

1.3.1 Основы метода

Рентгеновское излучение является электромагнитным излучением (фотонами) занимающее по энергиям (длине волны) место между УФ-излучением и γ -излучением. Длина волн колеблется от 100 до 0.1 Å и делится на сверхмягкое, мягкое и жесткое рентгеновское излучение. В аналитической химии используют, как правило, первые два.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Где h – постоянная Планка ($6,6254 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), c – скорость прохождения волны в вакууме ($3,00 \cdot 10^8$ м/с), λ выражена в метрах, E – в джоулях. В рентгеновской спектрофотометрии длину волну выражают в ангстремах ($1 \text{ Å} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}$), а энергию – в килоэлектронвольтах (кэВ). Один электронвольт (1 эВ) определяется как количество энергии, которое приобретает электрон при ускорении потенциалом один вольт. Поскольку $1 \text{ Дж} = 6,21 \cdot 10^{15} \text{ кэВ}$, то уравнение приобретает вид

$$E = \frac{12.4}{\lambda} \quad (2)$$

где E выражена в кэВ, а λ – в Å.

1.3.2 Возникновение рентгеновского излучения

Быстролетающие частицы – электроны, при столкновении с мишенью, вызывающие процессы, которые приводят к появлению электромагнитного

излучения, называемого рентгеновским. Возникающее излучение разделяют на тормозное и характеристическое.

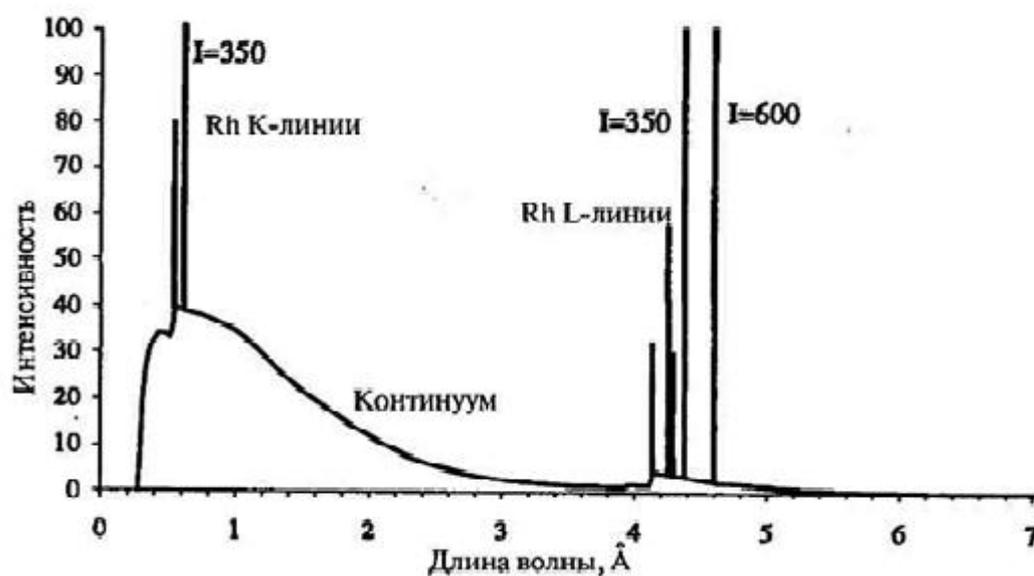


Рисунок 1. Рентгеновский спектр трубки с родиевым анодом при 45 кВ, указаны интенсивности линий Rh $K\alpha$, $L\alpha$ и $L\beta_1$.

Тормозное рентгеновское излучение является следствием неупругих взаимодействий и превращением кинетической энергии тормозящих и рассеивающихся электронов в электростатических полях атомов мишени в энергию излучения. Оно имеет четкую границу со стороны коротких длин волн. Это обуславливается тем, что потеря энергии электрона носит исключительно квантовый характер, и стать выше, чем она была изначально, никак не может. Следовательно, коротковолновая граница непрерывного спектра не будет зависеть от материала мишени, только от кинетической энергии электрона [26].

Координаты границы определяются формулой :

$$\lambda = \frac{hc}{eV} = \frac{1.240}{V} \quad (3)$$

где c – скорость фотонов в вакууме, V – ускоряющий потенциал передачи кинетической энергии электрону кВ, e – заряд электрона.

Интенсивность же линии тормозного излучения зависит от материала мишени: чем выше порядковый номер элемента, тем выше интенсивность.

На рисунке 1 представлен рентгеновский спектр родиевой трубки. На нем отчетливо видны как тормозное излучение, так и пики характеристического излучения. Непрерывность распределения излучения обуславливается тем, что входя в материал мишени, частицы теряют различное количество энергии.

1.3.3 Общее представление о взаимодействии рентгеновского излучения с веществом

Когда кинетическая энергия электрона достигает определенной величины под действием ускоряющего потенциала, он способен выбить электрон с внутренних энергетических уровней атома мишени. Этот процесс сопровождается последующим переходом электрона с более высокого энергетического уровня на пустое вакантное место с излучением фотона определенной энергии.

Часть излучения будет отражаться. Рассеяние бывает двух видов. Первое – рэлеевское (упругое), возникает из-за того, что фотоны попадают на узлы решетки – связанные электроны, при этом после столкновения энергия фотона или длина волны не меняется. Неупругое (комптоновское) рассеяние возникает из-за столкновения фотона со слабо связанным электроном. В этом случае длина волны отраженного излучения больше, чем длина волны первичного излучения.

При фотоэлектронном поглощении, происходит выбивание электрона с внутренних энергетических уровней атома. На месте выбитого электрона образуется вакантное место, которое занимает электрон с более высоких энергетических уровней, при этом он сбрасывает часть энергии в виде кванта электромагнитного излучения – вторичного рентгеновского излучения, то есть происходит релаксация электрона. Так как атом каждого вещества имеет собственные характеристики, то и характеристические линии для каждого вещества будут свои по всему спектру излучения. Ниже, на рисунке 2, представлена схема разрешенных рентгеновских переходов. На ней схематично изображены переходы, которые могут происходить в атоме элемента, а также классификация линий рентгеновского спектра, отвечающая разрешенным переходам. Различные серии будут иметь различную интенсивность.

Для определения, где у какого элемента какие аналитические линии, и какова их интенсивность существуют специальные справочные материалы, в которых для каждого элемента указаны все аналитические линии [27].

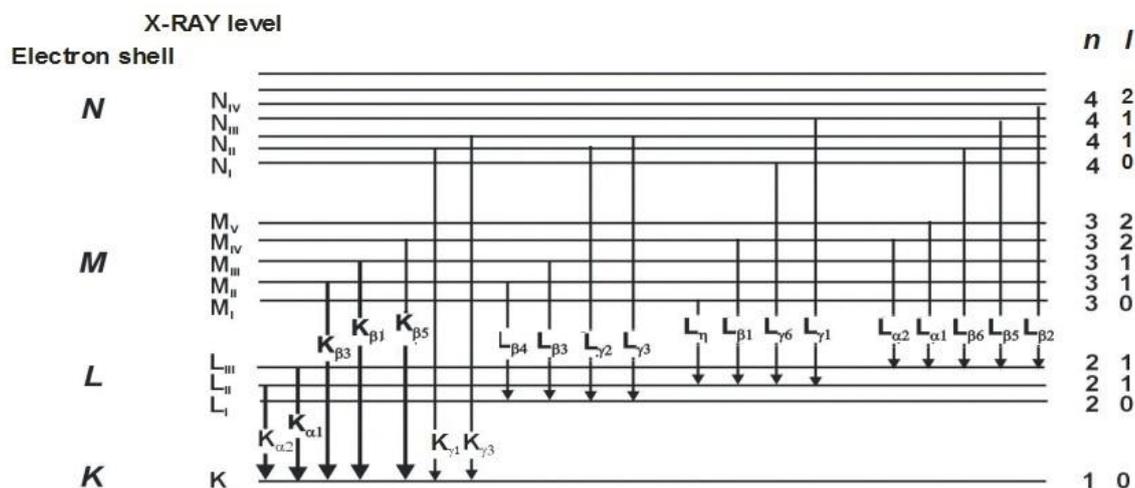


Рисунок 2. Схема разрешенных электронных переходов между внутренними энергетическими уровнями атомов меди. n и l – главные квантовые числа.

Помимо фотоэлектронного поглощения, в атомах может происходить еще один процесс перехода электронов с более высокого энергетического уровня на более низкий – оже-эффект. Протекает он без испускания кванта рентгеновского излучения. Оже-эффект и фотоэлектронное поглощение – конкурирующие между собой процессы, доля второго увеличивается по мере возрастания порядкового номера определяемого элемента.

Когда излучение проходит через некий объект, его интенсивность уменьшается по экспоненциальному закону и зависит от толщины образца и μ – коэффициента ослабления. Коэффициент ослабления является частью энергии, затраченной на поглощение и рассеяние слоем вещества в 1 см, зависит от длины волны излучения и пропорционален плотности поглощающего вещества ρ , которая, в свою очередь зависит от порядкового номера элемента. Для удобства применяют коэффициент ослабления, не зависящий от плотности:

$$\mu = \frac{\mu}{\rho} \quad (4)$$

$$\mu = \tau + \sigma \quad (5)$$

Где τ – массовый коэффициент фотоэлектронного поглощения, а σ – массовый коэффициент рассеяния. Измеряется μ в $\text{см}^2/\text{г}$.

Также существует такое понятие, как край поглощения. Что бы провзаимодействовать с электроном, то есть выбить его со своей орбитали, квант излучения должен обладать энергией такой же, либо выше, чем энергия связи электрона с ядром. Отсюда и возникает понятие «край полосы поглощения». Край полосы поглощения – значение энергии электромагнитного излучения, при превышении которого наблюдается резкий скачек поглощения этого излучения веществом. Соответственно, чем ниже энергия рентгеновских квантов, тем выше будет коэффициент поглощения. На рисунке 3 изображена зависимость массового коэффициента фотоэлектронного поглощения μ от энергии квантов [28].

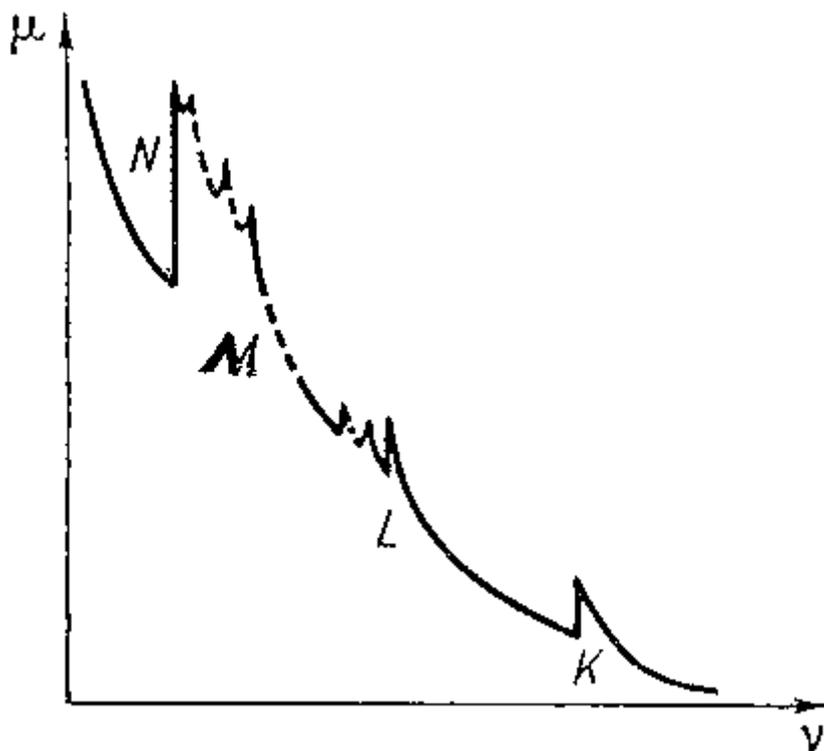


Рисунок 3. Зависимость массового коэффициента фотоэлектронного поглощения для Pt как функция энергии рентгеновского излучения.

1.3.4 Источник рентгеновского излучения

Чтобы провести РФА, необходим источник рентгеновского излучения. Самый распространенный и удобный вариант – рентгеновская трубка. На рисунке 4 изображена ее схема, как правило, все они имеют схожее строение и отличаются материалом анода.

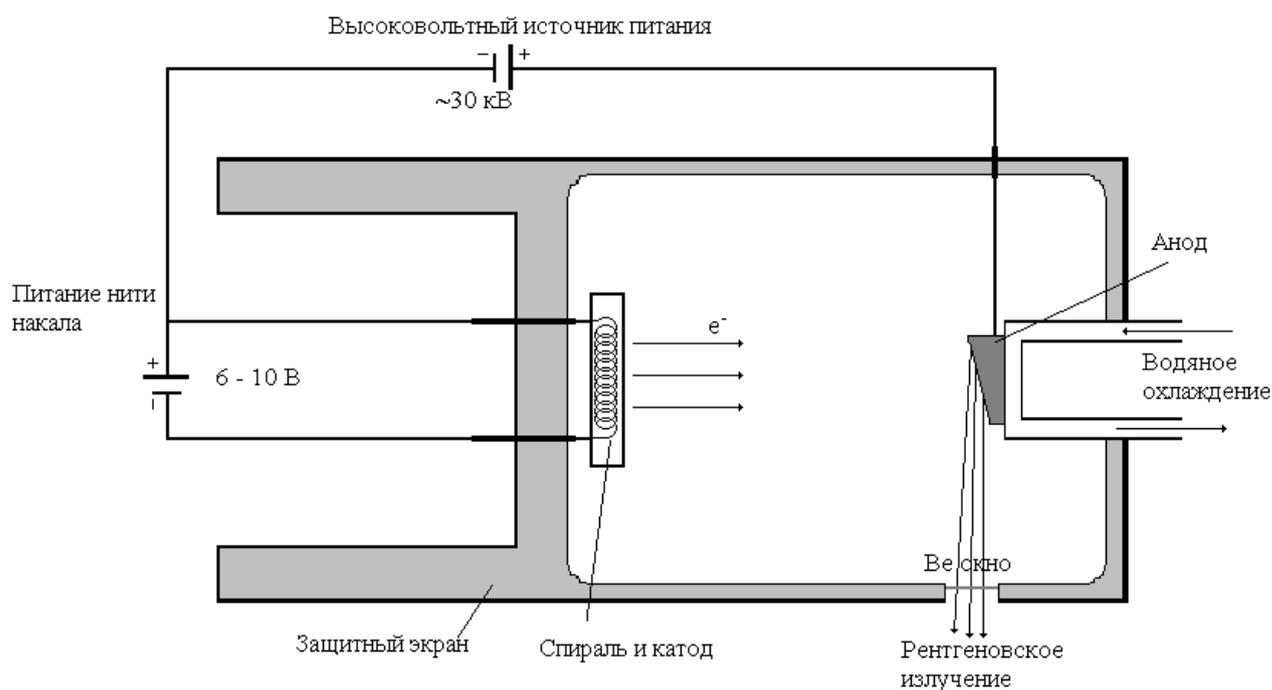


Рисунок 4. Рентгеновская трубка с бериллиевым окном для выхода рентгеновского излучения

Трубка представляет собой вакуумированную стеклянную колбу с бериллиевым окном, с введенными в нее электродами – катодом и анодом. Для изготовления катода используют вольфрам, так как он способен выдерживать нагрев до критически высоких температур, что позволяет подавать на него достаточное количество электрического тока. Сам катод представляет из себя спираль с концами, выведенными из колбы и подсоединенными к цоколю. В качестве анода выступает мишень из металла с высоким порядковым номером. Чем выше номер, тем выше интенсивность первичного рентгеновского излучения и шире диапазон длин волн

излучения. К аноду подведена система охлаждения. Это необходимо для того, чтобы избежать перегрева трубки, который может возникнуть из-за резкого торможения электронов о мишень, и, как следствие, их потери кинетической энергии. Анод и катод присоединены к полюсам источника высоковольтного напряжения. При этом через катод пропускают ток, но пока температура катода не достигнет определённой критической, цепь между катодом и анодом не замкнется. После достижения этой температуры, электроны начинают отрываться с поверхности катода, начинается термическая эмиссия электронов, и в трубке, находящейся под высоким напряжением, возникает электрический ток. При перемещении к аноду электроны ускоряются под действием приложенной разности потенциалов. Часть энергии электронов теряется при соударении с мишенью, часть, около 1%, преобразуется в рентгеновское излучение. В совокупности оно представляет непрерывный спектр тормозного рентгеновского излучения материала мишени и узкие интенсивные характеристические линии. На рисунке 1 представлен один из таких спектров.

1.3.5. Основы метода РФА

В РФА существует два подхода к измерению эмиссии спектров излучения. При первом подходе фиксируется распределение интенсивности рентгеновского излучения в зависимости от его энергии, это – энергодисперсионный анализ. При втором подходе измеряется распределение интенсивности вторичного рентгеновского излучения по длинам волн, это – анализ волновой дисперсии. В первом случае спектр регистрируется сразу при помощи полупроводникового детектора с высоким разрешением. Энергодисперсионные спектрометры проще по своей конструкции, тем не менее, они не подходят для исследований, которые требуют хорошей разрешающей способности аппарата. Во втором случае, перед тем как пучок квантов попадет на детектор, он проходит достаточно сложную систему коллиматоров и кристаллов-анализаторов, которые выделяют из полихроматического пучка квантов монохроматический. При этом, кристалл-анализатор последовательно переключает длины волн в пределах своего диапазона, что позволяет снять непрерывный спектр с хорошим разрешением. Приборы с волновой дисперсией предпочтительней для качественного анализа, так как обладают лучшим разрешением.

Метод РФА является неdestructивным многоэлементным методом исследования, который позволяет проводить как качественный, так и количественный анализ насыпных материалов, прессованных и жидких проб. Подробно этот метод описан в [28].

Сам метод основан на регистрации спектра характеристических линий определяемых элементов. При этом интенсивность полученных линий/пиков пропорционально концентрации искомого элемента. При РФА необходимо учитывать матричное влияние, так как:

- возбуждение атомов определяемого элемента может происходить под действием вторичного рентгеновского излучения от атомов других элементов, находящихся в пробе (завышение АС (аналитического сигнала));

- первичное рентгеновское излучение могут поглотить элементы матрицы (занижение АС);

- атомы матрицы могут поглотить характеристическое излучение определяемого элемента (занижение АС).

Линии некоторых элементов могут перекрываться, что будет сказываться на полученных результатах. Так же необходимо обратить внимание на пробоподготовку. Образцы, которые подвергаются анализу, должны быть идентичными по своим физическим характеристикам. Поэтому предпочтительно использовать прессованные/сплавленные или жидкие пробы, так как плотность насыпного материала воспроизвести практически не возможно.

1.4 Хемометрика

1.4.1 Основные понятия

Огромную роль, несомненно, играет и сама обработка полученных данных. В последние годы активно развивается такая наука как хемометрика. Она имеет множество неоднозначных определений, но все они сводятся к тому, что хемометрика – есть научная дисциплина, применяющая и изучающая статистические, математические и другие логически обоснованные методы для решения различных задач, связанных с условиями проведения анализа, обработки полученных данных и

прогнозирования результата. Хемометрика берет свое начало из аналитической химии и математики [29]. На текущий момент, эта наука достаточно широко применяется и в других областях: физике, биологии, медицине и т.п. Хемометрические методы широко востребованы даже в таких областях, как экономика и социология, пивоварении и астрономии [30, 31].

Хемометрика как поддисциплина появилась благодаря внуку Сванте Аррениуса, Сванте Волду и Брюсу Ковальски в 70-х годах в США. Но нельзя не отметить и ученых, которые внесли вклад в эту науку еще до того, как она появилась. Конец VII века: К. Гаусс и метод наименьших квадратов; конец IX века: У. Госсет, химик-аналитик на пивоварне всем известного Гиннеса, и его методы обработки данных; XX век: К. Пирсон и метод главных компонент, Фишер и множество статистических методов, советский ученый В. Налимов [32 – 37].

Необходимо отметить, что самостоятельное появление хемометрики в 70-х годах напрямую связано с развитием и усовершенствованием доступной вычислительной техники, что ученым и инженерам позволило обрабатывать большее количество данных, воспроизводя для этого достаточно сложные алгоритмы, усложнять эксперименты и получать еще больше данных. Тогда-то и стало понятно, что полезной информацией вовсе не обязательно является весь массив полученных данных. Тогда и стали применять хемометрические методы для извлечения необходимых данных и подтверждения того, что данные эти достоверны.

Основной рабочий объект хемометрики – это, экспериментальные данные. В настоящее время есть рабочая классификация химических данных [38]. Самый простой случай – одномерные данные или просто одно число. Им может быть интенсивность, полученная методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) и т.д.

Следующий вариант – это многомерные, но пока одномерные данные, или набор из нескольких измерений, принадлежащий одному образцу. Представить такие данные можно в виде вектора.

Один из самых распространенных типов химических данных – двухмерные. Интерпретируются они матрицей из полученных данных размерностью $I \times J$, где I –

это количество образцов и строк, а J – различные переменные (например, длина волны или время удержания). Так же существуют трех- и более модальные данные [39]. Непосредственно трехмодальные можно представить в виде «матричного» параллелепипеда, в котором каждое ребро соответствует своей переменной.

Для удобства и возможности проведения хемометрических операций, данные объединяют в блоки. Чаще, конечно, объединение используют при количественном анализе, основном на регрессионных моделях. Например, задача разделения спектров и концентраций. Тогда матрица спектров X – блок предикторов X , а блок откликов Y – блок концентраций, составят набор стандартных данных, по которым в дальнейшем строится градуировочная модель $Y=Xb$.

Что будет являться искомой информацией, зависит от сути поставленной задачи. Данные же, помимо того, что могут содержать информацию, могут не содержать ее вовсе, или быть наоборот, избыточными. Также они всегда содержат шум (погрешности, сдвиг базовой линии, некорректный пробоотбор и пробоподготовка [40]). Далее приведен классический пример. Пусть у нас есть система из 3 веществ: А, В и С. Также точно известны спектры, в общем понимании этого слова, всех трех компонентов. Цель – определить концентрации трех компонентов по их спектрам, каждый из которых содержит 30 длин волн, для упрощения примем, что спектры сняты без погрешностей. Вполне логично, что если переменных данных 30, то и уравнений относительно трех концентраций можно составить 30. Тем не менее, очевидно, что достаточно системы из трех уравнений по любым 3 длинам волн так, что б система имела единственное решение. Тогда будут получены концентрации интересующих объектов А, В и С.

Предположим и другой случай, при тех же условиях только теперь спектр снят с погрешностями. В этом случае оценки концентрации по разным тройкам будут отличаться. Конечно, чтобы приблизиться к истинному значению концентрации, значения можно усреднить. Но того же эффекта можно было достичь, проводя повторные эксперименты. Тем не менее, такой подход не будет эффективен, так как является трудоемким процессом. И все же, неопределенность можно уменьшить всего лишь за счет увеличения числа переменных (каналы длин волн), не проводя при этом повторных испытаний.

Можно выделить несколько правил (принципов) хемометрики:

–использование методов обработки многомерных данных и анализе результатов уменьшает количество усилий и затраченного времени;

–что является шумом шум, а что полезной информацией, зависит только от поставленных целей и методов достижения.

Прежде чем перейти к третьему принципу хемометрики, необходимо обратиться к следующему примеру. Систему уравнений из 30 «чистых» спектров можно представить матрицей размерностью 3×30 . Только три столбца в ней будут линейно независимы, и любой из остальных столбцов можно записать в виде линейной комбинации выбранной тройки. Количество линейно независимых столбцов зависит от количества определяемых компонентов, и является рангом матрицы X , в данном примере ранг равен 3. Если присутствуют шумы, и, например, концентрация вещества B меньше этого шума, появятся дополнительные связи в данных. В этом случае трех уравнений будет уже недостаточно для точного определения концентрации всех трех веществ, и эффективный ранг матрицы будет равен двум. В первом случае оказывают влияние причинные связи, во втором – корреляционные. Существует один известный пример, ярко иллюстрирующий различие в этих связях: пример положительной корреляции между количеством аистов и жителей немецкого города в период 1930 – 1936гг. Очевидно, что напрямую эти два фактора между собой не связаны, и существует некая третья, латентная переменная, которая и оказывает влияние на рассмотренные выше две [41]. Отсюда следует третий принцип – число латентных переменных равно эффективному (химическому) рангу. Определить ранг можно подвергнув матрицу математическому анализу.

Скрытые переменные в данных присутствуют почти всегда. Зачастую они приводят ко множественным корреляциям – мультиколлинеарности. Это свойство может как улучшить качество оценок, так и наоборот, оказать негативное воздействие на результат. Поэтому в условиях мультиколлинеарности применимы лишь некоторые методы обработки данных [42].

Хемометрические методы можно разделить на группы, соответствующие главным целям: первая – исследование данных, к которым относятся дискриминация и классификация, вторая – предсказание новых значений. Методами первой группы можно оперировать, находясь в пределах одного блока. Второй же группе методов необходимо как минимум два блока: предикторов или полученных данных и откликов или искомым значений.

1.4.2 Метод главных компонент (МГК)

Первым будет рассмотрен метод главных компонент (от англ. *principal component analysis, PCA*). Впервые разработал и применил этот метод Карл Пирсон в 1901 году. МГК позволяет работать с огромным массивом информации. Как и прочие методы, применяют его не только в аналитической химии, но и в других областях: общественные науки, астрономия, эконометрике и т.д. Цель МГК – уменьшить размерность данных при минимальных потерях информации, а также извлечь необходимую информацию из этих данных.

Для того, что бы применить данный метод, данные должны быть сведены в прямоугольную матрицу X размерностью I строк (от 1 до I) и J столбцов (от 1 до J). Принято строки принимать за образцы и нумеровать индексом i , столбцы же нумеровать индексом j и считать переменными, идея МГК заключается в том, что бы представить исходные данные применяя латентные переменные.

Так же перед обработкой необходимо провести процедуру центрирования, нормирования или автошкалирования, если структура наших данных неоднородна и не предполагает гомоскедастичность.

Центрирование – вычитание из каждого столбца x_j среднего по текущему столбцу значения. Необходимо, что бы учесть отсутствие свободного члена в модели МГК.

$$m_j = \frac{(x_{1j} + \dots + x_{ij})}{I} \quad (6)$$

Нормирование же выравнивает вклад переменных в модель МГК. В случае нормирования каждый столбец делится на свое стандартное отклонение:

$$S_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (x_{ij} - m_j)^2}{I}} \quad (7)$$

Автошкалирование включает в себя обе эти операции.

Любое преобразование данных необходимо проводить сначала на обучающем наборе. Поэтому набору будут вычисляться m_j и s_j , которые затем применяют к проверочному набору.

Представим каждую переменную координатой. Тогда получается пространство, в котором каждый образец (строка) соответствует точке этом пространстве координат. Далее располагают прямую так, что бы вдоль нее происходило максимальное изменение данных. Это – первая главная компонента (ГК1). Все точки проецируются на полученную новую координату. Теперь предполагается, что точки на своих местах, а отклонение экспериментальных точек – шум. Но, это предположение, которое необходимо проверить. Поэтому необходимо ввести вторую главную компоненту. Она будет идти строго перпендикулярно к первой главной компоненте, а пересекаться они будут в центре облака данных. Вводить новые главные компоненты необходимо до тех пор, пока не будет уверенности, что шум является действительно шумом. Делают это при помощи построения графика по значениям стандартной квадратичной ошибки предсказания (СКОП).

В результате осуществляется переход от больших размерностей данных к меньшим размерностям, без потери необходимой информации.

С математической же точки зрения МГК – это разложение матрицы X , представление ее как произведение матрицы счетов и матрицы нагрузок, классическое обозначение которых T и P соответственно.

$$X = TP^t + E = \sum_{a=1}^A t_a p_a^t + E \quad (8)$$

Размерность матрицы счетов $I \times A$, а матрицы нагрузок $A \times J$, где A – число главных компонент. Матрица E – матрица остатков, ее размерность $I \times J$. Она отражает остатки, погрешности, т.е. При увеличении числа главных компонент матрицы счетов и нагрузок не перестраиваются, к ним просто прибавляется еще один столбец

или строка соответственно. Происходит это из-за свойства МГК – ортогональности главных компонент.

Для построения счетов и нагрузок в методе главных компонент чаще всего используют алгоритмы NIPALS (Non-linear Iterative Partial Least Squares/ нелинейная итеративная оценка, полученная частным методом наименьших квадратов) и сингулярного разложения. Подробно они рассмотрены здесь [43]. Также существует программное обеспечение (надстройки в Excel, MatLab и так далее) которое позволяет разложить матрицы и извлечь необходимые данные.

Матрица счетов показывает, как устроены данные. Чем ближе точки после преобразования в пространстве ГК, тем сильнее они похожи, другими словами, имеют положительную корреляцию. И наоборот, если они диаметрально противоположены, то они имеют отрицательную корреляцию.

Матрица нагрузок – это матрица перехода из J-го пространства в пространство ГК, благодаря которой можно оценить роли переменных, а также понять, какие переменные независимы, а какие взаимосвязаны. Так, чем дальше признак расположен от начала координат, тем выше его важность.

Для определения необходимого числа ГК часто пользуются графиком изменения значений СКОП, на котором прослеживается скачкообразное уменьшение важности по мере увеличения порядкового номера компоненты. Так же для оценки применяют метод перекрестной проверки.

1.4.3 Линейная регрессия

Одним из важнейших этапов построения модели является градуировка. Большинство применяемых методов анализа позволяют извлечь искомые данные не напрямую, а косвенно, давая информацию о свойстве, которое связано с интересующей величиной [44]. Но правильно интерпретировать полученные сигналы без коэффициента, который бы связывал аналитический сигнал (АС) с искомой информацией невозможно. Для того, что бы его найти проводят градуировку.

В самом простом случае для градуировки используют один образец сравнения. Тогда градуировочная зависимость представляется прямой линией, а искомое значение, например концентрации, находят интерполяцией. Тогда математическая модель будет выглядеть как Сигнал = константа*концентрация, то есть

$$Y = b_1x \quad (9)$$

Константа b_1 , связывающая концентрацию с аналитическим сигналом, называется коэффициентом чувствительности. Само уравнение – уравнением регрессии.

В случае если известен вклад фона, появляется коэффициент b_0 .

Также, чем сложнее модель, чем больше компонентов одновременно подвергается анализу, тем больше образцов сравнения для построения уравнения регрессии необходимо использовать. В этом случае уравнение, для k компонентов принимает вид:

$$Y = b_0 + b_1x + b_2x + \dots + b_kx \quad (10)$$

Данный метод применим, если в качестве полученного и обрабатываемого сигнала выступает определенная точка, которая и является характеристикой искомой величины.

1.4.4 Метод проекции на латентные структуры

Данный метод применим для многопараметрической калибровки при количественном анализе. Многопараметрическая калибровка позволяет использовать для оценки не один конкретный параметр, конкретную точку, как, например, количество поглощенного света определенной длины волны, а оценить весь полученный спектр в целом, что позволяет идентифицировать и соотносить с составом даже малейшие сдвиги в спектре.

В общих чертах, все количественные методы направлены на то, чтобы установить зависимость искомого параметра системы Y с измеренным параметром X . Поэтому, основная задача метода ПЛС – определить вектор коэффициентов регрессии, которые связывают матрицу полученных аналитических сигналов с

матрицей искомого параметра. В случае многопараметрической калибровки для достижения корректного результата необходимо пройти два этапа: калибровку и анализ модели. В процессе калибровки определяется корреляция между измеренным количественным параметром X и искомым свойством системы Y , то есть определяются коэффициенты регрессии. Корреляция описывается уравнением 11.

$$Y = X \cdot b \quad (11)$$

Для того, чтобы определить коэффициенты регрессии, необходимо одновременно разложить матрицы аналитических сигналов и градуировочных концентраций на матрицы счетов, нагрузок и остатков. При одновременном разложении, получают уравнения 12 и 13.

$$X = TP^T + E \quad (12)$$

$$Y = TQ^T + F \quad (13)$$

Благодаря этому разложению, высчитывается вектор регрессионных коэффициентов по уравнению 14.

$$b = W(P^T W)^{-1} Q^T \quad (14)$$

После построения модели ее необходимо оценить. Оценка осуществляется при помощи проверочного набора, либо метода кросс-валидации. Он также описан в экспериментальной части диплома. Для оценки построенной модели применяют величину СКОП, которая определяет точность анализа тестового набора образцов.

Подробно ПЛС-метод описан в статье [45].

2 Экспериментальная часть

2.1 Экспериментальная установка для РФА

Измерения проводились на аппарате SPECTROSCAN МАКС-GV – портативный рентгенофлуоресцентный кристалл-дифракционный сканирующий спектрометр с сопровождающим ПО. SPECTROSCAN МАКС-GV – аппарат с волновой дисперсией. Материал анода трубки – родий, напряжение в ней 40 кВ. Охлаждение жидкостное, путем прокачки охлажденной воды. Среда, в которой проходят измерения – вакуум. Используемые кристаллы анализаторы спектрометра: LiF, COO₂, PET (полиэтилентерефталат). На рис. 5 представлена схема прибора.

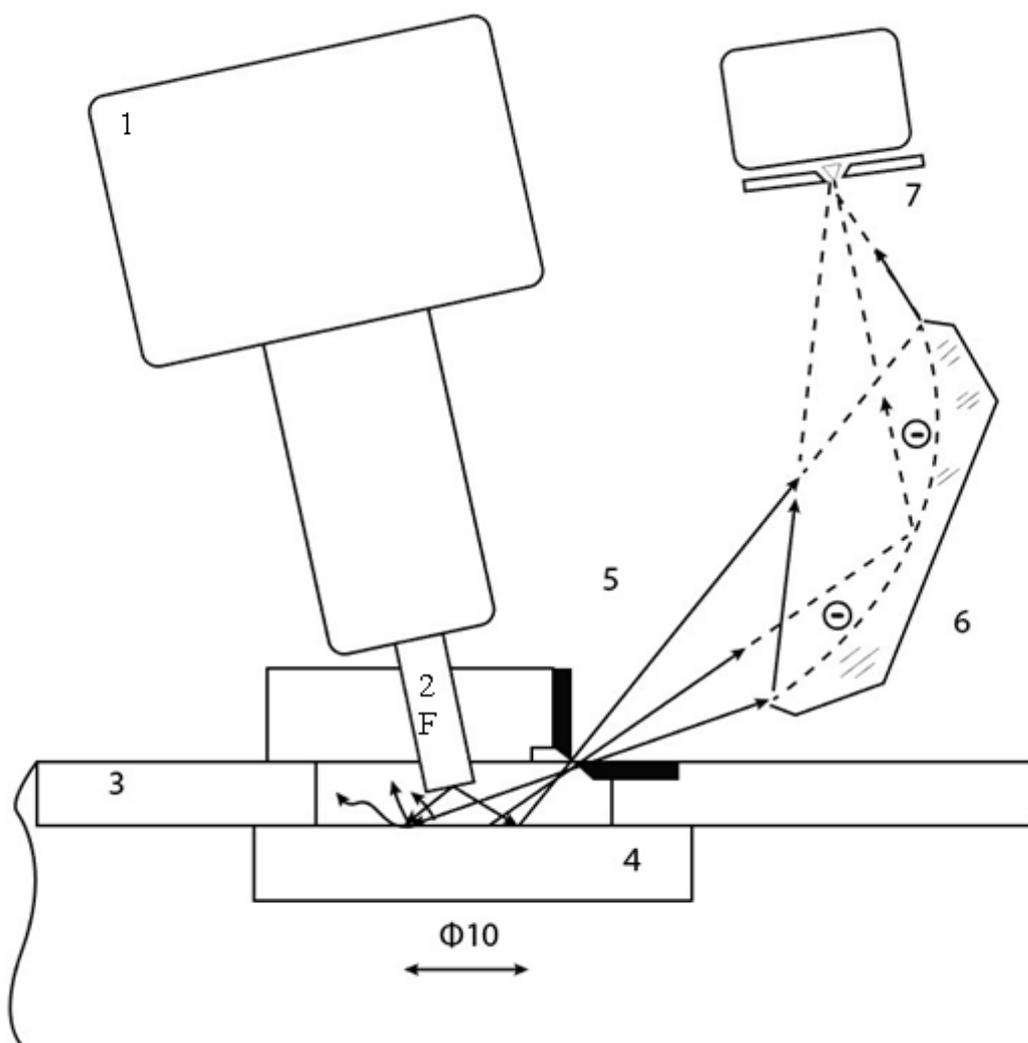


Рисунок 5. Схема используемого прибора. F – точка фокуса; 1 – высоковольтный источник питания рентгеновской трубки (ВИП-40); 2 – рентгеновская трубка; 3 – отверстие в днище для носика рентгеновской трубки; 4 – образец; 5 – щелевое устройство; 6 – фокусирующий кристалл-анализатор; 7 – приемная щель; 8 – пропорциональный детектор.

Под действием электрического поля, разгоняемые разностью потенциалов 40 кВ между катодом и анодом, электроны в рентгеновской трубке устремляются к точке фокуса. Выходное окно рентгеновской трубки закрыто очень тонкой пластиной из бериллия, с напылением из материала анода с обратной стороны. Применяют для изготовления пластинок именно бериллий из-за его способности пропускать рентгеновское излучение. Носик рентгеновской трубки проходит через отверстие в днище аппарата и находится достаточно близко к анализируемому образцу. Электроны, поглощаясь материалом анода, возбуждают атомы анода, те же, в результате электронных переходов, испускают кванты рентгеновского излучения, которое попадает на поверхность образца (диаметр зоны воздействия около 10 мм в диаметре). С поверхности образца рентгенофлуоресцентное излучение рассеивается в разные стороны. Большая часть поглощается деталями защиты (толстые пластины из свинца), небольшая его часть через щелевое устройство все же попадает внутрь спектрометра. На пути пучка излучения под определенным углом Θ , установлен фокусирующий кристалл-анализатор. Падающее излучение является полихроматическим, то есть представляет собой набор характеристических линий атомов, составляющих образец. Соответственно, когда излучение попадает на кристалл, на узлах кристаллической решетки происходит его дифракция, описываемая формулой Вульфа – Брэгга:

$$\lambda = 2d * \frac{\sin\theta}{k} \quad (15)$$

, где λ – длина волны излучения; $2d$ – расстояние между узлами кристаллической решетки (например, в кристалле LiF(200) расстояние $2d=4.0276$ ангстрема); Θ – угол падения излучения на кристалл; k – порядок отражения (1, 2, 3...)

Из этой формулы следует, что варьируя угол Θ , можно произвольно выбирать любую длину волны, в пределах диапазона кристалла, которая будет от него отражена

и направлена через приемную щель в окно приемника излучения. Необходимо отметить, что от кристалла также будут отражены и волны в два, три, и так далее раза меньше. Тем не менее, они будут отражены в других, последующих порядках, что означает, что их интенсивность будет в 10-20 раз ниже, чем интенсивность монохроматического пучка первого порядка. В устранении влияния кратных длин волн нам поможет непосредственно приемник излучения, в качестве которого выступает пропорциональный детектор. В нем происходит регистрация падающих рентгеновских квантов и преобразование полученного рентгеновского потока в электрический сигнал. На рисунке 6 представлена схема детектора.

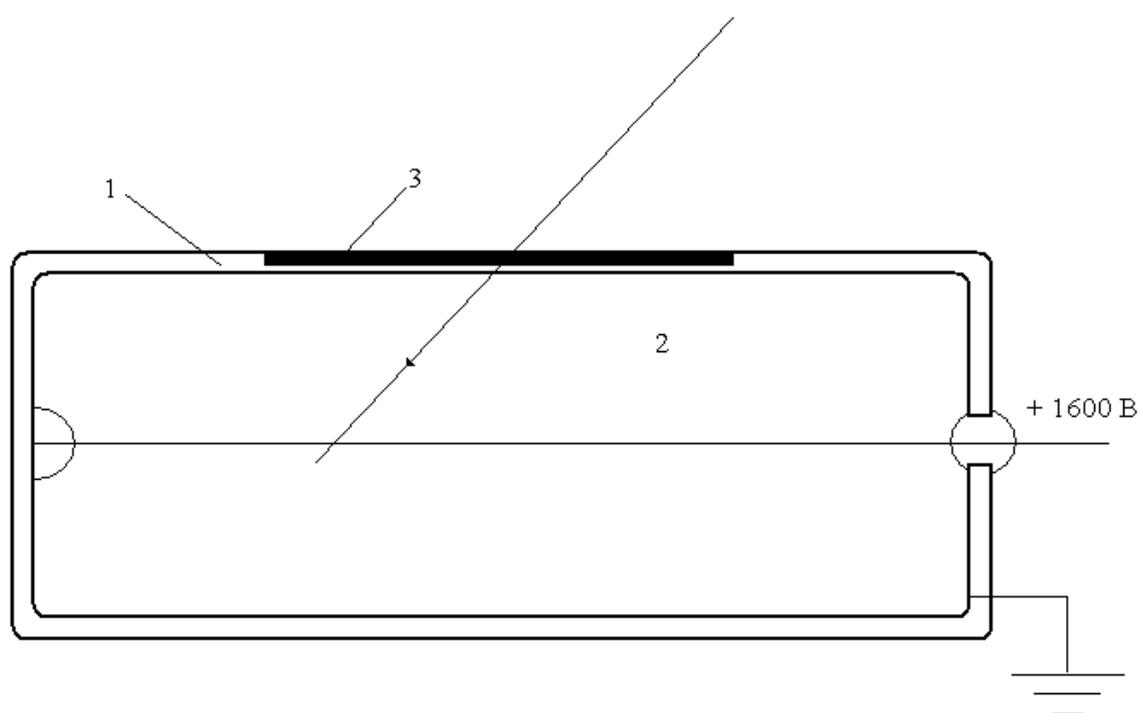


Рисунок 6. Схема пропорционального детектора. 1 – полый герметичный цилиндр; 2 – металлическая нить, изолированная от корпуса; 3 – бериллиевое окно

Внутри полого герметичного цилиндра, наполненного инертным газом, находится металлическая нить, натянутая вдоль оси цилиндра. На нить подается высокое напряжение – около 1600 В. Рентгеновский квант с энергией E попадает в детектор через бериллиевое окно, при этом его энергия достаточно велика, чтобы возбудить несколько десятков атомов инертного газа и создать такое же число пар электрон-ион. Под действием электрического поля положительно заряженный ион устремляется к корпусу, а отрицательно заряженный электрон – к нити. Пока

электрон стремиться к нити, он успевает ионизировать и другие атомы газа, за счет чего возникает лавинообразное нарастание числа ионов и электронов, из-за которого возникают токи внутри детектора. Весь этот процесс регистрируется в виде импульса, измеряемый микросекундами. Детектор способен фиксировать такие лавины по отдельности, а фиксирует он до нескольких сотен таких импульсов в секунду. Отсюда и единицы измерения – импульс/секунда или фотон/секунда. Амплитуда импульса прямо пропорциональна энергии данного кванта, поэтому детектор называется пропорциональным. В случае одновременного попадания в детектор фотонов с кратными энергиями, кратными длинами волн, возникают электрические импульсы, имеющие кратные амплитуды. Эти импульсы после усилителя попадают на вход амплитудного дискриминатора, позволяющего отдельно фиксировать сигналы, относящиеся к разным по длинам волн квантам. Поэтому, описанные ранее кратные по длинам волн к определяемой чистоте фотоны не будут мешать ходу исследования. Далее, информация, полученная при помощи пропорционального детектора, преобразуется, и выдается непосредственно ЭВМ.

2.2 Обоснование выбора K_{β} серии

Определение степени окисления элемента в методе РФА осуществляется посредством исследования формы полученного энергетического пика, т.е. исследование энергетических сдвигов. Для этих целей необходимо выбрать линии, которые являлись бы достаточно информативными, то есть не слишком интенсивными, так как на них отследить изменения практически невозможно, но и достаточно яркими, чтобы их можно было зафиксировать и расшифровать. Линии K_{α} отвечают за переход на внутренних энергетических уровнях, и их интенсивность слишком велика для того, чтобы на них можно было зафиксировать те незначительные изменения, которые происходят при смене степени окисления. В табл. 1 указаны значения длин волн интересующих аналитических линий. Ванадий является 3d-элементом, соответственно именно d-уровень отвечает за валентные переходы, и именно его энергия меняется при изменении степени окисления. Рентгеновским переходам с уровня d соответствуют линии K_{β} серии, соответственно, именно они могут дать самый адекватный спектр линий ванадия с явными отклонениями в зависимости от степени окисления этого элемента.

Таблица 1. Длины волн $K\beta$ и $L\beta$ серии характеристических линий ванадия.

	$K\beta_1$	$K\beta_3$	$K\beta_5$	$L\beta_4$	$L\beta_3$	$L\beta_1$
V	2284	2286	2270	21164	24253	23875

Можно было бы использовать для анализа и линии $L\beta$ серии, ведь они тоже отвечают переходам на более дальних энергетических уровня, но, во-первых, интенсивность линий серии $L\beta$ на несколько порядков ниже, чем у серии $K\beta$. Во-вторых, линии серии $L\beta$ пересекаются со спектральными линиями $K\alpha$ кислорода (табл. 2), интенсивность которых одного порядка с линиями $L\beta$ ванадия.

Таблица 2. Длины волн $K\alpha$ серии характеристических линий кислорода.

	$K\alpha$	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$
O	23574	23699	23705

В-третьих, необходимо учитывать характеристики используемых в спектрометре кристаллов. Из табл. 3 видно, что $L\beta$ серия ванадия в рабочий диапазон кристаллов не попадает.

Таблица 3. Диапазон длин волн в мÅ кристаллов-анализаторов спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV».

	от мÅ	до мÅ
LiF200	786	3333
COO2	1361	5560
PEТ	1716	7235
КАР	5144	13500

Соответственно была выбрана именно $K\beta$ серия спектральных линий ванадия, которая попадает и под измерительные характеристики прибора, и оптимальна по интенсивности.

2.3 Обоснование выбора условий анализа

В качестве образцов были взяты соли и оксиды ванадия: пятиокись ванадия(V^{+5}), метаванадат натрия(V^{+5}), метаванадат аммония(V^{+5}), сульфат ванадила(V^{+4}), четырехокись ванадия(V^{+4}) и трехокись ванадия(V^{+3}).

Образцы засыпались в кювету и спрессовывались в «таблетку», которая перед отправкой в кювету аппарата, оборачивалась специальной пленкой для предотвращения загрязнения тонкого бериллиевого окна и просыпания анализируемого образца внутри спектрометра.

Перед тем, как проводить анализ необходимо определить оптимальные условия измерений, при которых будет получен максимальный объем полезной информации.

Предварительно были сняты спектры на различных кристаллах-анализаторах одного из соединений, именно – V_2O_5 . Далее пики нормируются, то есть каждая точка спектра соединения делится на интенсивность K_{β} линии ванадия. Делается это для того, что бы в дальнейшем определять соотношение концентраций различных степеней ванадия, а не концентрацию самого ванадия в соли или оксиде, и не зависеть от общей массы навески.

Как видно на рис. 7, самый узкий пик у кристалла LiF, а чем уже пик, тем лучше разрешение. Соответственно, был выбран он. Измерения проводились при токе трубки в 2 мА, так как именно этот ток давал оптимальную для исследования величину интенсивности – < 120000 имп./с. Для наилучшего разрешения был выбран шаг 1 мÅ, а экспозиция 5 с. Диапазон точек от 2125 мÅ до 2350 мÅ, так как именно в этот диапазон попадают необходимые для анализа спектральные линии K_{β} серии ванадия.

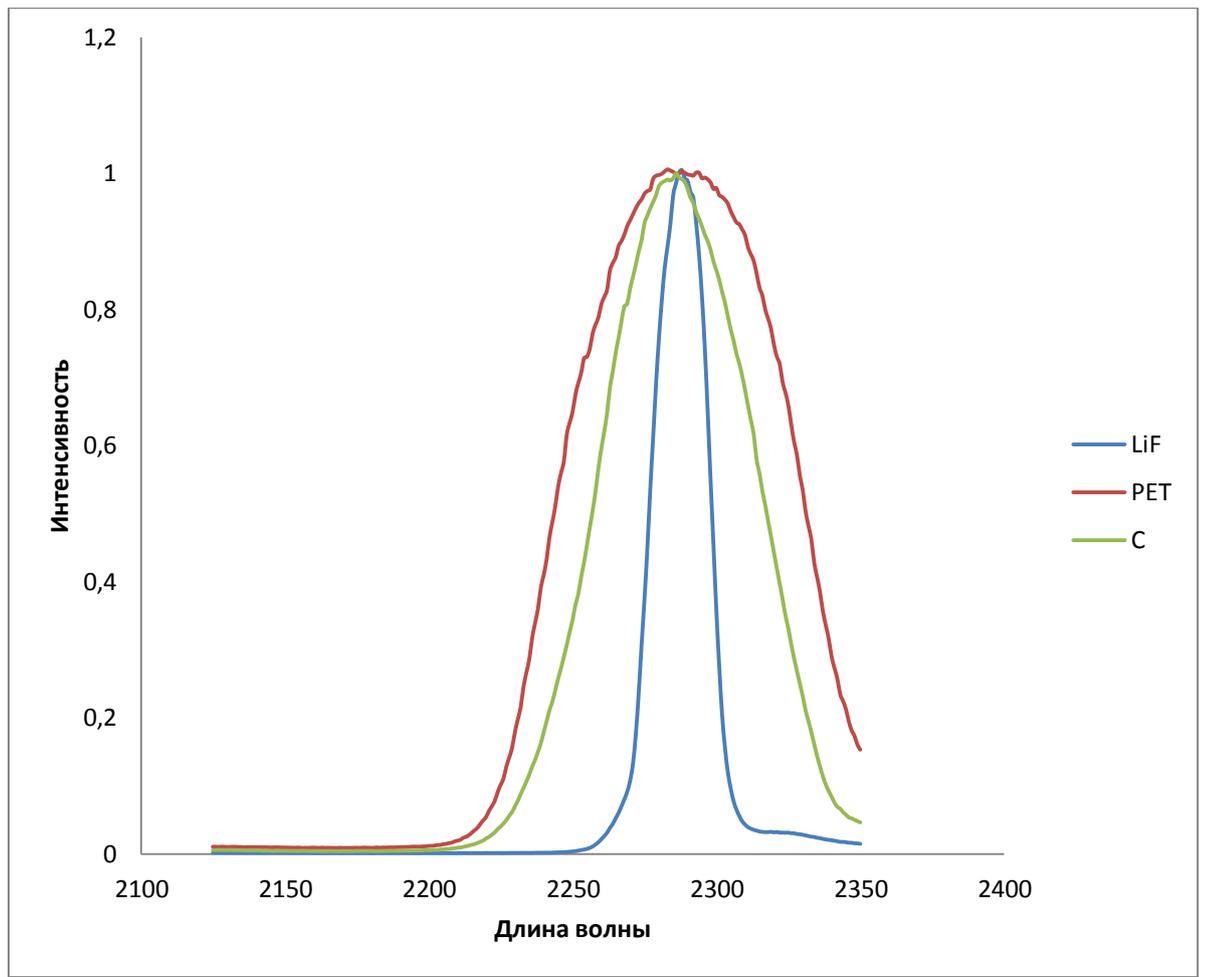


Рисунок 7. Спектр V₂O₅ ванадия снятый при помощи различных кристаллов-анализаторов.

3 Обсуждение результатов

3.1 Обработка спектров чистых соединений ванадия

Для определения концентрации ванадия в различных степенях окисления, а именно, соотношения этих концентраций необходима нормировка. Благодаря ней отпадает зависимость от массы навески. Данная процедура проводится делением каждой точки спектра на интенсивность K_{β} линии ванадия. На рис. 8 представлены интенсивности без нормировки, все они отличаются друг от друга. На рисунке 9 представлены спектры после нормировки, где все спектры одинаковы по интенсивности, а интенсивность пропорциональна концентрации, в данном случае, ванадия. А доля ванадия в своей степени окисления в чистой соли равна 100%.

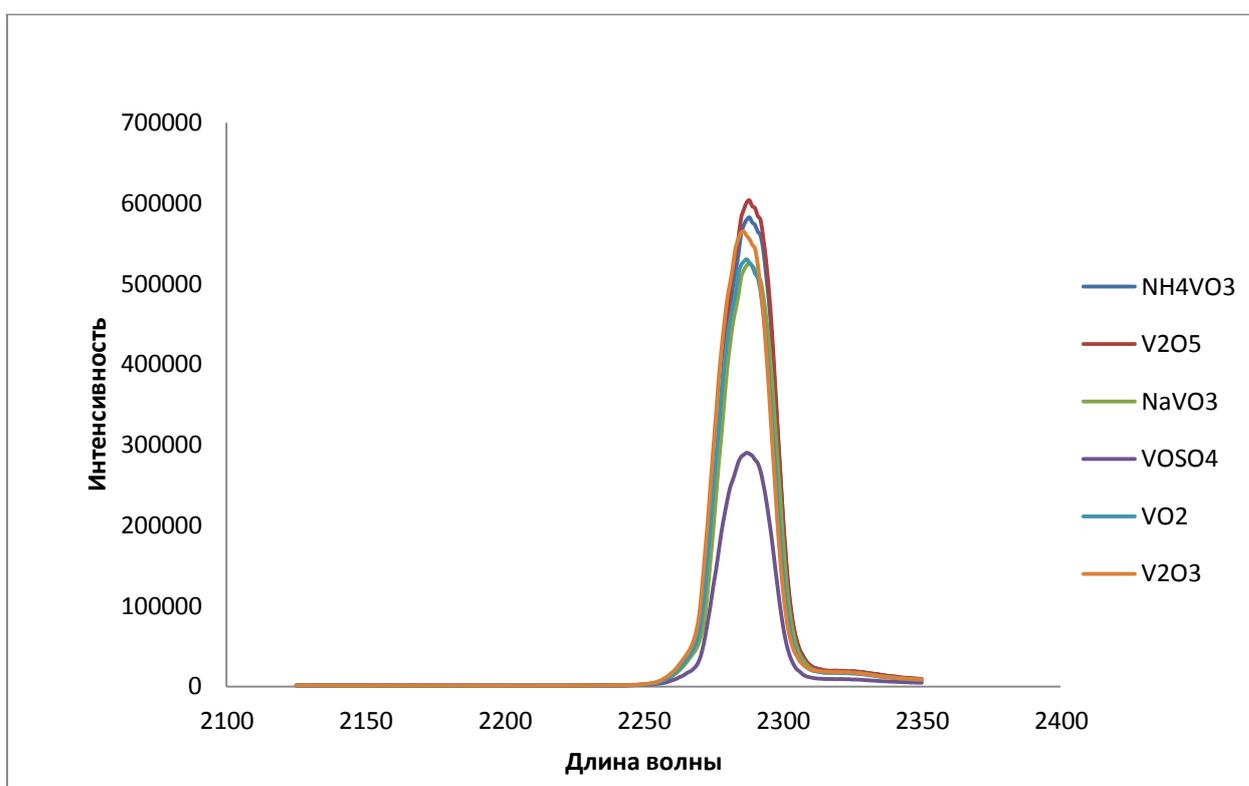


Рисунок 8. Зависимость интенсивности от длины волны различных соединений ванадия без нормировки.

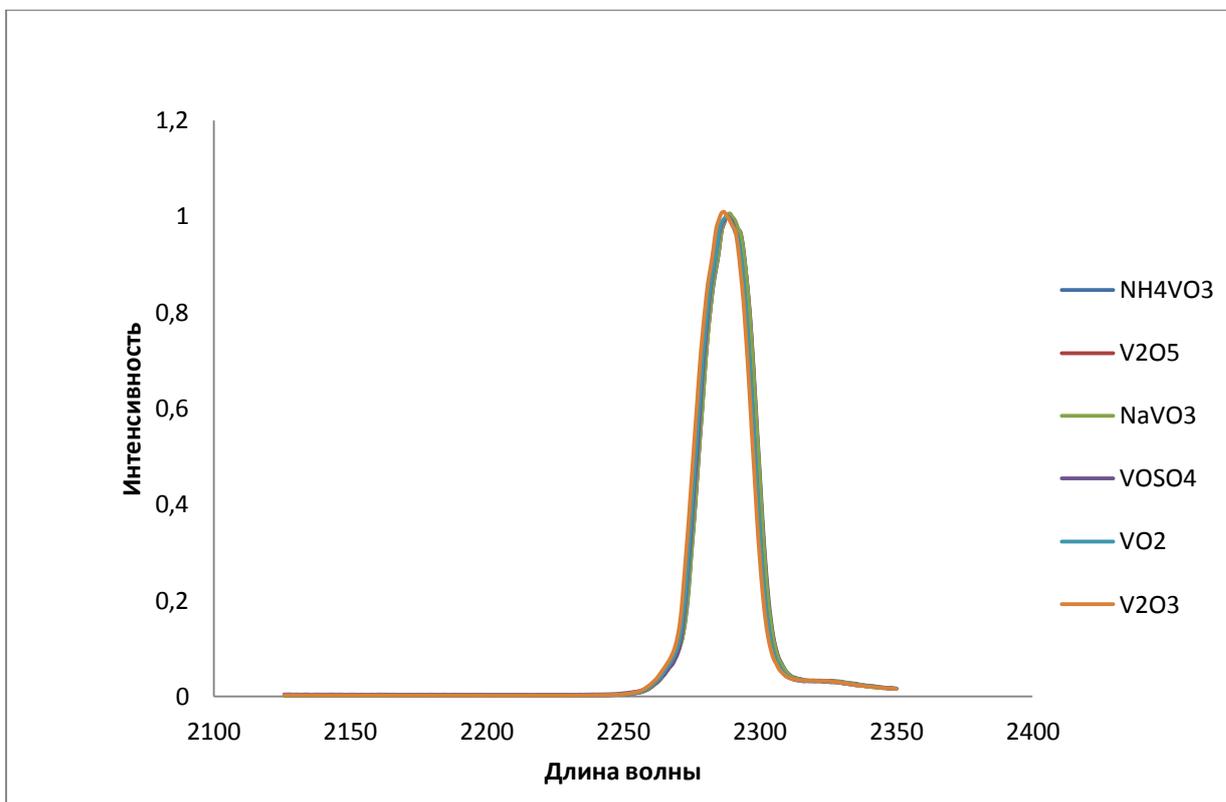


Рисунок 9. Зависимость интенсивности от длины волны соединений ванадия после нормировки.

После того, как спектры получены и была проведена процедура нормировки, можно представить данные матрицей и применить МГК. На рисунке 10 представлены чистые соли ванадия в пространстве главных компонент. Из этого же рисунка видно, что соединения с разной степенью окисления находятся обособленно друг от друга, однако, соседствуют с соединениями, в которых ванадий находится в той же мере окисленности. Области выделенные эллипсом не перекрываются, что говорит о хорошем разделении.

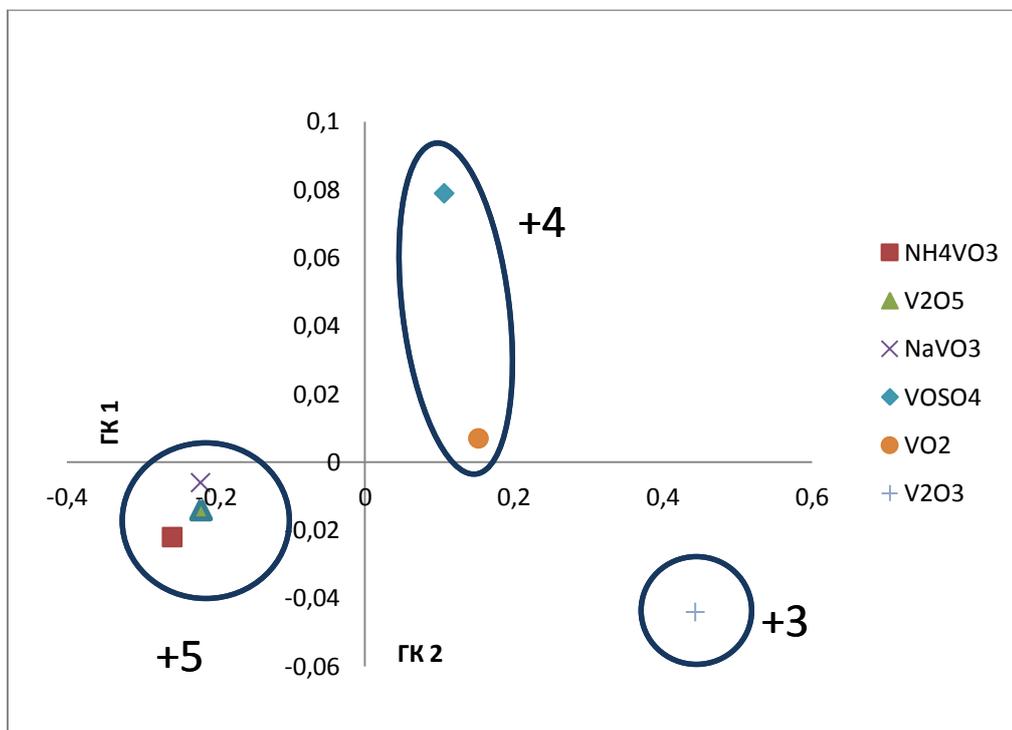


Рисунок 10. График счетов по первой и второй ГК.

На рисунке 11 представлен график нагрузок по первой и второй ГК. На нем видно, какие именно длины волн имеют наибольшее значение при классификации соединений, они также выделены эллипсом. В данном случае это волны с 2270 мÅ по 2303 мÅ, значит именно в этой области происходит сдвиг и меняется форма кривой.

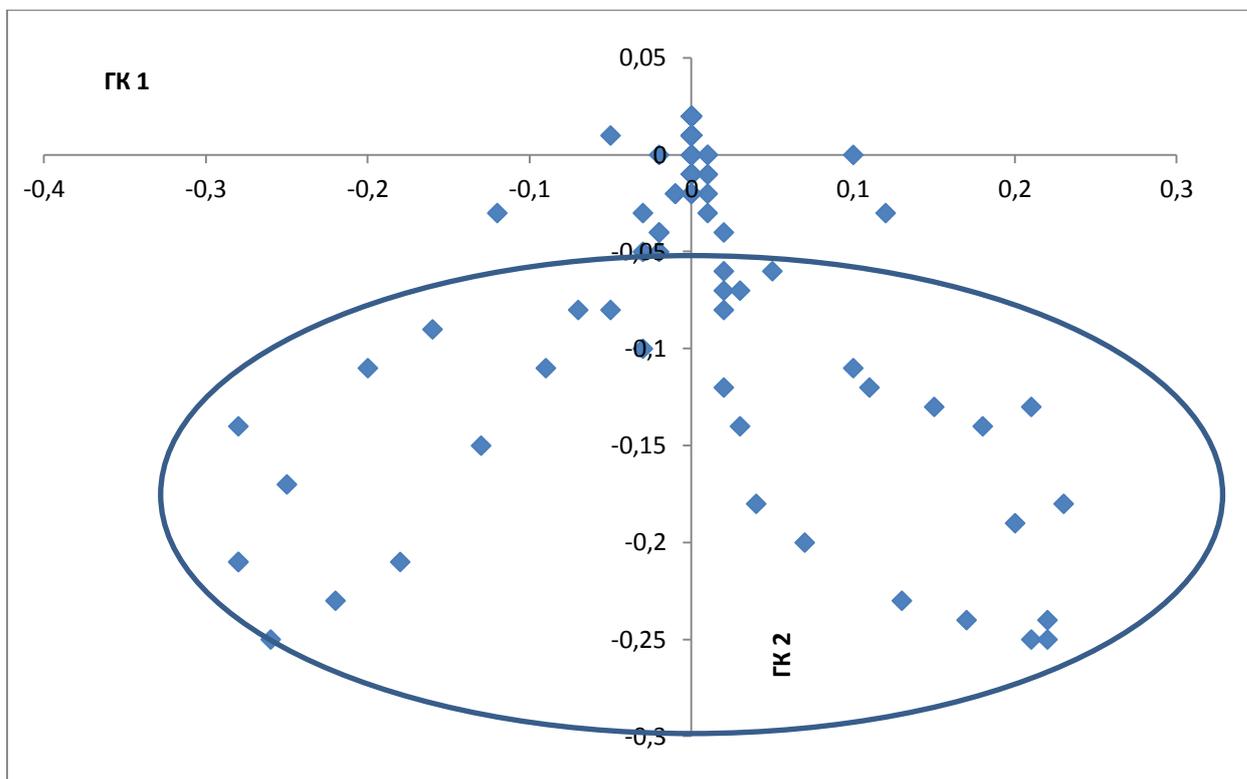


Рисунок 11. График нагрузок по первой и второй ГК.

Хорошее разделение ванадия с разной степенью окисления на графике счетов, график нагрузок представляющий определенные значения (аналитические линии ванадия), позволяют говорить о том, что хемометрические методы помогли решить проблему недостаточного разрешения спектрометра, и о возможности проводить качественный и количественный анализ ванадия в различных степенях окисления.

3.2 Построение градуировочной модели с помощью ПЛС

В данной работе для построения моделей смесей, а также определения концентрации разновалентного ванадия, применяется метод проекции на латентные структуры. Он является методом многопараметрической калибровки, что позволяет оценить непосредственно изменения в форме кривой, то есть сдвиги. Обычные регрессионные методы в этом случае для обработки данных не подходят, так как они позволяют оценивать только изменение в конкретных точках, но не полученную кривую целиком.

3.2.1 Построение модели для двухкомпонентной смеси V^{+3}/V^{+5}

Для построения моделей использовались смеси с различными концентрациями ванадия. Концентрации разновалентного ванадия приведены в таблице 4.

Таблица 4. Концентрация ванадия в двухкомпонентной системе $V^{+3}/V^{+5}(V_2O_3 \cdot H_2O/NH_4VO_3)$.

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
V^{+3}	0,9	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	1	0
V^{+5}	0,07	0,14	0,21	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0	1

Измерения каждой смеси проводились при тех же условиях, что и чистые соли. После того, как мы получили спектры, мы так же подвергли каждый процедуре нормировки, после чего преобразовали полученные данные через алгоритм NIPALS в пространство главных компонент и применили для создания модели ПЛС. Рассмотрим полученные данные.

Что бы определить количество используемых главных компонент необходимо обратиться к величине СКОП. Так же она показывает, какое число главных компонент оптимально для данного исследования. В случае смеси V^{+3}/V^{+5} СКОП принимает значение 0.017, это означает, что можно использовать всего одну главную компоненту. Так же он указывает, погрешность составляет ~ 2% масс..

Первыми на рисунках 12 и 13 представлены графики счетов. Они необходимы для обнаружения выбросов. Из графиков видно, что концентрации монотонно убывают (в случае V^{+3}) и монотонно возрастают (в случае V^{+5}), в соответствии с введенными концентрациями.

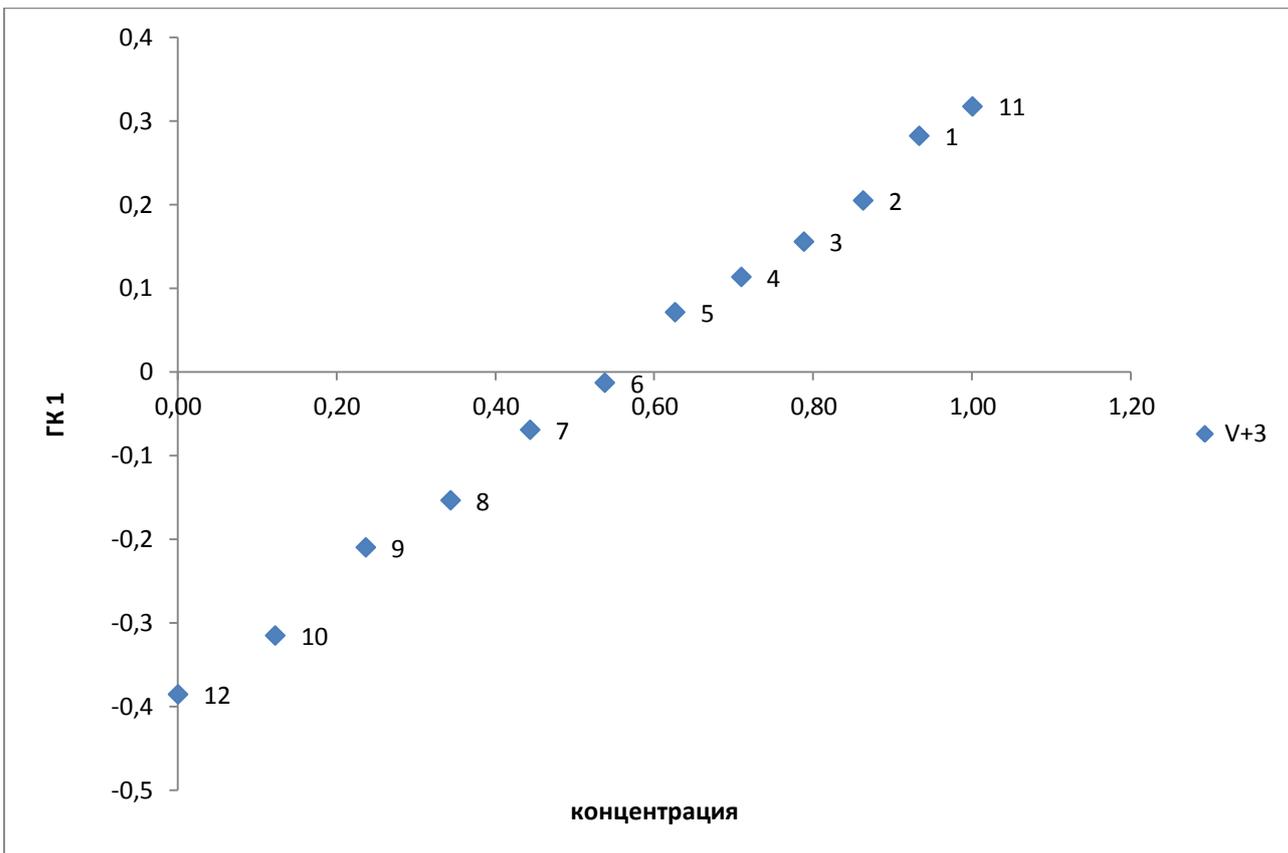


Рисунок 12. График счетов по ГК1. Концентрация V^{+3} .

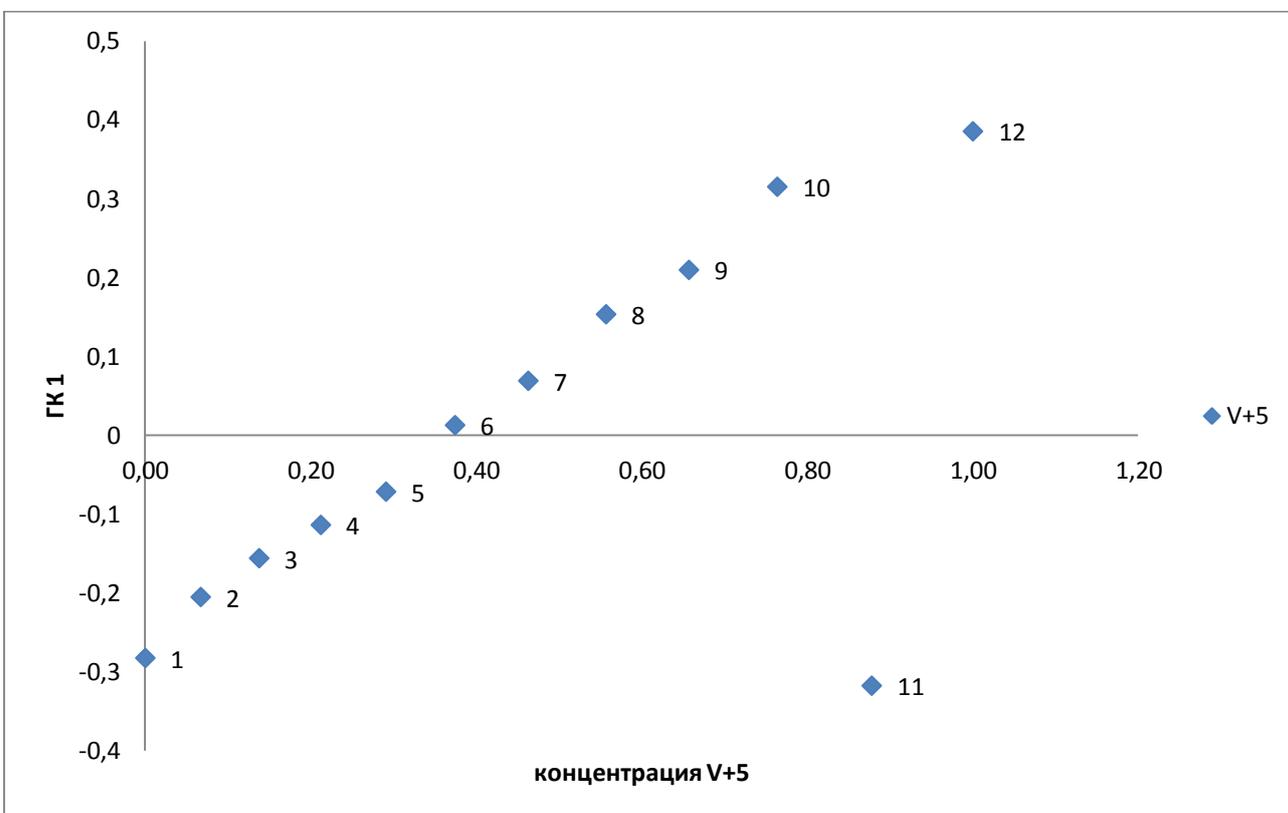


Рисунок 13. График счетов по ГК1. Концентрация V^{+4} .

Из рисунков 14 и 15 с графиками нагрузок по первой главной компоненте видно на каких длинах волн происходят сдвиги, которые помогают разделить разновалентный ванадий и определить содержание каждой формы металла в смеси. Также графики нагрузок и графики регрессионных коэффициентов, представленные на рис. 18 и 19 позволяют оценить корректность полученной модели. На графике нагрузок видно, что наибольшие значения находятся в области спектральных линий ванадия. Пики регрессионных коэффициентов находятся в той же области, значения по остальным длинам волн близки к нулю. Все это говорит о том, что модель корректна. В случае некорректной модели значения коэффициентов носят характер шума, то есть принимают случайные значения.

Далее на рис. 16 и 17 представлены графики проверки регрессии на латентных структурах, по-другому, графики введено-найдено. Они позволяют оценить погрешность для каждого образца. Проверка полученной модели осуществлялась методом полной перекрестной проверки или методом кросс-валидации. Метод полной перекрестной проверки заключается в том, что из набора исключается один образец, затем строится модель из оставшегося набора и применяется к исключенному образцу. Эта процедура повторяется до тех пор, пока все градуировочные образцы не примут участие в проверке.

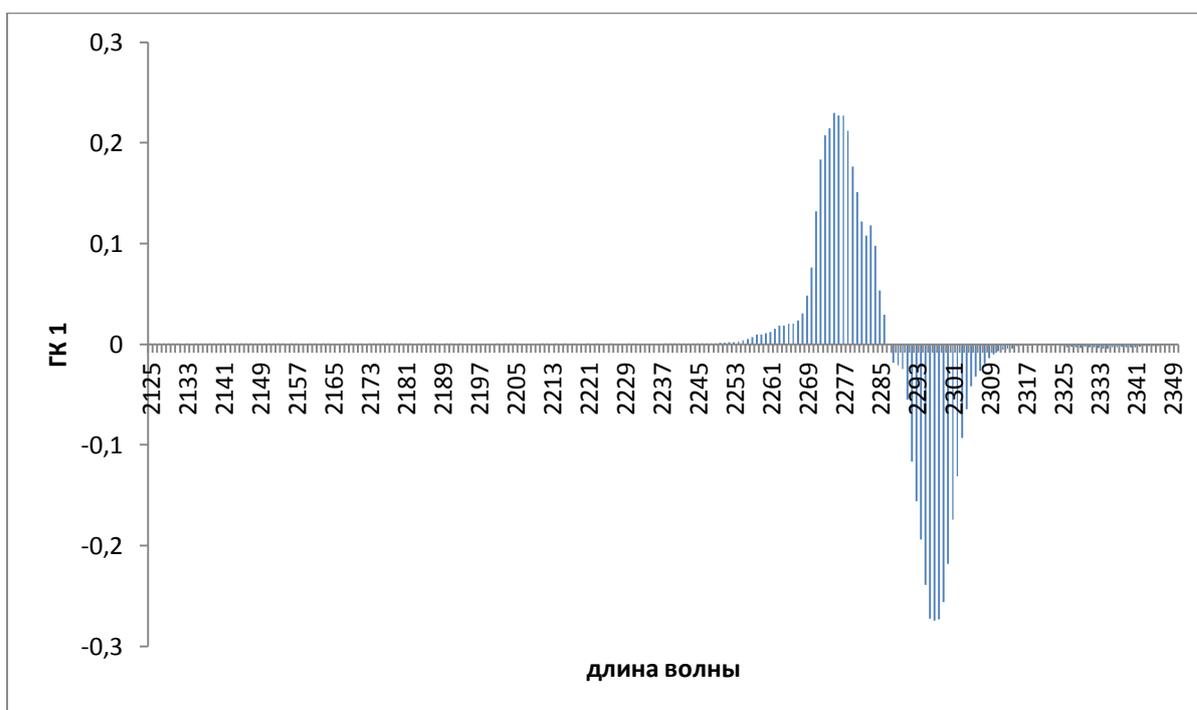


Рисунок 14. График нагрузок для V^{+3} по ГК1.

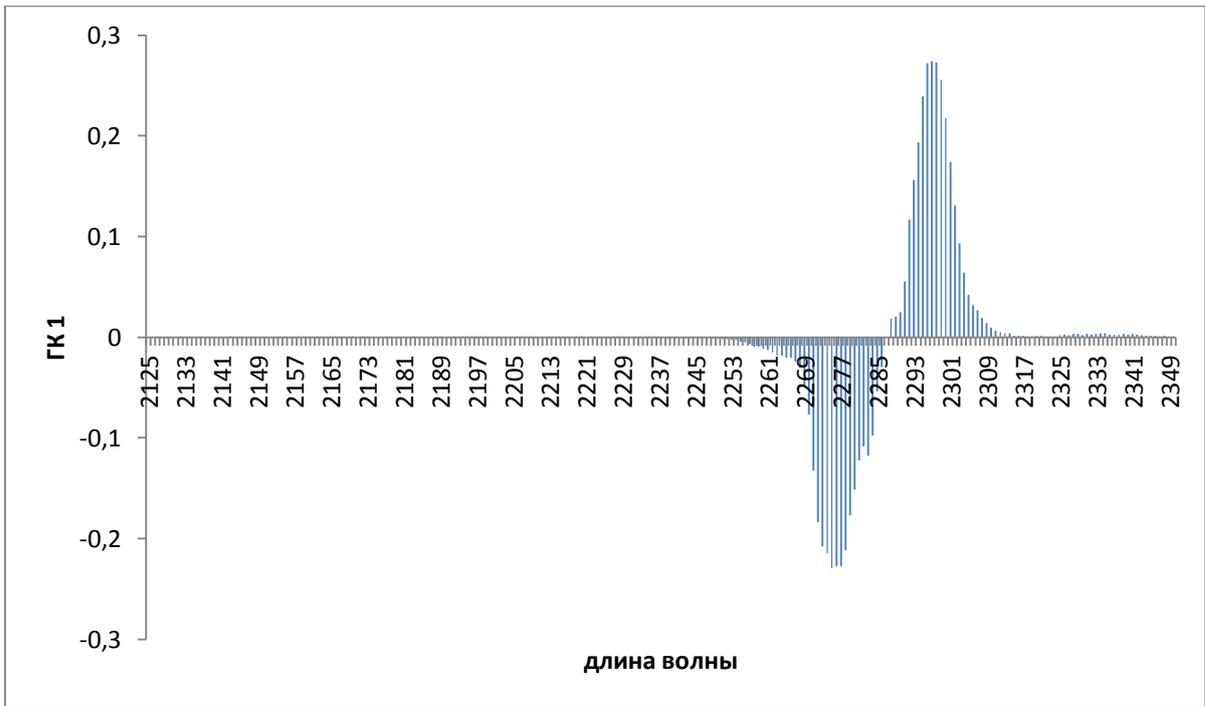


Рисунок 15. График нагрузок для V^{+5} по ГК1.

Как видно из рис. 16 и 17 точки экспериментальные и предсказанные практически не имеют разброса и отклонений, из чего можно сделать вывод, что модель корректна.

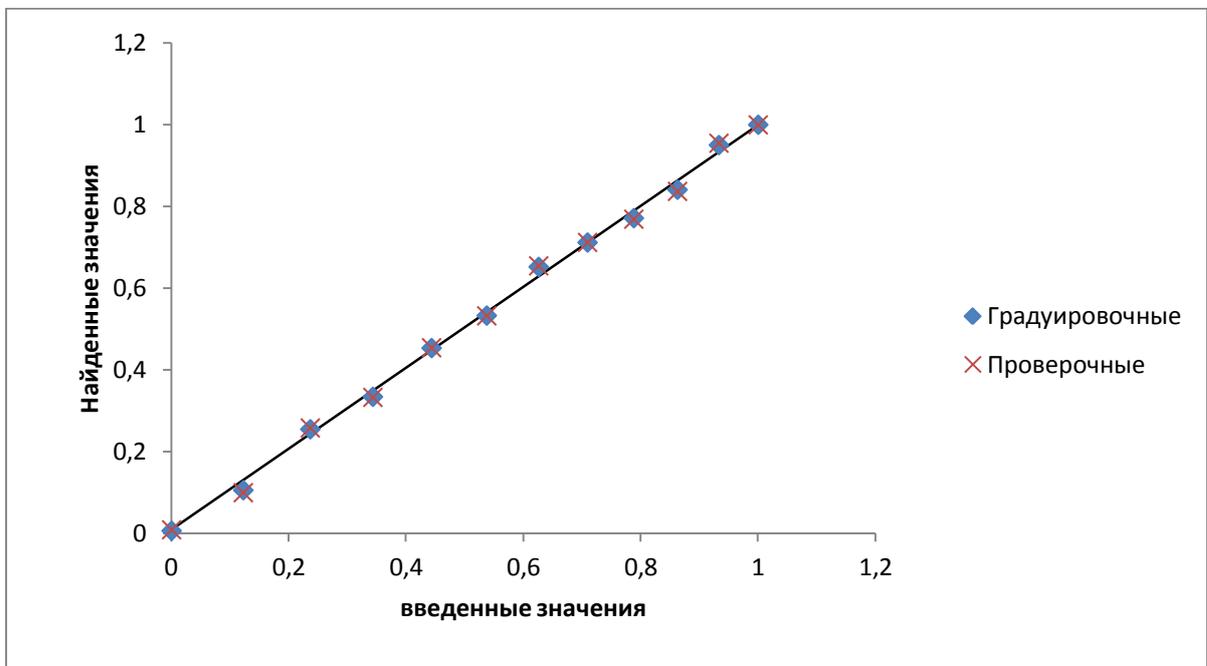


Рисунок 16. Проверка ПЛС-регрессии для определения концентрации V^{+3} в смеси V^{+3}/V^{+5} с зависимыми образцами.

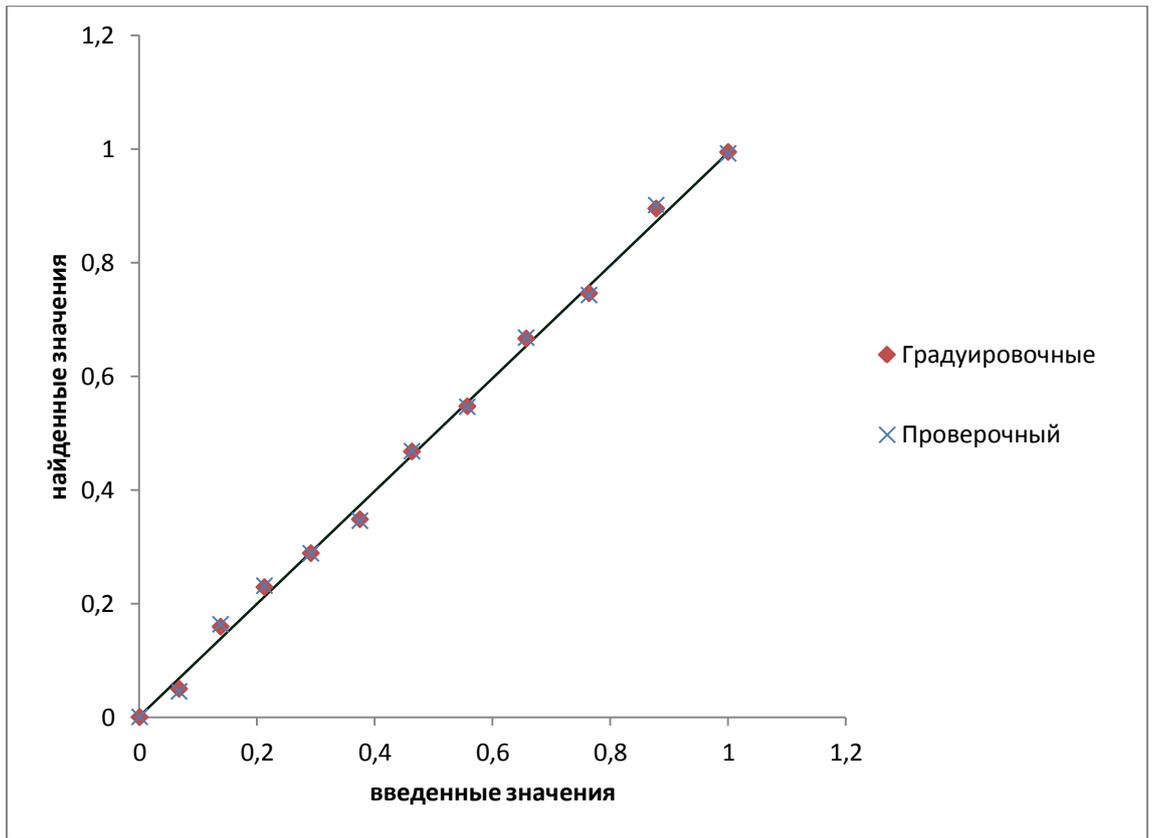


Рисунок 17. Проверка ПЛС-регрессии для определения концентрации V^{+5} в смеси V^{+3}/V^{+5} с зависимыми образцами.

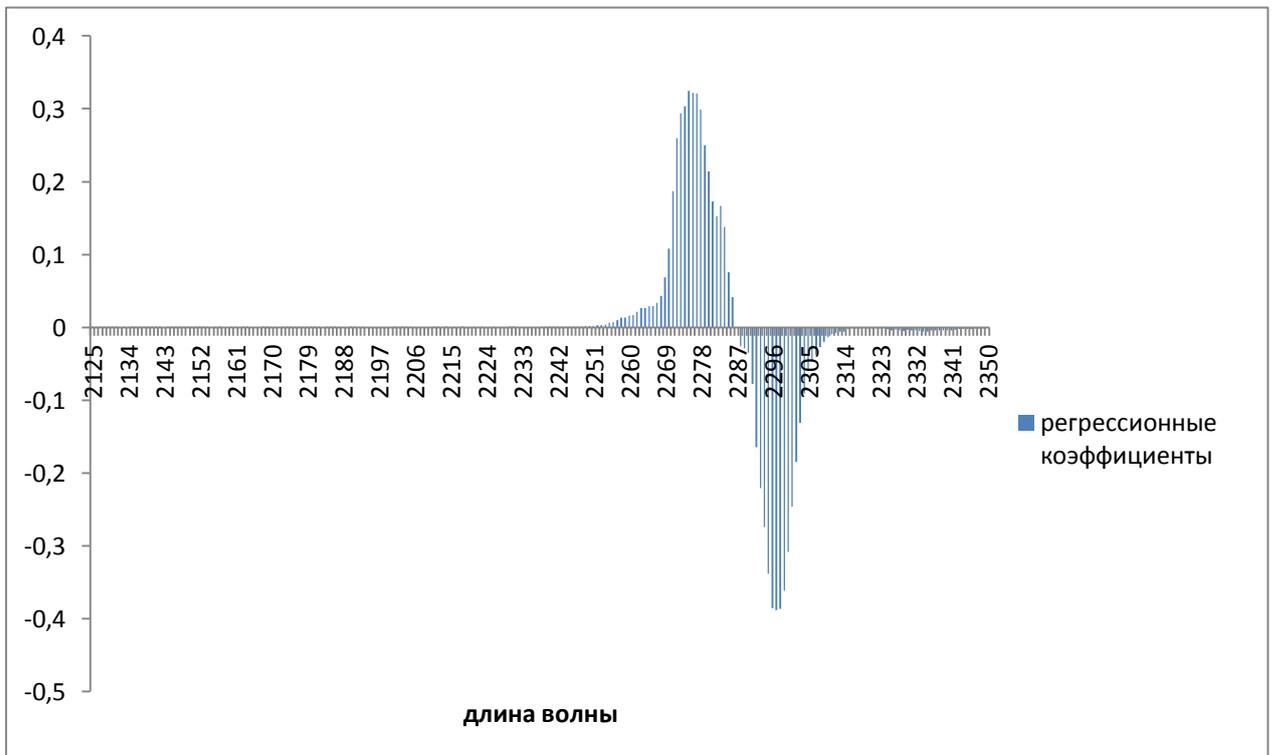


Рисунок 18. График регрессионных коэффициентов V^{+3} в смеси V^{+3}/V^{+5} .

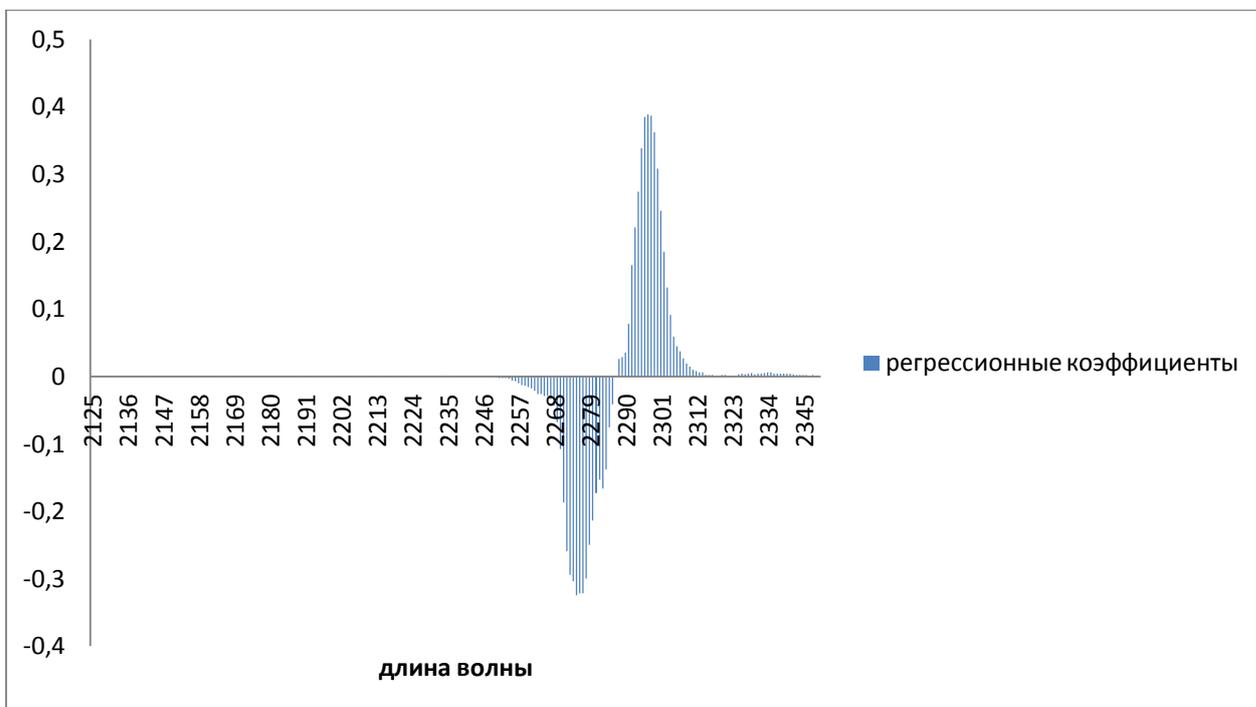


Рисунок 19. График регрессионных коэффициентов для V^{+5} в смеси V^{+3}/V^{+5} .

3.2.2 Построение модели для двухкомпонентной смеси V^{+4}/V^{+5}

Для построения модели, так же, как и в случае системы V^{+3}/V^{+5} , использовались смеси с различной концентрацией ванадия. Значения содержания металла в той или иной степени окисления приведены в табл. 5.

Таблица 5. Концентрация ванадия в двухкомпонентной системе V^{+4}/V^{+5} ($VOSO_4/NaVO_3$).

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
V+4	0,07	0,14	0,22	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0	1
V+5	0,93	0,86	0,78	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	1	0

Далее проводятся те же, что и для смесей V^{+3}/V^{+5} . Значение СКОП в этом случае 0,03. Итак, в первую очередь мы получаем графики счетов, графики нагрузок и графики коэффициентов, они представлены на рисунках 20 – 25 соответственно.

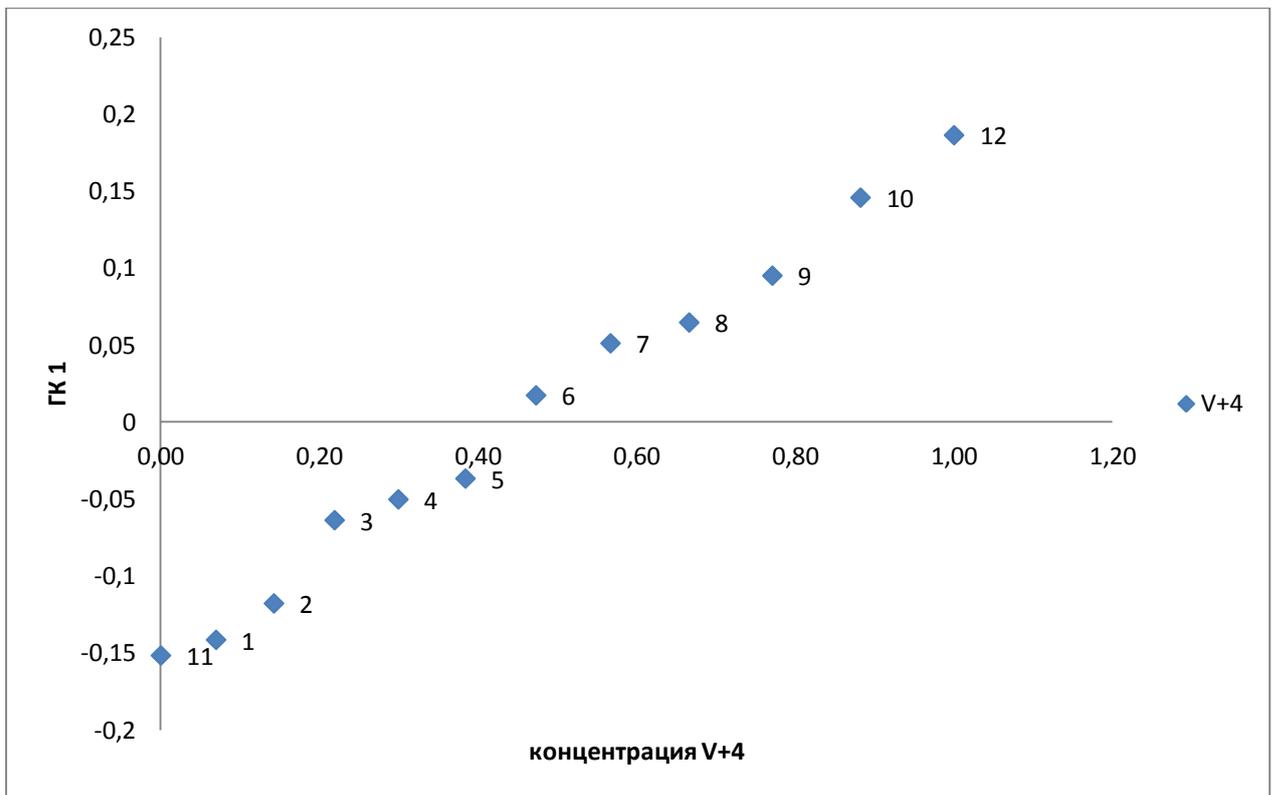


Рисунок 20. График счетов по ГК1. Концентрация V^{+4} .

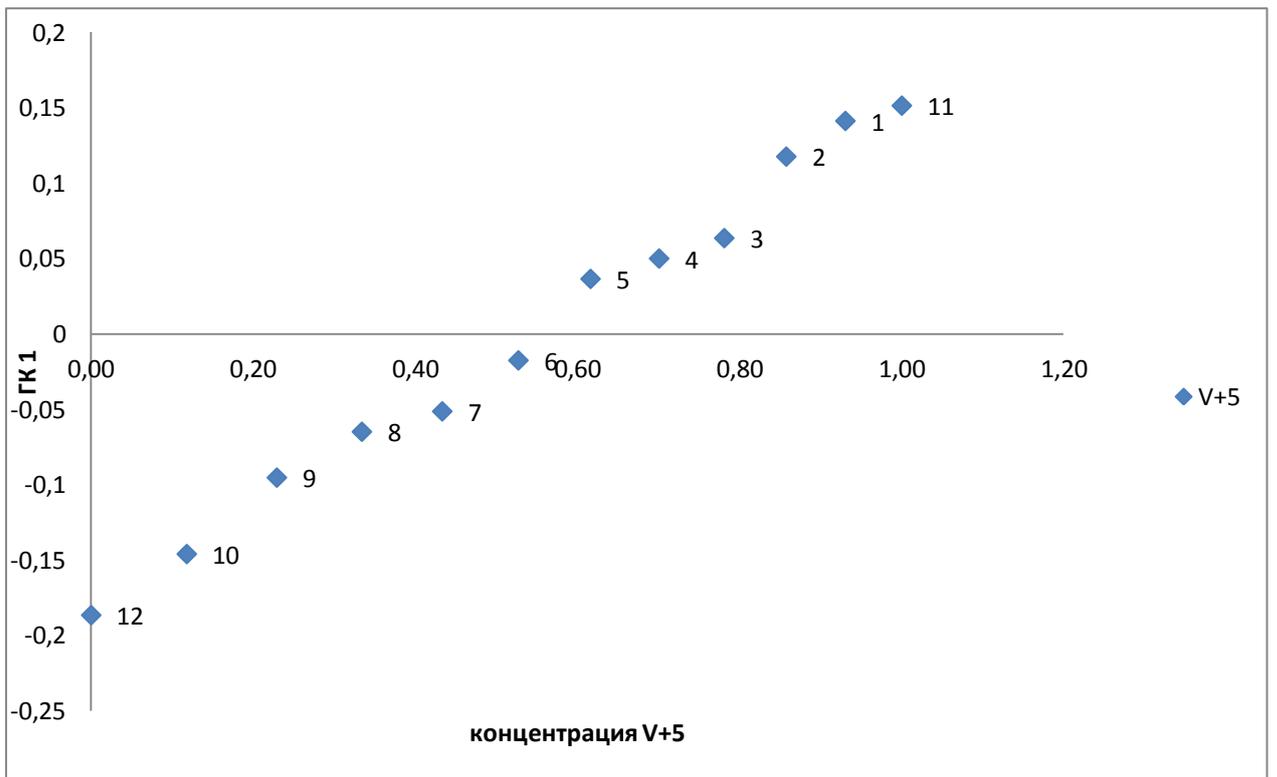


Рисунок 21. График счетов по ГК1. Концентрация V^{+5} .

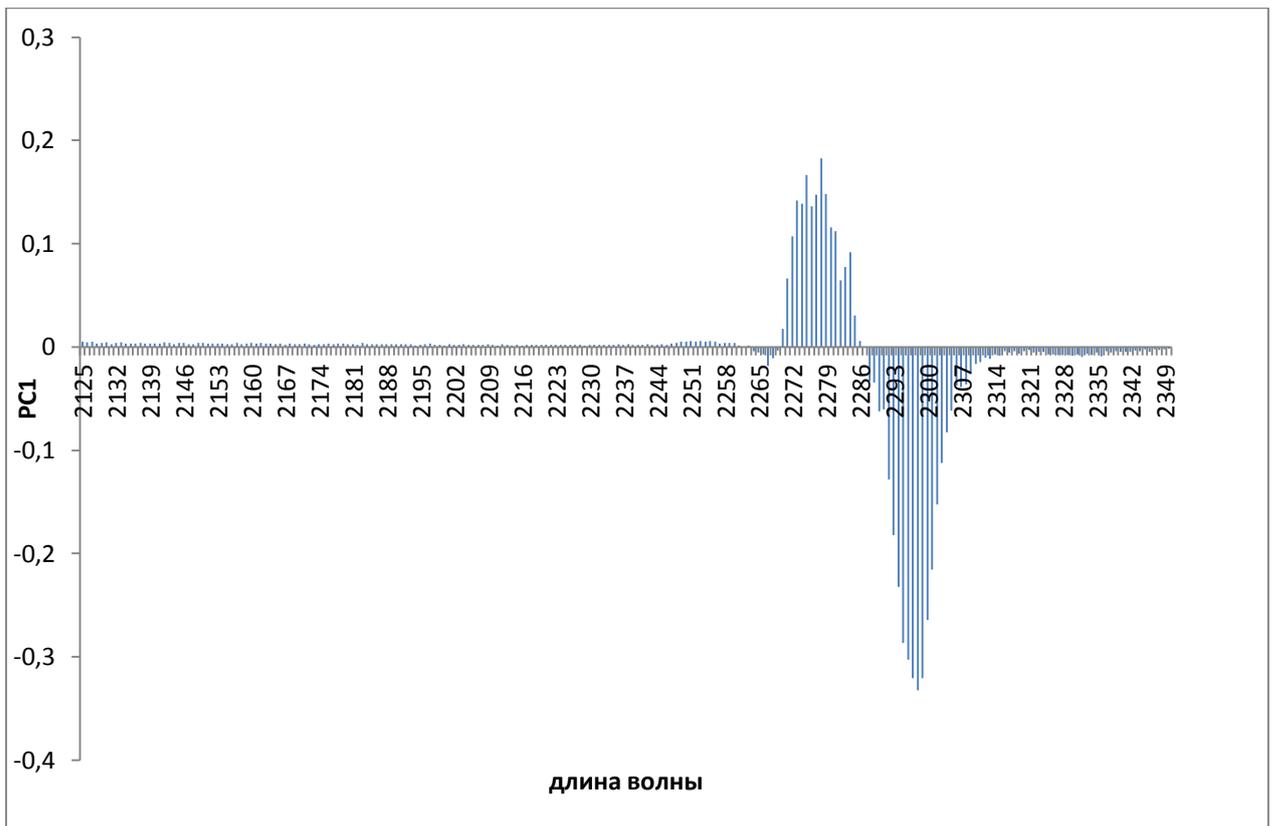


Рисунок 22. График нагрузок для V^{+4} по ГК1.

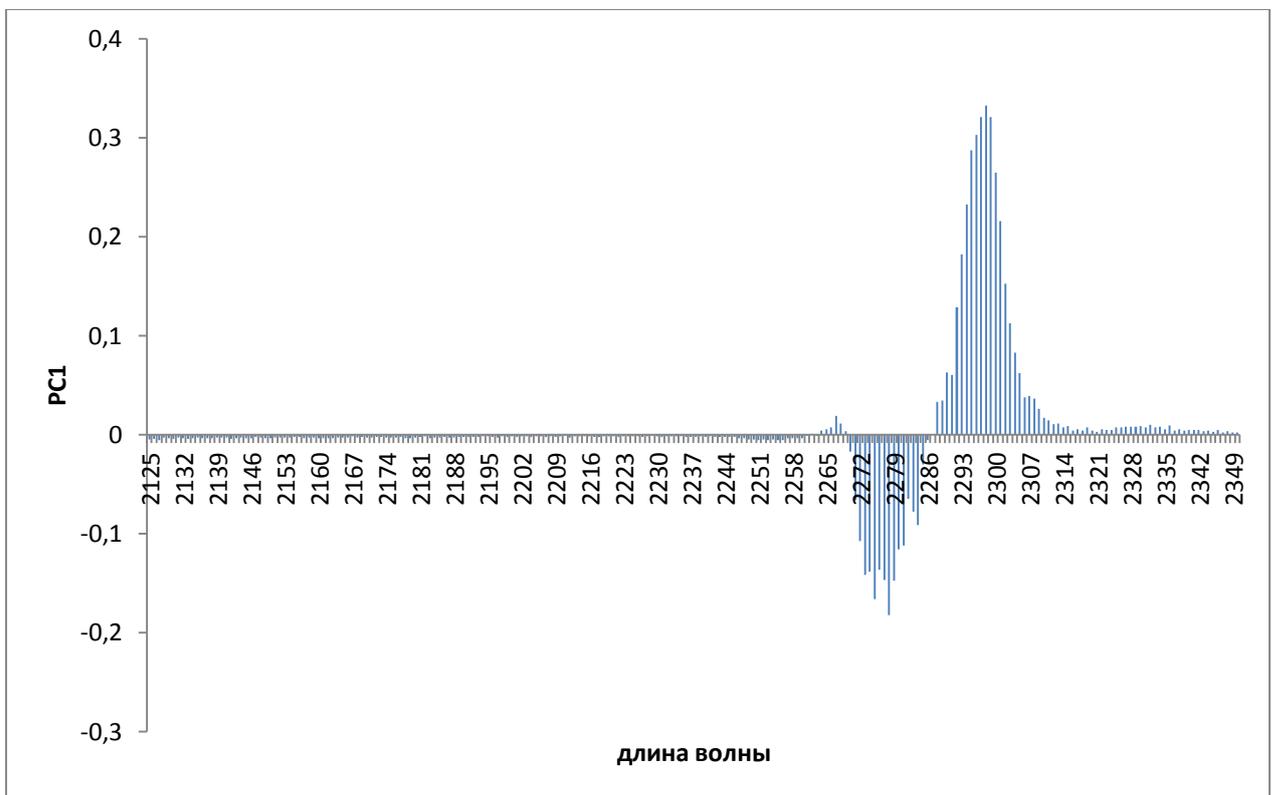


Рисунок 23. График нагрузок для V^{+5} по ГК1.

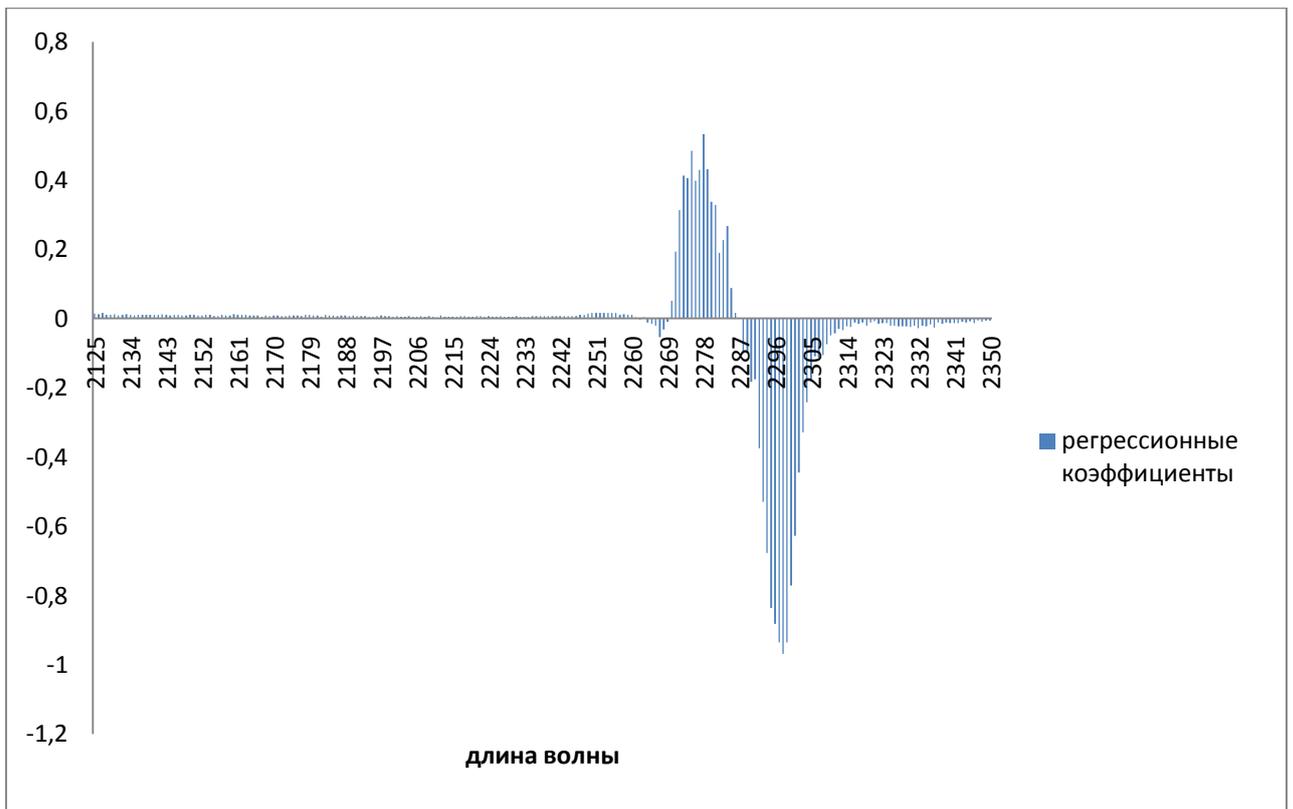


Рисунок 24. График регрессионных коэффициентов для V^{+4} в смеси V^{+4}/V^{+5} .

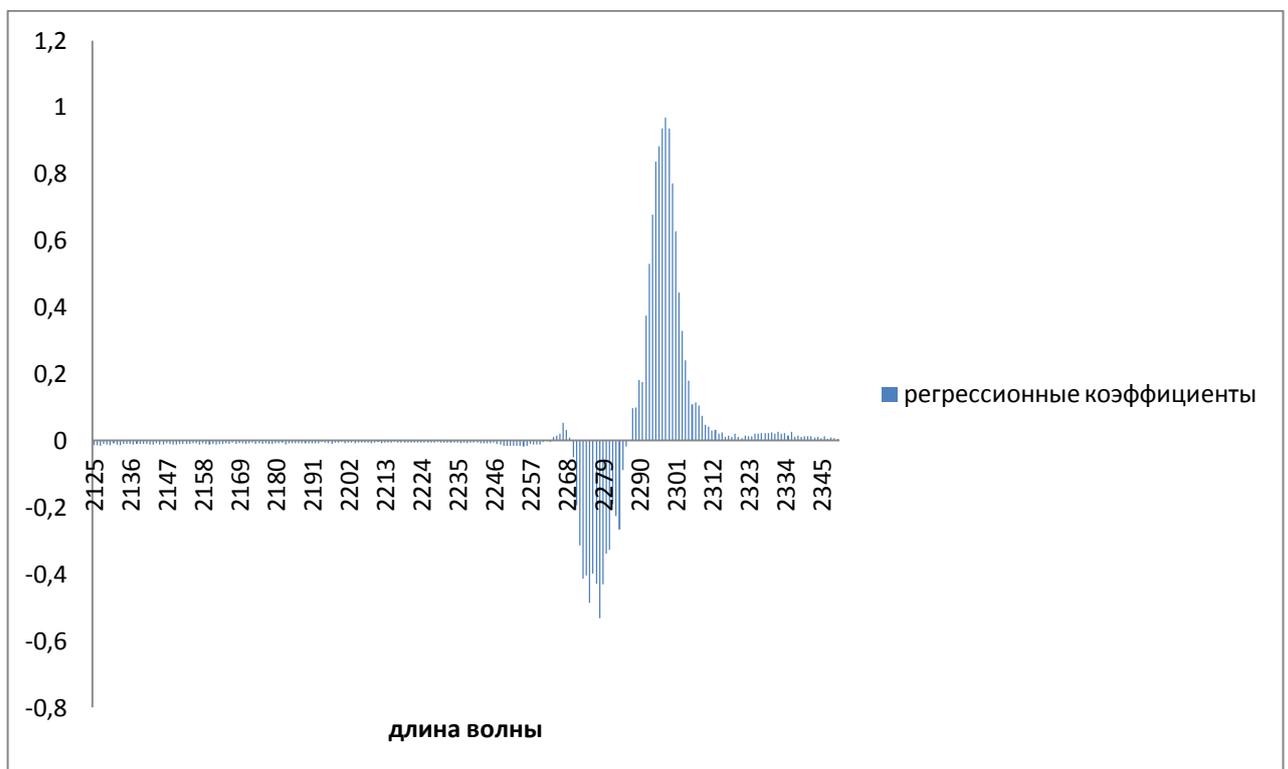


Рисунок 25. График регрессионных коэффициентов для V^{+5} в смеси V^{+4}/V^{+5} .

Как и в случае предыдущей двухкомпонентной системы, видно, что построенная модель корректна, так как графики нагрузок и коэффициентов имеют наибольшие значения вблизи спектральных линий ванадия, в остальной же части представленного спектра длин волн величины принимают значение близкое к нулю.

Далее также, для оценки модели построены проверочные графики регрессии на латентные структуры. Они представлены на рисунках 26 и 27.

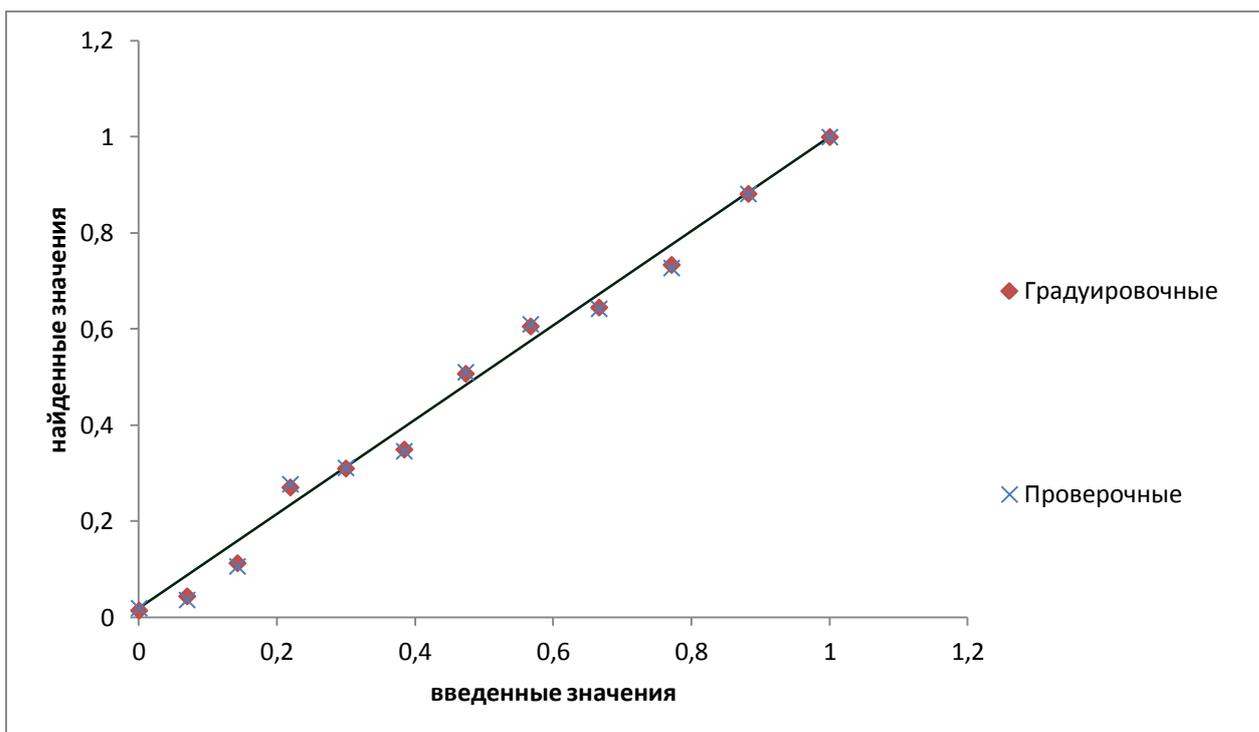


Рисунок 26. Проверка ПЛС-регрессии для определения концентрации V^{+4} в смеси V^{+4}/V^{+5} с зависимыми образцами.

Из представленных графиков на рис. 26 и 27 видна погрешность между введенными значениями и предсказанными. Очевидно, что ее значение выше, чем в случае системы V^{+3}/V^{+5} . Связанно это с тем, что степени окисления +4 и +5 близки, и разница в энергиях между ними не велика, поэтому, изменение в форме кривой спектра отследить становится сложнее.

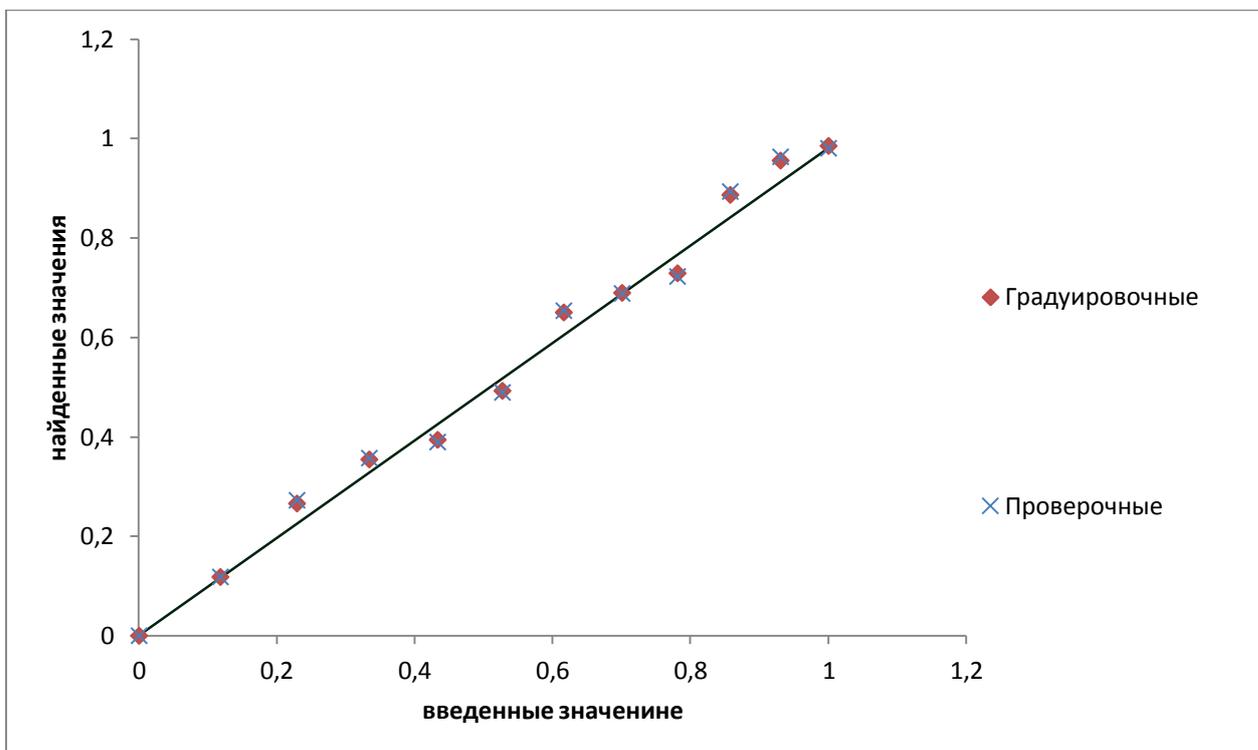


Рисунок 27. Проверка ПЛС-регрессии для определения концентрации V^{+5} в смеси V^{+4}/V^{+5} с зависимыми образцами.

3.2.3 Построение модели для трехкомпонентной смеси $V^{+3}/V^{+4}/V^{+5}$

Для моделирования трехкомпонентной смеси к смесям V^{+3}/V^{+5} ($V_2O_3 \cdot H_2O/NH_4VO_3$) и V^{+4}/V^{+5} ($VOSO_4/NaVO_3$). Было добавлено еще 15 образцов с содержаниями ванадия в разной степени окисления приведенных в табл. 6. Смеси были приготовлены из $V_2O_5(+5)$, $VO_2 \cdot H_2O(+4)$ и $V_2O_3 \cdot H_2O(+3)$. Таким образом, был получен 41 образец смесей для построения ПЛС модели.

Таблица 6. Концентрация ванадия в трехкомпонентной системе $V^{+3}/V^{+4}/V^{+5}$ ($V_2O_3/VO_2 \cdot H_2O/V_2O_5$).

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
V3+	0,32	0,27	0,42	0,37	0,47	0,19	0,28	0,43	0,31	0,12	0,54
V4+	0,14	0,59	0,24	0,35	0,21	0,19	0,23	0,38	0,43	0,40	0,10
V5+	0,54	0,14	0,34	0,28	0,32	0,63	0,49	0,19	0,26	0,49	0,35
№ образца	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
V3+	0,42	0,19	0,60	0,30	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
V4+	0,27	0,40	0,19	0,32	0,00	1,00	0,00	0,07	0,14	0,22	0,30
V5+	0,31	0,41	0,21	0,38	0,00	0,00	1,00	0,93	0,86	0,78	0,70
№ образца	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
V3+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,93	0,86	0,79
V4+	0,38	0,47	0,57	0,67	0,77	0,88	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
V5+	0,62	0,53	0,43	0,33	0,23	0,12	1,00	0,00	0,07	0,14	0,21
№ образца	34	35	36	37	38	39	40	41			
V3+	0,71	0,63	0,54	0,44	0,34	0,24	0,12	0,00			
V4+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
V5+	0,29	0,37	0,46	0,56	0,66	0,76	0,88	1,00			

Ниже, в таблице 7, приведены значения СКОП, а на рисунке 28 изображен график, на основании которых было выбрано число главных компонент.

Таблица 7. Полученные значения СКОП при обработке данных по трем компонентам смеси.

ГК	СКОП V ₊₃	СКОП V ₊₄	СКОП V ₊₅
1	0,158	0,259	0,139
2	0,086	0,1361	0,062
3	0,037	0,079	0,051
4	0,034	0,059	0,039
5	0,033	0,059	0,038
6	0,034	0,066	0,044
7	0,042	0,079	0,049

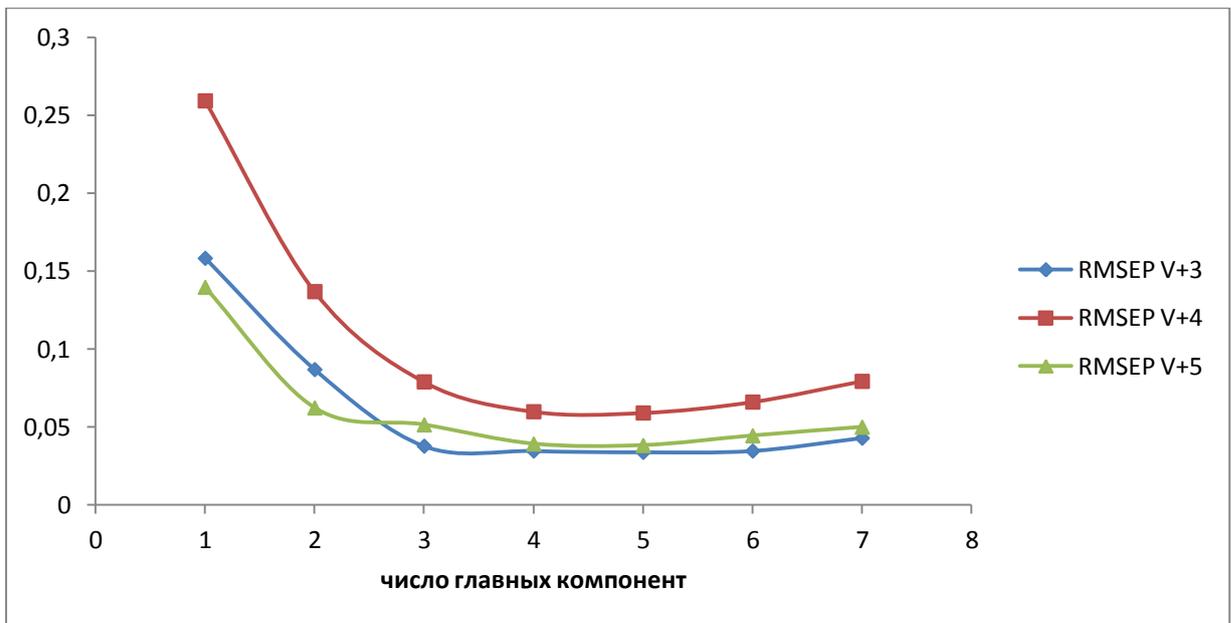


Рисунок 28. Зависимость СКОП от числа главных компонент. Изменения почти не происходят после пятой ГК.

На рис. 29 – 31 представлены концентрации против главных компонент по каждому определяемому элементу. В данном случае это V^{+3} , V^{+4} и V^{+5} .

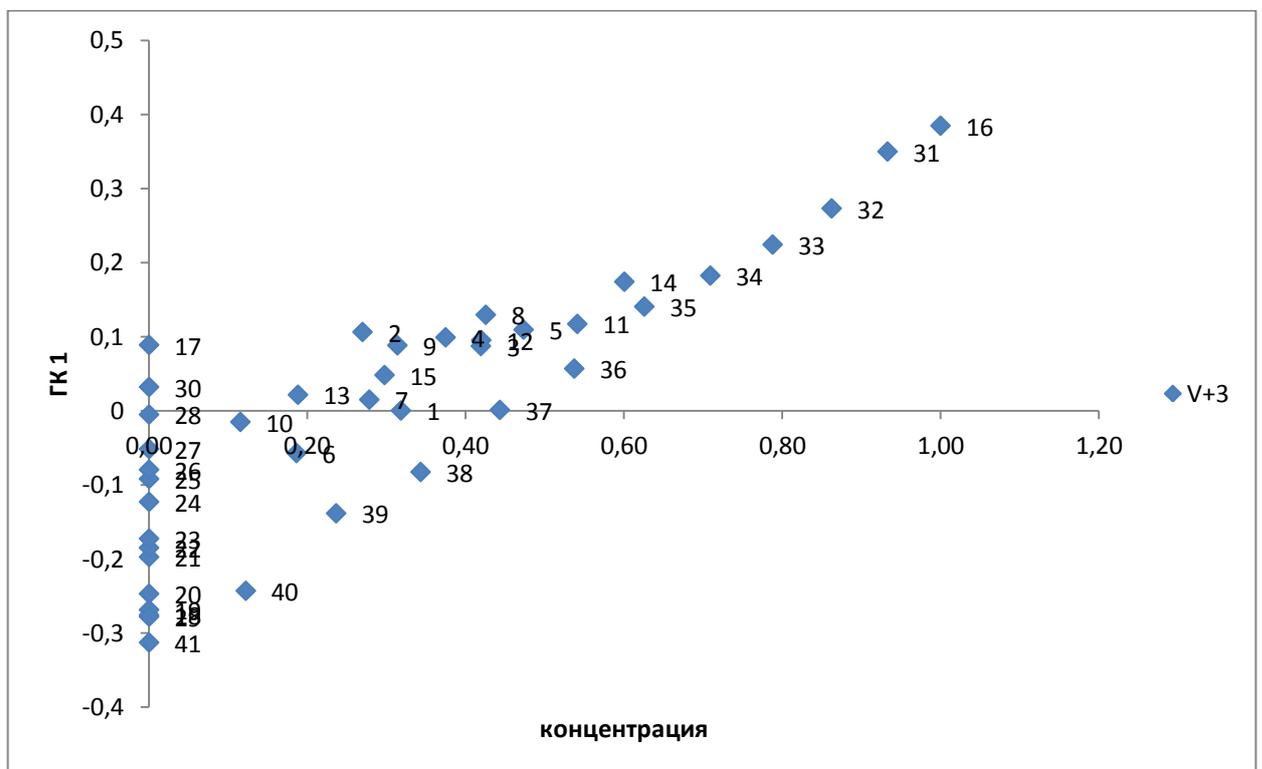


Рисунок 29. График счетов по ГК1. Концентрация V^{+3} .

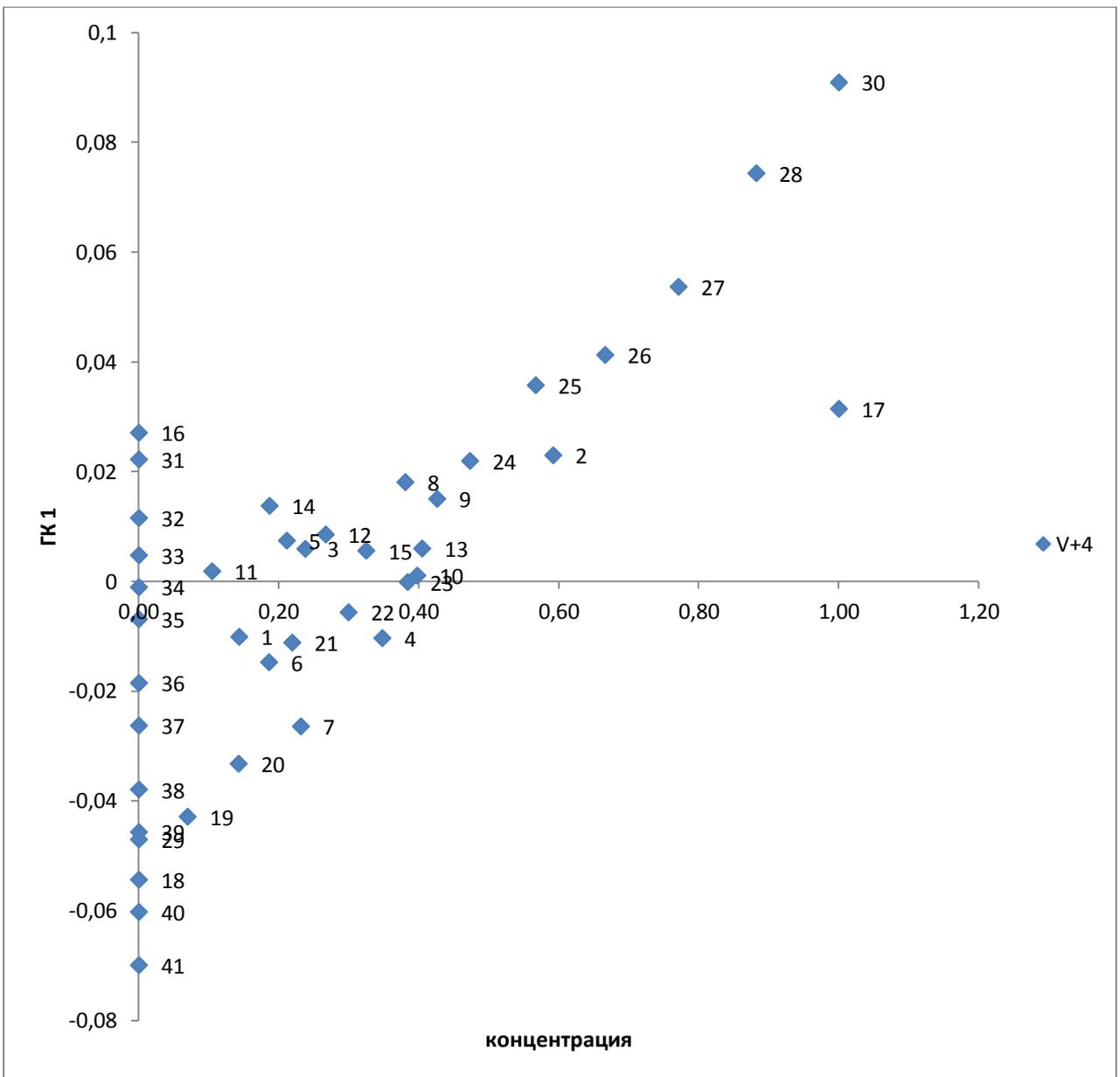


Рисунок 30. График счетов по ГК1. Концентрация V⁺⁴.

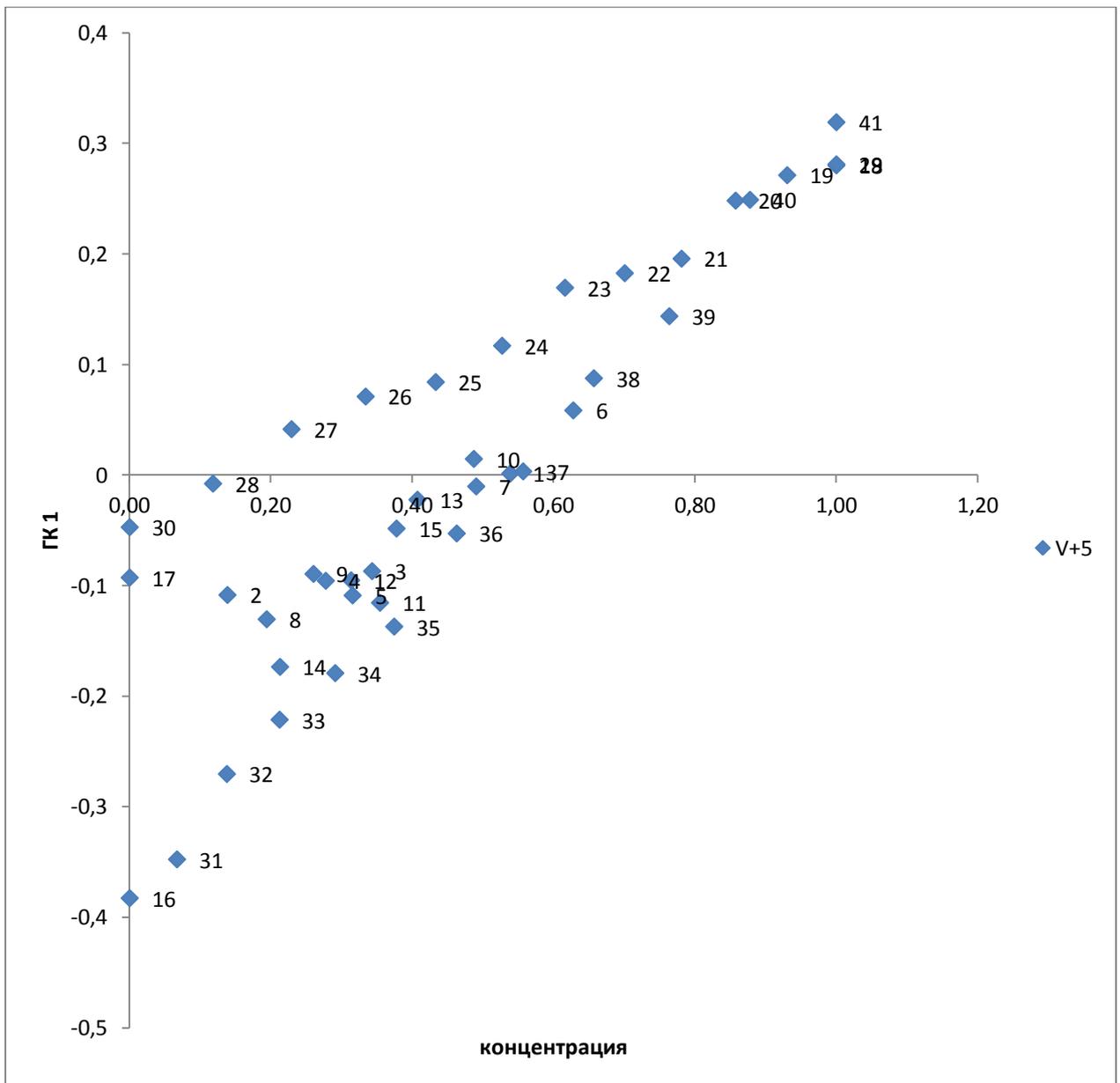


Рисунок 31. График счетов по ГК1. Концентрация V^{+5} .

На основе представленных выше гистограмм, можно сделать выводы об отсутствии выбросов.

Далее, что бы иметь представление о корректности модели, необходимо рассмотреть графики нагрузок и регрессионных коэффициентов по всем трем компонентам смеси. Они представлены на рис. 32-49. Графики нагрузок так же представлены на рисунках 38-46 по первым трем ГК. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о корректности нашей модели, но при этом ее погрешность выше, чем у моделей для двухкомпонентных систем.

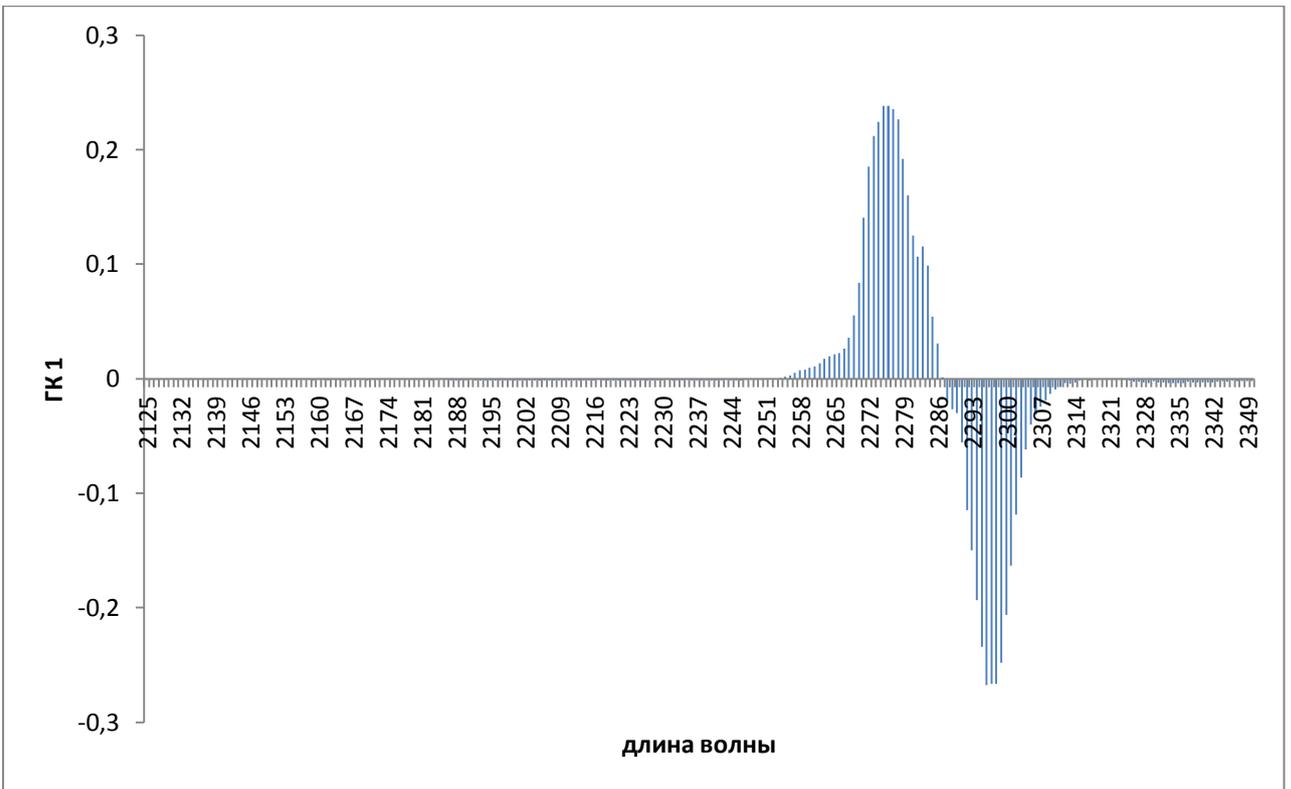


Рисунок 32. График нагрузок для V^{+3} по ГК1.

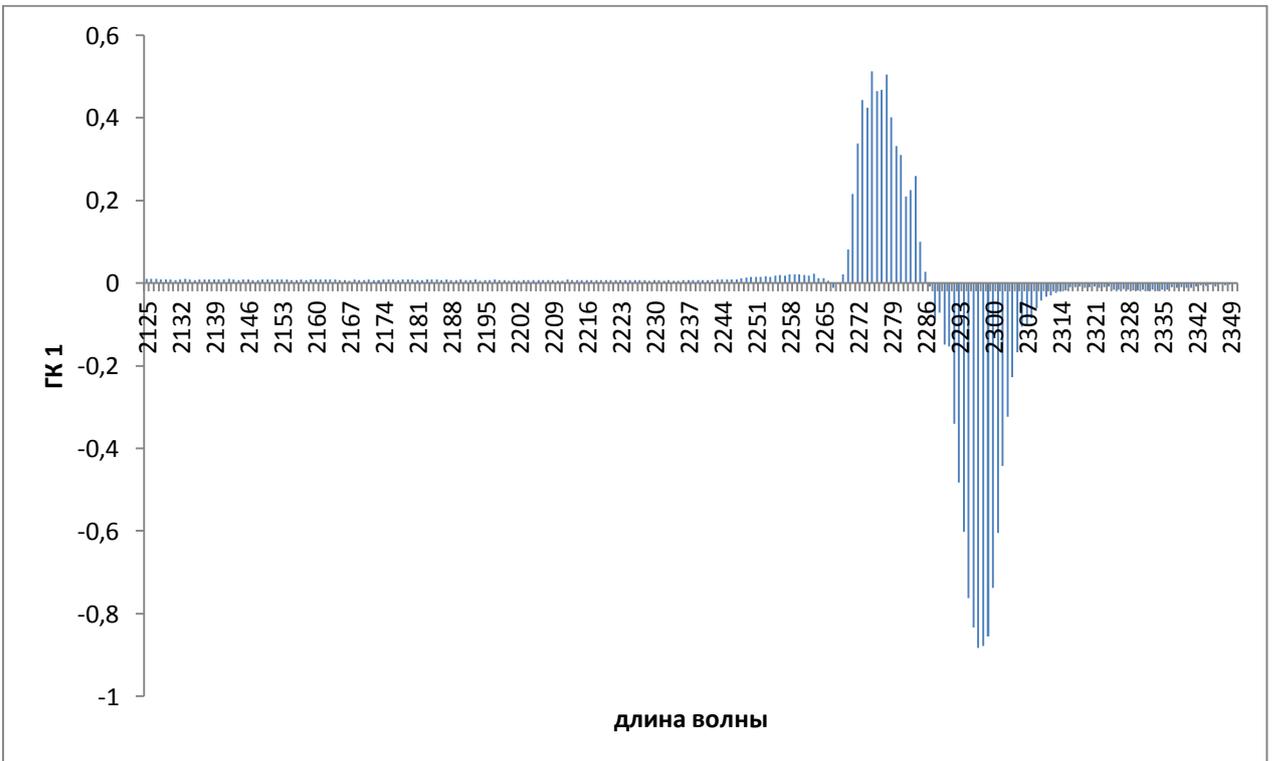


Рисунок 33. График нагрузок для V^{+4} по ГК1.

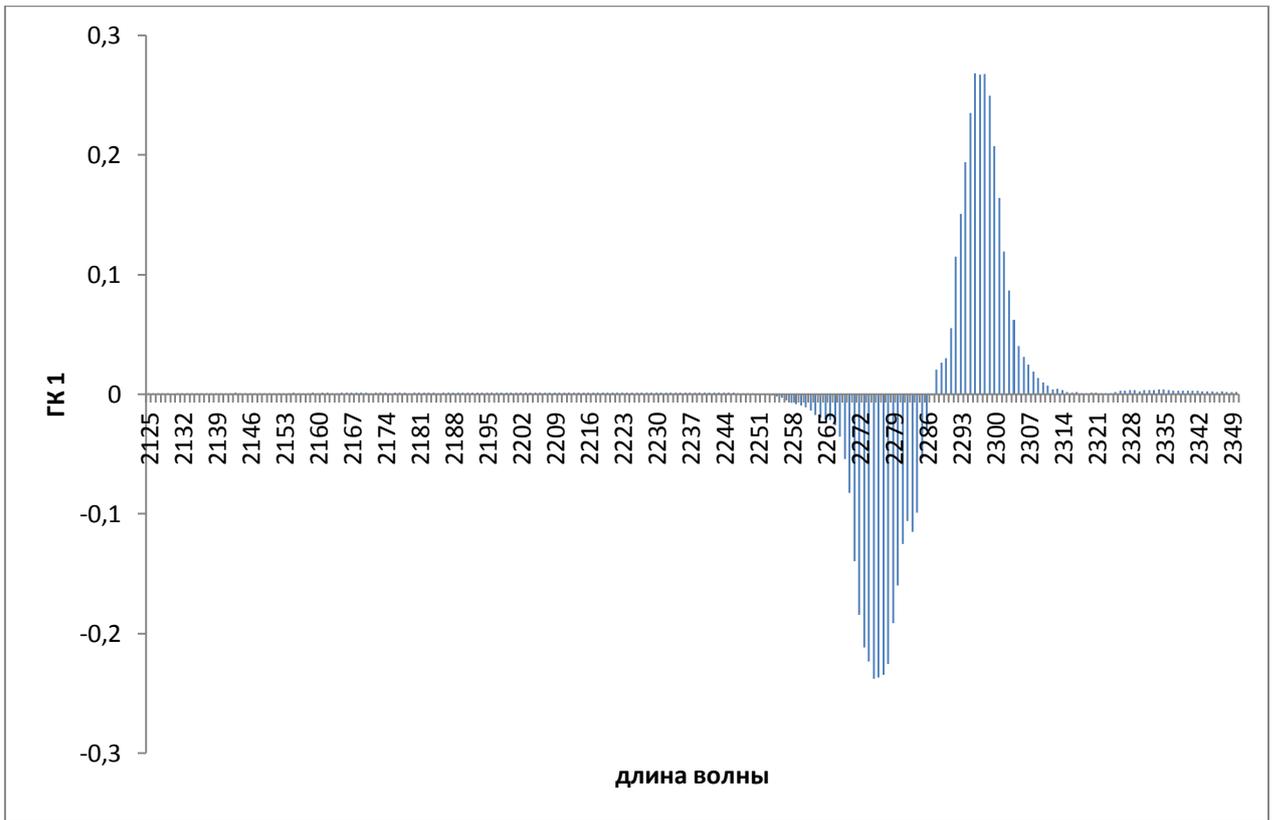


Рисунок 34. График нагрузок для V^{+5} по ГК1.

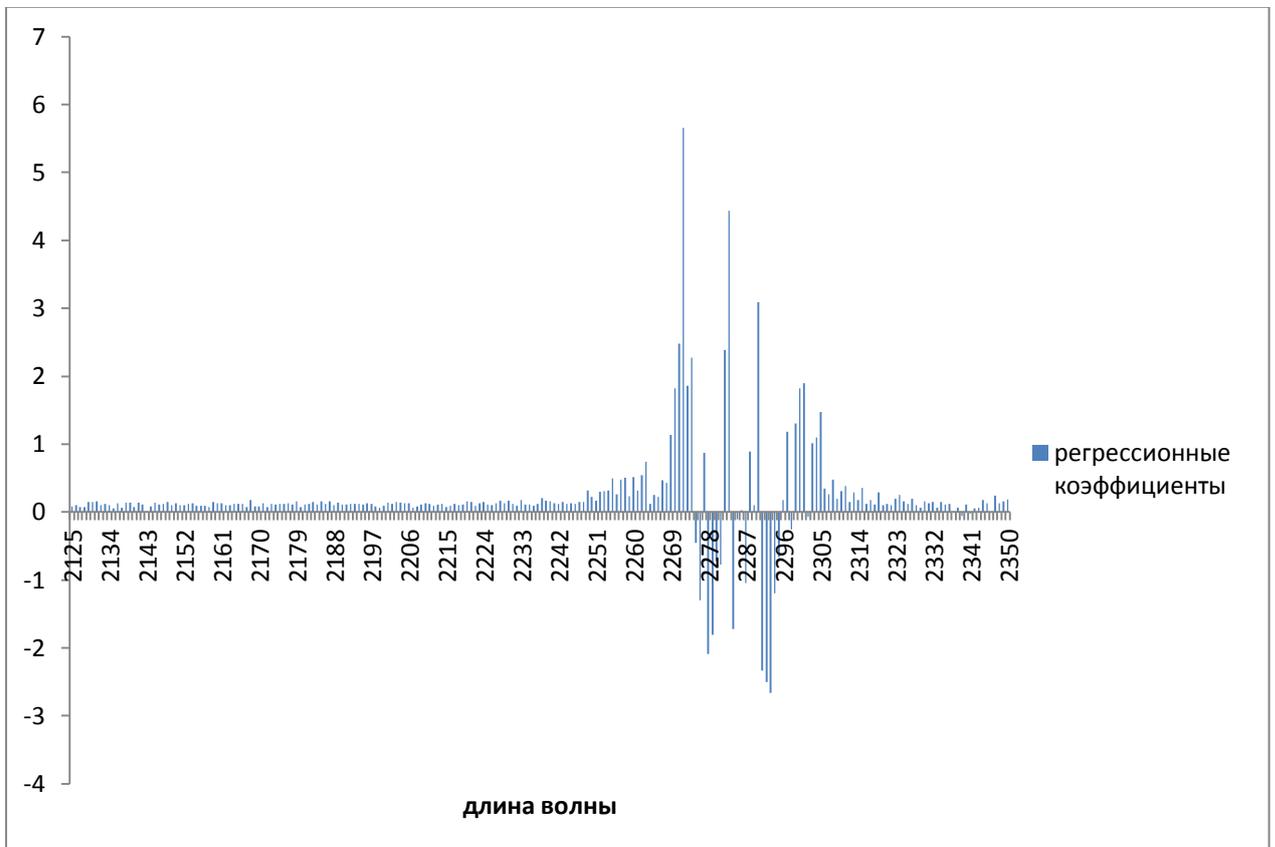


Рисунок 35. График регрессионных коэффициентов V^{+3} в смеси $V^{+3}/V^{+4}/V^{+5}$.

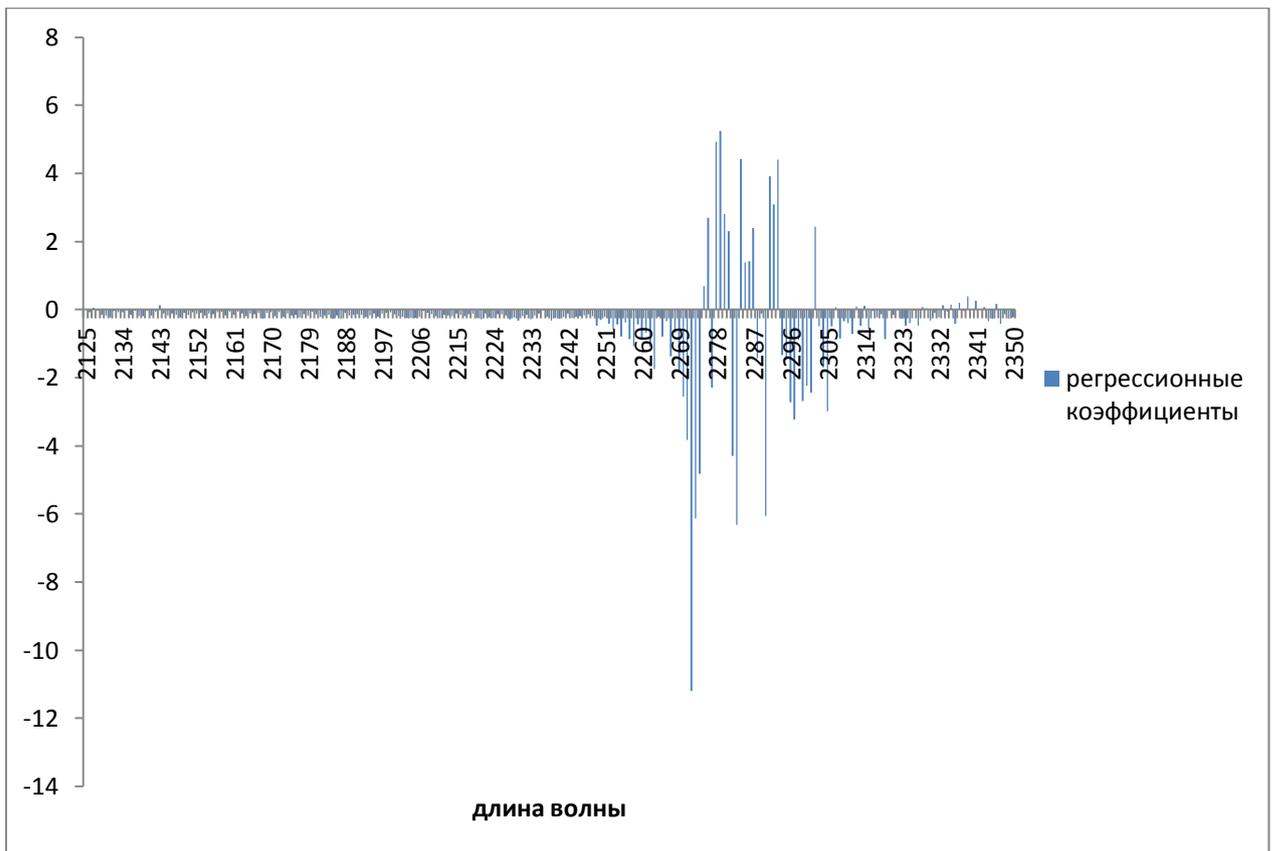


Рисунок 36. График регрессионных коэффициентов V^{+4} в смеси $V^{+3}/V^{+4}/V^{+5}$.

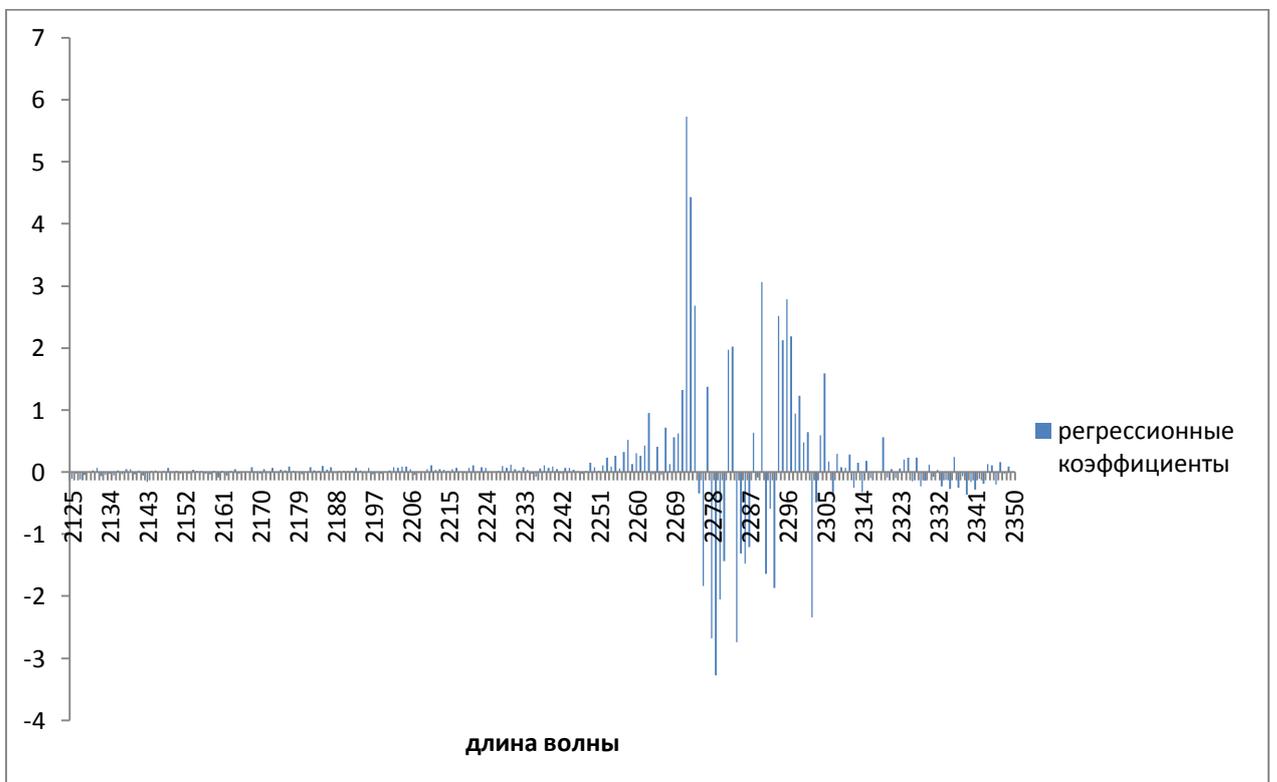


Рисунок 37. График регрессионных коэффициентов V^{+5} в смеси $V^{+3}/V^{+4}/V^{+5}$.

Так же большую погрешность мы будем наблюдать и на графиках проверки ПЛС-регрессии. Тем не менее, модели все еще остаются рабочими, и с их помощью можно определять наличие той или иной концентрации ванадия в смеси и ее концентрацию. Погрешность в случае трехкомпонентной смеси составляет 10-12% масс.. Графики приведены на рис. 38 – 40.

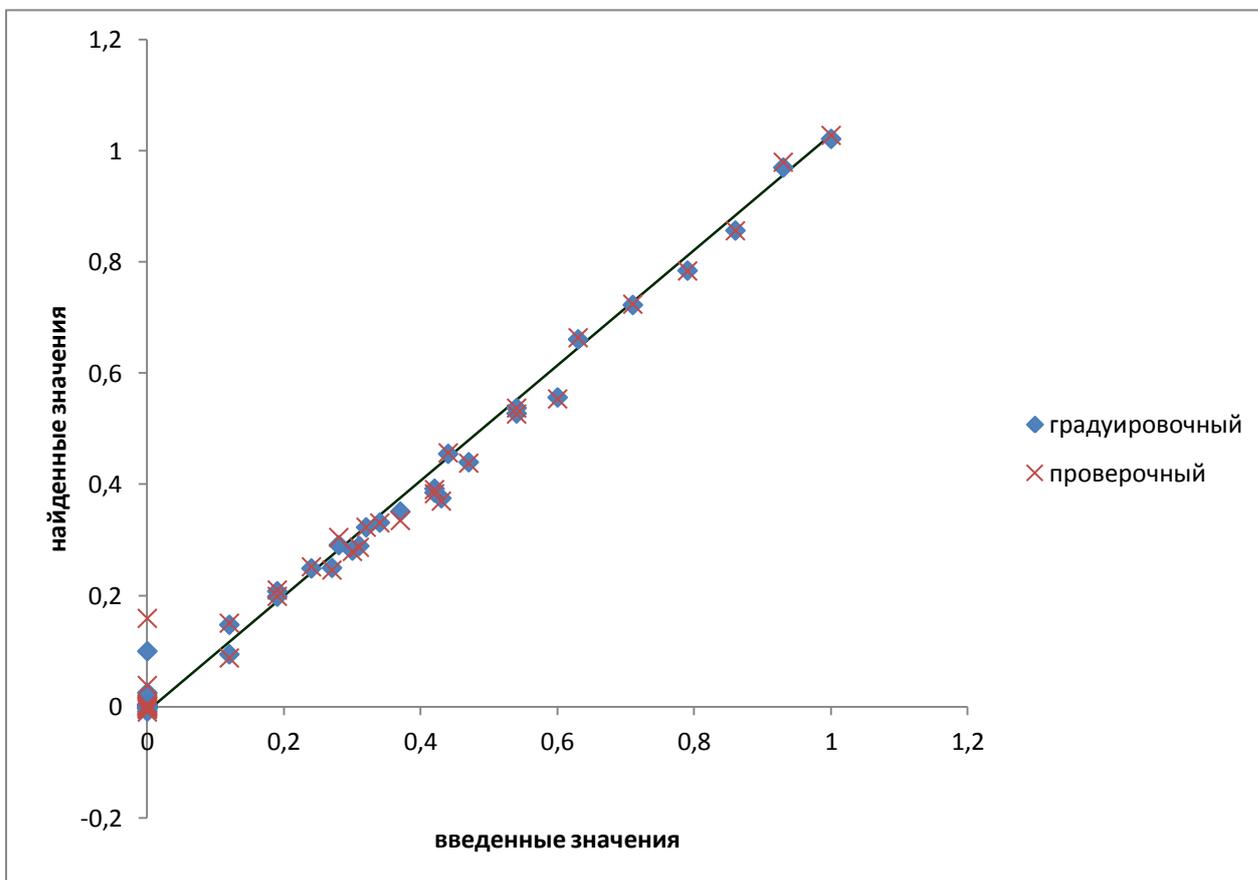


Рисунок 38. Проверка ПЛС-регрессии для определения концентрации V^{+3} в смеси $V^{+3}/V^{+4}/V^{+5}$ с зависимыми образцами.

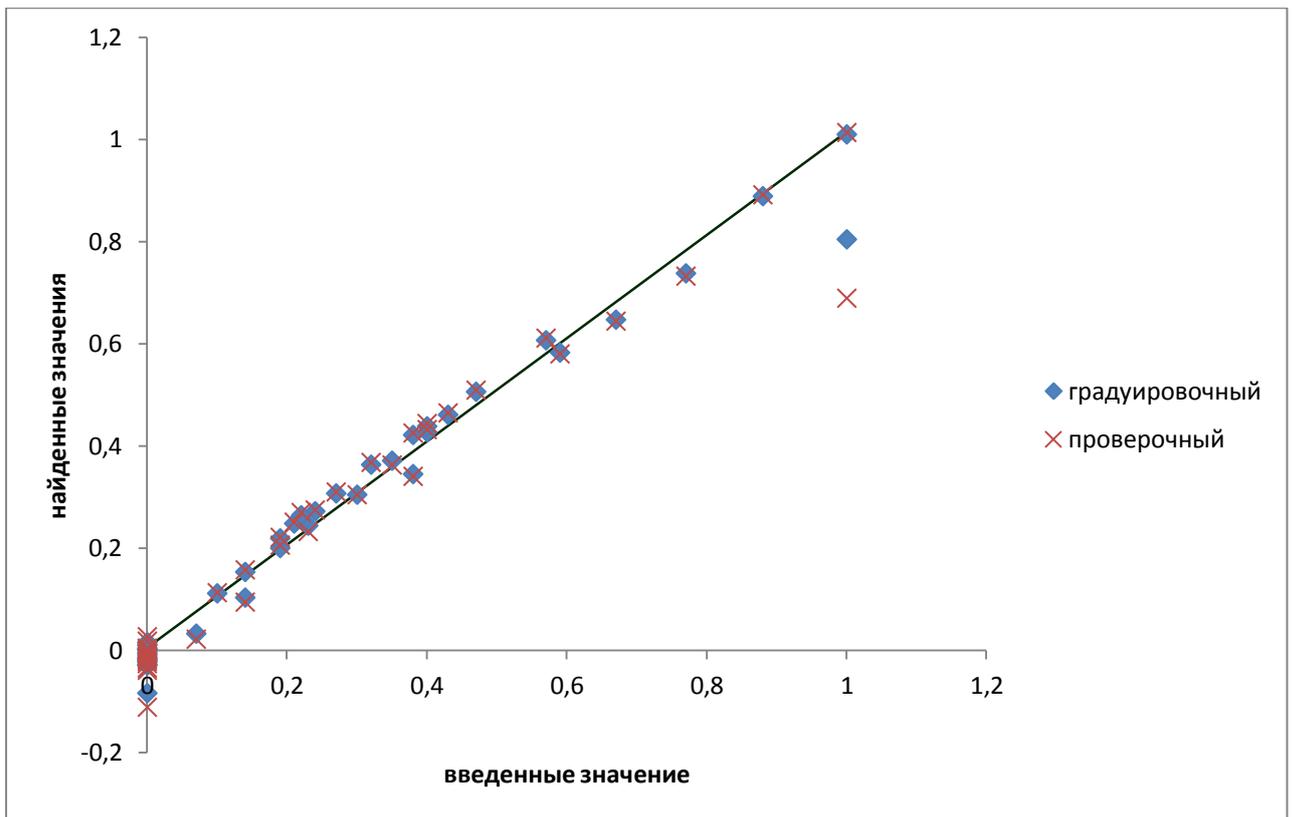


Рисунок 39. Проверка ПЛС-регрессии для определения концентрации V^{+4} в смеси $V^{+3}/V^{+4}/V^{+5}$ с зависимыми образцами.

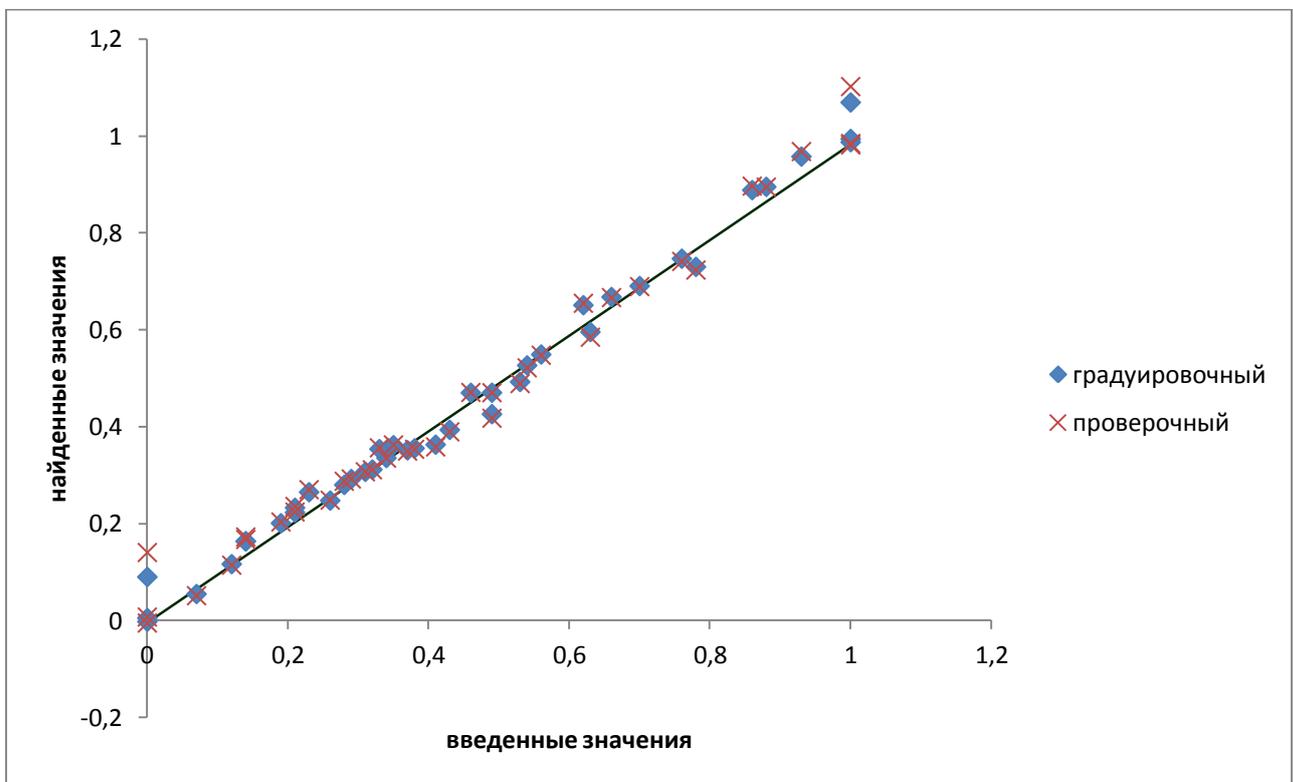


Рисунок 40. Проверка ПЛС-регрессии для определения концентрации V^{+5} в смеси $V^{+3}/V^{+4}/V^{+5}$ с зависимыми образцами.

Ниже приведена таблица 8 со значениями СКОП всех смесей, для которых были построены модели в ходе работы.

Таблица 8. Значения СКОП для всех смесей.

	V^{+3}	V^{+4}	V^{+5}
V^{+3}/V^{+5}	0,017	-	0,017
V^{+4}/V^{+5}	-	0,03	0,03
$V^{+3}/V^{+4}/V^{+5}$	0,03	0,06	0,03

Заключение

В работе предложена предварительная обработка данных, обсуждается выбор рентгенофлуоресцентных линий для определения степени окисления, продемонстрирована возможность определения степени окисления ванадия методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с волновой дисперсией при помощи серийно выпускаемого спектрометра с волновой дисперсией. В качестве оптимальных условий анализа были выбраны: кристалл-анализатор LiF, ток 2 мА, экспозиция 5 сек., шаг 1 мÅ и линии серии K_{β} для анализа спектра. В качестве предварительной обработки проводилась нормировка по интенсивности K_{β} линии. Основной трудностью являлось недостаточное разрешение спектрометра, тем не менее, хемометрика позволяет эту проблему решить. Показано, что с помощью метода главных компонент возможна идентификация степени окисления ванадия по смещению рентгеновской флуоресцентной линии K_{β} . Применение регрессии на основе проецирования на латентные структуры позволяет проводить количественное определение ванадия, находящегося в различных степенях окисления со средней погрешностью 2-3 массовых % для смесей, состоящих из соединений с двумя различными степенями окисления ванадия и 10-12 массовых % для трехкомпонентных смесей.

Список цитированной литературы

1. Виноградов, А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.// Геохимия, 1962 г., № 7, с. 555—571.
2. Музгин В. Н., Хамзина Л. Б., Золотавин В. Л., Безруков И. Я. Аналитическая химия ванадия // Академия наук СССР // Серия: « Аналитическая химия элементов»
3. Гатиятуллин И. Р., Бахтеев С. А., Юсупов Р. А. Разработка методики количественного химического анализа ванадия и никеля в нефти сырой и нефти рентгенофлуоресцентным методом// УДК 543.427.4
4. Симонова Т. Н., Дубровина В. А. Разделение ванадия(IV) и ванадия(V) в присутствии тиоцианат-ионов с применением двухфазных водных систем и его определение// Журнал аналитической химии, 2014, том 69, №9, с.927—932
5. Водяницкий Ю. Н. Определение окисленности тяжелых металлов и металлоидов (аналитический обзор) // Почвоведение, 2013, №12, с. 1437—1448.
6. Сидоров А. И., Виноградова О. П., Любимов В. Ю., Нащекин А. В. Синтез и модификация микро- и наностержней из оксидов ванадия// Письма в ЖТФ, 2008 г., том 34, вып. 3.
7. Дергунова Е. А., Судьев С. В, Алиев Р. Т. Основы материаловедения сверхпроводников на основе соединений А-15.
8. Шадрин Е. Б., Ильинский А. В. О природе фазового перехода металл-полупроводник в диоксиде ванадия// Физика твердого тела, 2000, т.42, выпуск 6, с. 1092
9. Савенко О. В., Карпенко Н. Н. Пятая побочная подгруппа Периодической системы элементов Д. И. Менделеева// Уссурийский Государственный Педагогический Институт, Уссурийск, 2001г.
10. Кнунянц И. Л. и др. т.1 А-Дарзана // Химическая энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия, 1990. — Т. 2. — 623 с.

11. Новодворский О. А., Паршина Л. С., Храмова О.Д., Михалевский В. А. Свойства пленок VO_2 , полученных методом ИЛО в бескапельном режиме// Computational nanotechnology 1-2014 ISSN 2313-223X.
12. Емельянова Ю. В., Морозова М. В., Михайловская З. А., Величко Е. В., Буянова Е. С., Жуковский В. М. Процессы синтеза и транспортные свойства твердых растворов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ // Электрохимия, 2009, том 45, №4, с. 407—412.
13. Пат. №2456072 Российская федерация, МПК В 01 J 23/00, В 01 J 37/04, В 01 J 37/08, В 01 J 23/44, С 07 С 51/16, С 07 С 51/21, С 07 С 253/24. Катализатор для окисления углеводородов при газофазном контакте, способ получения этого катализатора и способ газофазного окисления углеводородов с использованием этого катализатора [Текст] / Ким Джин-До.; заявитель и патентообладатель ЭлДжи Кем, Лтд., ЭсЭнЮ Ар энд ДиБиФаундейшн - № 2010150511/04; заявл.09.06.2009; опубл.20.07.2012, Бюл. № 20 – 13 с.
14. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа./М.: Химия, 1973.
15. Остякова А. К., Салибаев Т. О., Азербайева Р. Г. Научные труды Казахского политехнического института, №33, 526
16. Mittal R. K., Mehrotra R. G. —Z. anal. Chem., 209, 405
17. Церковницкая И. А., Григорьева М. Ф. Применение органических реагентов в аналитической химии// Изд-во ЛГУ, 1969г. с. 45—165
18. Церковницкая И. А., Григорьева М. Ф., Кустова И. А. Химия редких элементов// Изд-во ЛГУ, 1964г., с. 153
19. Тихонова Л. П., Сварковская И. П., Хаврюченко В. Д., Лысенко А. А., Каленюк А. А., Бойко А. А. Сорбционно-каталитический тест-метод определения ванадия// Журнал аналитической химии, 2009г., т. 64, №1, с. 23—31
20. Павлова А. И., Земятова С. В., Кузнецов В. В. Проточно-инжекционное определение ванадия (IV, V) с сульфонитрофенолом М// Успехи в химии и химической технологии, т. 21, 2007г., №4 (72), с.33—35
21. Брицке М. Э. Анализ металлургических продуктов методом эмиссионной фотометрии пламени//М.: Металлургия, 1969г., с.223

22. Божевольнов Е.А. Люминесцентный анализ неорганических веществ// М.: Химия, 1966. 416 с. 23.
23. Столяров К. П., Григорьев Н. Н. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ// М.: Химия 1967г.,с.364
24. Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа//М.: Химия, г.1967 с.204
25. Gohshi Y., Nakamura T., Yoshimura M. X-Ray Spectrom., 4, с.117
26. Павлинский Г. В. Основы физики рентгеновского излучения// М.: Физмалит, 2007, с. 240
27. Gunter Zschornack of X-Ray Data с. 180
28. Х. Эрхардт В.А. Федорович, Г.М. Мурашко X-рентгенофлуоресцентный анализ применение в заводских лабораториях с. 11 —114
29. Родионова О. Е., Померанцев А. Л. Хемометрика в аналитической химии// Институт химической физики Н. Н. Семенова РАН
30. Siebert K. J. Chemometrics in Brewing – A review. J. Am. Soc. Brew. Chem., 59 147
31. Varmuza K., Werther W., Kruger F. R., Kissel J., Schmid E. R. Organic substances in cometary grains: Comparison of secondary ion mass spectral data and Californium-252 plasma desorption data from reference compounds Int. J. Mass Spectrom., 189, 79(1999)
32. Gelardi P., Esbensen K. Chemometrics, a growing and maturing discipline (Editorial)// Chemom. Intell. Lab. Syst., 7, с.197
33. Pearson K. On lines and planes of closest fit to systems of points in space// Philosoph. Mag., 2 (6), с. 559
34. Grosset W. S. (“Student”) The probable error of a mean// Biometrika, 6, 1908, 1
35. Fisher R. A. Statistical methods for research workers// Oliver and Boyd, Edinburgh 1925
36. Fisher R. A. The design of experiments// Oliver and Boyd, Edinburgh 1935
37. Налимов В. Применение математической статистики при анализе вещества М 1960г.
38. Sanchez E., Kowalski B. R. J. Chemom., 2, 1998, с. 247
39. Smilde A., Bro R., Geladi P. Multi-way analysis with applications in the Chemical Sciences// John Wiley & Sons, Chichester, 2004

40. P. Jy. Sampling for Analytical Purposes // John Wiley & Sons, Chichester 1989
41. Box G. E. P., Hunter W. G., Hunter J. S. Statistics for Experimenters// John Wiley & Sons Inc., NY, 1978
42. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных (перевод Родионовой О.) Из-во ИПХФ РАН, 2005
43. Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер Г. М под редакцией Золотова Ю. А. Аналитическая химия проблемы и подходы т.2 с.416 — 545
44. Демиденко Е. З. Линейная и нелинейная регрессии// Финансы и статистика 1981 г.
45. Многопараметрическая Калибровка Практическое руководство по построению количественных методов анализав аналитической химии// Многопараметрическая калибровка Перевод 30 Июня 2006