

Выбор спектральных переменных в многопараметрической калибровке концентраций C, Mn, Si, Cr, Ni и Cu в низколегированных сталях методами лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии

© М.В. Бельков, Д.А. Борисевич, К.Ю. Кацалап, М.А. Ходасевич[†]

Институт физики НАН Беларуси,
220072 Минск, Беларусь

[†] e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

Поступила в редакцию 05.07. 2022 г.

В окончательной редакции 05.07.2022 г.

Принята к публикации 20.07.2022 г.

По эмиссионным спектрам низкого разрешения (190–440 nm, разрешение 0.4 nm, шаг по спектру 0.1 nm) разработаны многопараметрические модели калибровки концентраций C, Mn, Si, Cr, Ni и Cu методом частичных наименьших квадратов в выборках, содержащих от 31 до 39 эталонов низколегированных сталей. Рассмотрены три метода выбора спектральных переменных: метод ранжирования спектральных переменных по их коэффициенту корреляции с величиной искомого параметра, алгоритм последовательного проецирования и оригинальная модификация метода поиска комбинации движущихся окон. Модель частичных наименьших квадратов с выбором спектральных переменных методом поиска комбинации движущихся окон для C является количественной: среднеквадратичное отклонение 0.004%, остаточное отклонение в проверочной выборке 23.4 в диапазоне концентраций от 0.13 до 0.43%. Количественными являются также калибровки концентраций Mn (0.04% и 5.2 в диапазоне 0.47–1.15%), Si (0.003% и 20.7 в диапазоне 0.15–0.33%), Cr (0.04% и 3.1 в диапазоне 0.09–0.43%) и Ni (0.01% и 4.8 в диапазоне 0.05–0.25%). Для Cu в диапазоне концентраций 0.06–0.26% калибровка является качественной (0.04% и 1.4).

Ключевые слова: лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, многопараметрическая калибровка, метод частичных наименьших квадратов, низколегированные стали.

DOI: 10.21883/OS.2022.10.53634.3895-22

Введение

В последние годы применение лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (LIBS laser induced breakdown spectroscopy) позволило достичь значительного улучшения характеристик стационарных и портативных инструментов, осуществляющих качественный или количественный анализ исследуемых образцов [1–3]. С помощью LIBS проводится экспрессный анализ состава различных объектов с минимальной пробоподготовкой или совсем без нее, что является существенным преимуществом перед эталонными химическими методами. Например, в [1] LIBS применялась для количественного измерения химического состава сварных швов нержавеющей сталей с временным и пространственным разрешением непосредственно во время сварки. В [2] рассматривается выявление различных видов фальсификации сухого молока с помощью LIBS и методов машинного обучения. Такая фальсификация может вызвать серьезные нарушения пищеварения у потребителей. Работа [3] посвящена поиску методом LIBS способов понижения отклонения калибровки углерода, вызванного следовыми количествами загрязнений поверхностей низкоуглеродистых сталей.

Стали и сплавы на основе железа, которые используются практически во всех отраслях деятельности челове-

ка, занимают особое место среди объектов применения метода LIBS. Содержание в сталях технологических примесей наряду с легированием хромом, марганцем и другими химическими элементами определяет их физические, химические и технологические свойства. Методы количественного анализа для определения концентрации легирующих добавок и технологических примесей актуальны для классификации или сортировки сталей. Обычно для этого используются масс-спектрометрия [4], оптическая эмиссионная спектроскопия с использованием искрового разряда [5], индуктивно связанной плазмы [6] и тлеющего разряда [7]. Достоинствами метода LIBS являются экспрессный многоэлементный анализ на открытом воздухе и относительно низкая стоимость приборной реализации с точностью, приемлемой для проведения качественного анализа. В качестве основного недостатка LIBS можно указать недостаточную точность при проведении количественных измерений [8]. Тем не менее большое количество работ посвящено не только качественным, но и количественным применениям LIBS [9–15]. Из-за различий в выборе условий реализации (длина волны, длительность импульса, энергия и условия фокусировки лазерного источника, спектральный диапазон и разрешение спектрометра, временная задержка и интервал измерения спектров, количество предварительных и измерительных лазерных импульсов,

количество накоплений, обдув объекта газом), которые существенно влияют на измеренные спектры, LIBS считается полуколичественным методом [16]. Построение одно- или многопараметрических количественных моделей с различными видами предобработки спектров также приводит к существенно отличающимся по точности результатам.

При реализации метода LIBS в переносных и мобильных приборах обычно используются спектрометры с низким спектральным разрешением. Поэтому ввиду сильного перекрытия крыльев эмиссионных линий классический однопараметрический подход построения калибровочной зависимости по интенсивности изолированной аналитической линии для таких спектрометров малоприменим. В этом случае широко применяются многопараметрические модели калибровки [1,17], обрабатывающие весь регистрируемый спектр. Согласно [18], калибровка — процесс, используемый для создания модели, связывающей два типа измеряемых данных. В представленной работе нами осуществляется калибровка содержания основных элементов в низколегированных сталях, т.е. создается математическая модель, которая связывает искомые концентрации химических элементов в наборе известных эталонных образцов низколегированных сталей со спектральными данными, полученными с помощью метода LIBS.

Эксперимент

Ранее нами была решена задача калибровки по всему спектральному диапазону измерения эмиссионных спектров низкого разрешения (190–440 nm, разрешение 0.4 nm, шаг по спектру 0.1 nm). Экспериментальная установка и условия измерений приведены в [19]. Были исследованы эталонные образцы низколегированных сталей УГ0д-УГ7д, УГ9д (Россия) и 51/1-58/1, 72-76, 101-103, 110-125 (Польша), всего 44 эталона, из которых для калибровки использовались от 31 до 39 образцов с неповторяющимися значениями концентраций С (в диапазоне не более 0.8%), Mn (2.0%), Si (1.2%), Cr (1.0%), Ni (0.8%) и Cu (0.5%).

Методы и результаты

Приблизительно одинаковые по количеству эталонов обучающая и проверочная выборки были сформированы в соответствии со стандартно применяемым алгоритмом Кеннарда-Стоуна [20]: первый образец в обучающую выборку отбирается с концентрацией, ближайшей к центру исследуемого диапазона, а каждый последующий — по концентрации должен быть самым удаленным от уже выбранных. В нашем случае этот алгоритм по сравнению с равномерным или случайным распределением обучающей выборки позволяет получить более устойчивые модели за счет сужения интервалов оценки

концентраций химических элементов в проверочной выборке. После нормировки спектров на интенсивность на характерной длине волны эмиссии железа 252.0609 nm были построены калибровочные модели с помощью метода частичных наименьших квадратов со среднеквадратичными отклонениями от соответствующих эталонных значений в проверочной выборке RMSEP= 0.06% для С, 0.12% для Mn, 0.09% для Si, 0.13% для Cr, 0.07% для Ni и 0.08% для Cu.

Для повышения точности калибровки в настоящей работе при формировании обучающей и проверочной выборок нами были частично учтены требования, сформулированные в [18]. Поскольку условия на минимальное количество образцов в обучающей (24 образца) и проверочной (20 образцов) выборках суммарно не выполнены, при рассматриваемой калибровке приблизительно 60% образцов формирует обучающую, а оставшиеся 40% — проверочную выборки. Пропорция обусловлена требованием [18] обучения многопараметрических моделей по количеству образцов, равному увеличенному в 6 раз количеству используемых латентных переменных. Для проверочной выборки соответствующее отношение равно 4. Эта задача была решена на первом этапе работы. Далее к широкополосной многопараметрической модели были применены три метода выбора спектральных переменных: метод RSV (ranking of spectral variables) [21], основанный на ранжировании спектральных переменных по их коэффициенту корреляции с величиной искомого параметра; алгоритм последовательного проецирования SPA (successive projections algorithm) [22] и оригинальная модификация [23] метода поиска комбинации движущихся окон (scmwiPLS — searching combination moving window iPLS) [24]. Охарактеризуем каждый из применяемых методов выбора спектральных переменных и полученные результаты.

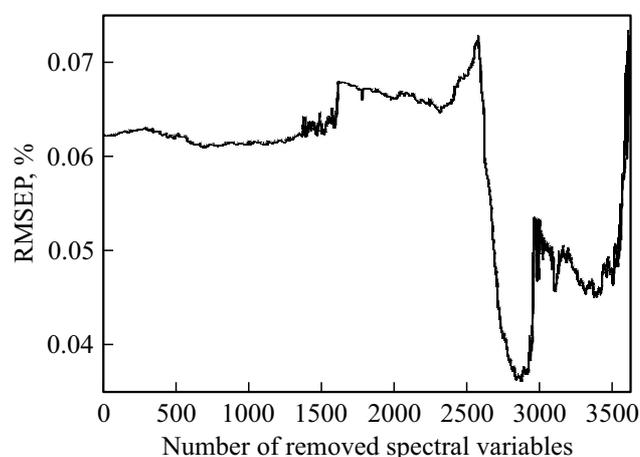
При использовании метода RSV все спектральные переменные ранжируются в порядке уменьшения коэффициента корреляции с калибруемой концентрацией. Затем на каждом шаге удаляется по одной переменной с минимальной корреляцией и производится многопараметрическое моделирование методом частичных наименьших квадратов [25] с определением оптимального количества латентных переменных. По минимуму среднеквадратичного отклонения оценок концентрации искомого элемента в образцах проверочной выборки от эталонных значений определяются выбираемые спектральные переменные. При введении ограничения выбора переменных заданным коэффициентом корреляции эта модификация метода RSV называется методом фильтрации по величине корреляции SMC (significance multivariate correlation) [26]. Применение метода SMC характеризуется произволом исследователя при выборе указанного ограничения, от чего избавлен метод RSV.

Сравнение характеристик широкополосной модели PLS и PLS+RSV представлено в табл. 1. Видно, что перегруппировка обучающей и проверочной выборок от соотношения количества образцов в них, равного 1:1, к

Таблица 1. Характеристики многопараметрических моделей PLS и PLS + RSV для калибровок концентрации шести химических элементов в низколегированных сталях по эмиссионным спектрам

Элемент	Количество образцов			Количество латентных переменных в широкополосной PLS	RMSE в проверке в широкополосной спектральных переменных PLS, %	Количество выбранных для метода PLS + RSV	Количество латентных переменных для метода PLS + RSV	RMSE в проверке, % для метода PLS+RSV
	всего	в обучении	в проверке					
C	33	18	15	3	0.06	757	4	0.04
Mn	39	24	15	4	0.12	3458	3	0.09
Si	34	22	12	3	0.07	426	6	0.05
Cr	33	18	15	2	0.13	3629	2	0.13
Ni	31	18	13	3	0.08	3486	2	0.05
Cu	38	22	16	4	0.08	3625	4	0.08

3:2 привела к небольшим изменениям значений RMSEP только для широкополосной калибровки концентраций Si и Ni (на 0.02% и 0.01% соответственно). Это подтверждает устойчивость многопараметрических моделей PLS к изменениям выборок образцов. Сравнение значений RMSEP моделей PLS и PLS + RSV показывает, что применение корреляционного метода выбора спектральных переменных недостаточно эффективно в рассматриваемых случаях. Качество калибровочных моделей для Cr и Cu не изменилось, так как из 3630 спектральных переменных выбраны 3629 и 3625 соответственно. Для остальных четырех элементов качество калибровки улучшилось, но незначительно. Проиллюстрируем полученные результаты многопараметрической калибровки концентрации C методом PLS + RSV. На рис. 1 представлена зависимость RMSEP от количества удаленных из модели спектральных переменных, ранжированных по коэффициенту корреляции с концентрацией C в образцах. Минимум RMSEP достигается при включении в модель 757 спектральных переменных, которые позволяют с помощью 4 латентных переменных в методе PLS получить калибровочную зависимость, изображенную на рис. 2. Значение RMSEP составляет 0.04%, а остаточное отклонение RPD в проверочной выборке (ratio of performance to deviation — отношение среднеквадратичного отклонения параметра в выборке и среднеквадратичного отклонения от эталонных значений) — 2.7. Это лучшая модель из построенных для 6 рассматриваемых элементов методом PLS + RSV, но она только полуквалификационная ($2.5 < RPD < 3$) [27]. Обращает на себя внимание расположение выбранных спектральных переменных, приведенное на рис. 3 для эмиссионного спектра эталона 123. Видно, что только одна спектральная переменная (252.06 nm) лежит в области интенсивных эмиссионных линий, где можно ожидать наличие полезной информации для проведения калибровки. Остальные выбранные спектральные переменные находятся на краях измеряемых спектров, которые, как предполагалось, являются малоинформативными.

**Рис. 1.** Среднеквадратичное отклонение оценки концентрации C от эталонных значений в проверочной выборке образцов низколегированных сталей в зависимости от количества ранжированных по коэффициенту корреляции спектральных переменных, удаленных из модели частичных наименьших квадратов.

Вторым примененным нами методом выбора спектральных переменных для многопараметрической калибровки является SPA [22]. На первом этапе реализации SPA для каждой из имеющихся 3630 спектральных переменных строится упорядоченная последовательность из всех остальных переменных. В этих последовательностях вторая переменная будет выбрана по признаку максимальности проекции в подпространство, перпендикулярное первой. И так далее до включения всех измеренных спектральных переменных в последовательность. На втором этапе SPA по увеличивающимся наборам элементов каждой последовательности строятся модели PLS с выбором оптимального количества латентных переменных. В рассматриваемом случае ограничения количества латентных переменных величиной 10 количество таких моделей равно $3630^2 \cdot 10 \approx 1.3 \cdot 10^8$. На третьем этапе по минимуму величины RMSEP определяется

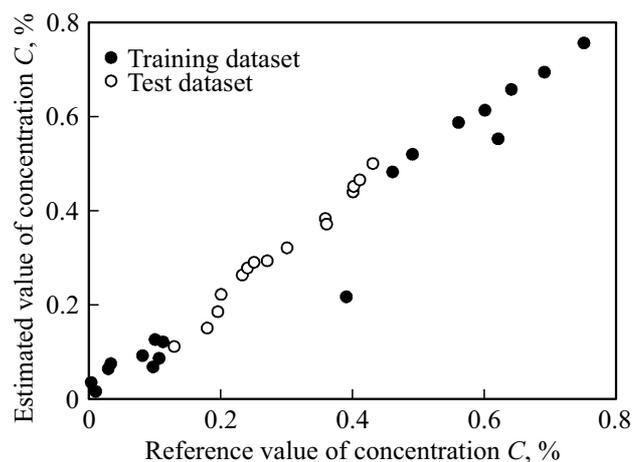


Рис. 2. Соотношение между оценками концентрации C и эталонными значениями при построении многопараметрической модели методом частичных наименьших квадратов по 757 спектральным переменным с максимальной корреляцией с калибруемым параметром.

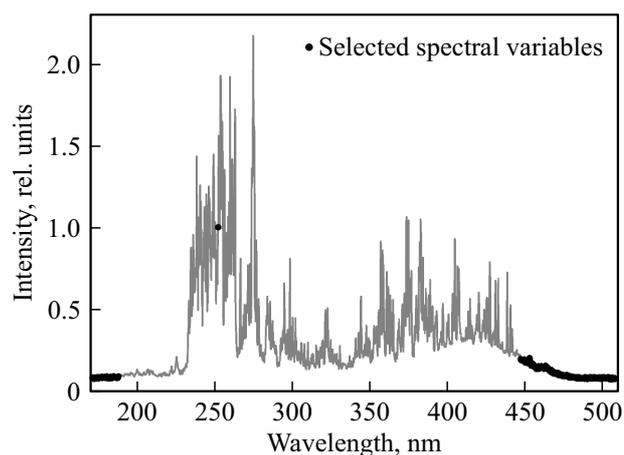


Рис. 3. Эмиссионный спектр эталона 123, на котором указаны спектральные переменные, используемые для калибровки концентрации C методом PLS + RSV.

лучшая многопараметрическая модель и соответственно искомый набор спектральных переменных, приводящий к минимальному отклонению калибровки. В табл. 2 приведены параметры лучших многопараметрических моделей для метода PLS + SPA.

Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что качество калибровочных моделей PLS+SPA улучшилось по сравнению с PLS+RSV для Mn, Si, Cr и Cu, но ухудшилось для C. Для Ni величина RMSEP не изменилась.

Третьим примененным нами методом выбора спектральных переменных является метод scmwPLS. Этот метод оперирует не отдельными спектральными переменными, а спектральными интервалами определенной ширины — окнами. Оригинальная модификация метода scmwPLS [23] содержит три этапа. Первый —

Таблица 2. Характеристики многопараметрических моделей PLS + SPA для калибровок концентрации шести химических элементов в низколегированных сталях по эмиссионным спектрам

Элемент	Количество выбранных спектральных переменных для метода PLS + SPA	Количество латентных переменных в модели PLS + SPA	RMSE в проверке, % для метода PLS + SPA
C	1229	2	0.05
Mn	278	3	0.08
Si	11	10	0.03
Cr	2628	2	0.12
Ni	2696	2	0.05
Cu	11	8	0.07

построение широкополосной многопараметрической модели PLS и определение оптимального количества n латентных переменных по минимуму величины RMSEP. На втором этапе фиксируется ширина спектральных окон, количество спектральных переменных в которых на единицу превышает n . Это условие минимизирует ширину окна при сохранении возможности выбора латентных переменных даже в одном окне. Далее первое окно сдвигается на одну спектральную переменную за шаг и на каждом шагу строится многопараметрическая модель методом PLS, характеризующаяся также величиной RMSEP. После достижения первым окном края измеренного спектрального диапазона оптимальное положение этого окна определяется по минимальной величине RMSEP и фиксируется. Процедура повторяется со вторым спектральным окном. При этом моделирование проводится по объединению спектральных переменных, принадлежащих фиксированному первому и движущемуся второму спектральным окнам. Каждое последующее окно добавляет в модель $n + 1$ спектральную переменную до учета в калибровке всех измеренных. Для корректной работы scmwPLS предварительно необходимо привести общее количество спектральных переменных к величине, кратной $n + 1$. Общее количество многопараметрических моделей scmwPLS в рассматриваемом случае для, например, четырех латентных переменных составляет $3630^2 / 10 \approx 1.3 \cdot 10^6$, что на два порядка величины меньше, чем для PLS + SPA. Третий этап заключается в выборе спектральных переменных, соответствующих объединению окон, построенная по которым модель scmwPLS характеризуется минимальной величиной RMSEP.

Рассмотрим подробно применение scmwPLS для калибровки концентрации Mn. Широкополосная PLS демонстрирует минимум RMSEP = 0.12% для четырех латентных переменных. Соответствующее отклонение оценки в обучении RMSEC = 0.14%. При этом для обучающей выборки RPDC = 4.7, а для проверочной —

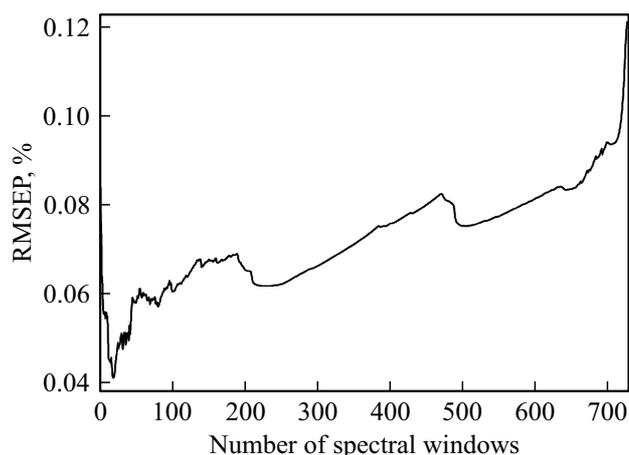


Рис. 4. Зависимость среднеквадратичного отклонения оценки концентрации Mn в проверочной выборке низколегированных сталей по эмиссионным спектрам с применением модели частичных наименьших квадратов с выбором спектральных переменных с помощью поиска комбинации движущихся окон.

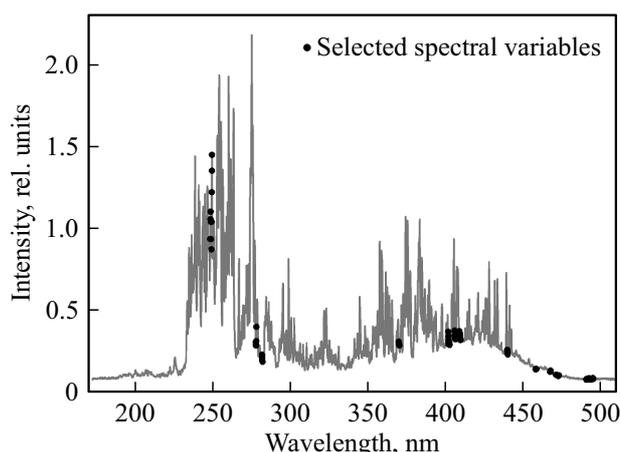


Рис. 5. Эмиссионный спектр эталона 123, на котором выделены спектральные переменные, используемые для калибровки концентрации Mn методом scmwPLS.

RPDP = 1.8, что показывает ухудшение этого показателя качества калибровки за счет сужения рассматриваемого диапазона концентрации Mn в проверочной выборке.

В методе scmwPLS для выбора спектральных переменных в эмиссионных спектрах при калибровке по четырем латентным переменным используются окна шириной пять переменных. Изначальное количество переменных 3630 кратно 5 и не нуждается в уменьшении. На рис. 4 представлена зависимость RMSEP от количества спектральных окон, учитываемых в модели PLS. Минимум среднеквадратичного отклонения оценки соответствует 19 окнам или 95 переменным. Положение выбранных спектральных переменных на эмиссионном спектре эталона 123 показано на рис. 5. Видно, что в отличие от калибровки C большинство выбранных спектральных переменных находится в области интенсивных

Таблица 3. Характеристики многопараметрических моделей scmwPLS для калибровок концентрации шести химических элементов в низколегированных сталях по эмиссионным спектрам

Элемент	Количество выбранных спектральных переменных в scmwPLS	RMSEC, %	RPDC	RMSEP, %	RPDP
C	208	0.03	10.7	0.004	23.4
Mn	95	0.15	4.4	0.04	5.2
Si	208	0.11	2.5	0.003	20.7
Cr	153	0.13	2.9	0.04	3.1
Ni	240	0.10	2.5	0.01	4.8
Cu	325	0.05	3.9	0.04	1.4

эмиссионных линий. Такая же зависимость наблюдается и для остальных калибруемых химических элементов, за исключением C, для которого метод scmwPLS, так же как и два примененных ранее метода, выбирает спектральные переменные за пределами области наблюдаемых интенсивных эмиссионных линий.

Калибровка концентрации Mn методом scmwPLS характеризуется следующими показателями качества: RMSEC = 0.15%, RMSEP = 0.04%, RPDC = 4.4 и RPDP = 5.2. Таким образом, разработанная многопараметрическая модель является количественной для обеих выборок.

В табл. 3 приведены характеристики моделей scmwPLS для всех шести калибруемых химических элементов.

Заключение

Можно сделать вывод, что применение методов выбора спектральных переменных позволило улучшить качество многопараметрических моделей калибровки концентраций основных технологических примесей и легирующих добавок в низколегированных сталях по данным, полученным с помощью LIBS. Лишь для Cu в диапазоне концентраций 0.06–0.26% калибровка, созданная с помощью метода частичных наименьших квадратов с выбором спектральных переменных поиском комбинации движущихся окон шириной, которая превышает количество латентных переменных на единицу, является качественной. Аналогичные калибровочные модели для C в диапазоне концентраций от 0.13 до 0.43%, Mn (0.47–1.15%), Si (0.15–0.33%), Cr (0.09–0.43%) и Ni (0.05–0.25%) являются количественными.

Финансирование работы

Исследование выполнено при частичной поддержке Государственной программы научных исследований Рес-

публики Беларусь „Фотоника и электроника для инноваций“ в рамках выполнения задания 1.5.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Quackatz, A. Griesche, T. Kannengiesser. *Forces in Mechanics*, **6**, 100063 (2022). DOI: 10.1016/j.finmec.2021.100063
- [2] W. Huang, L. Guo, W. Kou, D. Zhang, Z. Hu, F. Chen, Y. Chu, W. Cheng. *Microchemical J.*, **176**, 107190 (2022). DOI: 10.1016/j.microc.2022.107190
- [3] M. Cui, H. Guo, Y. Chi, L. Tan, C. Yao, D. Zhang, Y. Deguchi. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **191**, 106398 (2022). DOI: 10.1016/j.sab.2022.106398
- [4] Y. Wei, R.S. Varanasi, T. Schwarz, L. Gomell, H. Zhao, D.J. Larson, B. Sun, G. Liu, H. Chen, D. Raabe, B. Gault. *Patterns*, **2** (2), 1 (2021). DOI: 10.1016/j.patter.2020.100192
- [5] S. Grünberger, S. Eschböck-Fuchs, J. Hofstadler, A. Pissenberger, H. Duchaczek, S. Trautner, J.D. Pedarnig. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **169**, 1 (2020). DOI: 10.1016/j.sab.2020.105884
- [6] M.W. Vaughan, P. Samimi, S.L. Gibbons, R.A. Abrahams, R.C. Harris, R.E. Barber, I. Karaman. *Scripta Materialia*, **184**, 63 (2020). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.03.011
- [7] Ch.J. Rao, S. Ningshen, J. Philip. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **172**, 1 (2020). DOI: 10.1016/j.sab.2020.105973
- [8] D. Syvilay, J. Guezenoc, B. Bousquet. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **161**, 1 (2019). DOI: 10.1016/j.sab.2019.105696
- [9] H. Kim, S.-H. Na, S.-H. Han, S. Jung, Y. Lee. *Optics and Laser Technology*, **112**, 117 (2019). DOI: 10.1016/j.optlastec.2018.11.002
- [10] M. Cui, Y. Deguchi, Ch. Yao, Zh. Wang, S. Tanaka, D. Zhang. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **167**, 1 (2020). DOI: 10.1016/j.sab.2020.105839
- [11] W. Lee, J. Wu, Y. Lee, J. Sneddon. *Applied Spectroscopy Reviews*, **39** (1), 27 (2004). DOI: 10.1081/ASR-120028868
- [12] N. Reinhard. *Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals and applications* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2012).
- [13] M. Markiewicz-Keszycka, X. Cama, M.P. Casado, Y. Dixit. *Trends in Food Science & Technology*, **65**, 80 (2017). DOI: 10.1016/j.tifs.2017.05.005
- [14] N. Reinhard, B. Holger, B. Adriane, M. Kraushaar, I. Monch, P. Laszlo, S. Volker. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **56** (6), 637 (2001). DOI: 10.1016/s0584-8547(01)00214-2
- [15] J.L. Gottfried, F.C. De Lucia Jr. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Capabilities and Applications. Report ARL-TR-5238* (Aberdeen Proving Ground, MD, USA: Army Research Laboratory, 2010). DOI: 10.21236/ada528756
- [16] V. Motto-Ros, D. Syvilay, L. Bassel, E. Negre, F. Trichard, F. Pelascini, J. El Haddad, A. Harhira, S. Moncayo, J. Picard, D. Devismes, B. Bousquet. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **140**, 54 (2018). DOI: 10.1016/j.sab.2017.12.004
- [17] Z. Wang, M. Sher Afgan, W. Gu, Y. Song, Y. Wang, Z. Hou, W. Song, Z. Li. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **143**, 116385 (2021). DOI: 10.1016/j.trac.2021.116385
- [18] Стандарт Американского общества специалистов по испытаниям материалов ASTM E 1655-05 „Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis“ (СТ РК АСТМ Е 1655-2011 „Стандартные методы по инфракрасному многомерному количественному анализу“)
- [19] М.В. Бельков, Д.А. Борисевич, К.Ю. Кацалап, М.А. Ходасевич. *ЖПС*, **88**, 737 (2021).
- [20] R.W. Kennard, L.A. Stone. *Technometrics*, **11**, 137 (1969). DOI: 10.1080/00401706.1969.10490666
- [21] Z. Xiaobo, Z. Jiewen, M.J.W. Povey, M. Holmes, M. Hanpin. *Analytica Chimica Acta*, **667**, 14 (2010). DOI: 10.1016/j.aca.2010.03.048
- [22] S.F.C. Soares, A.A. Gomes, M.C.U. Araujo, A.R.G. Filho, R.K.H. Galvão. *Trends in Analytical Chemistry*, **42**, 84 (2013). DOI: 10.1016/j.trac.2012.09.006
- [23] М.А. Ходасевич, В.А. Асеев. *Опт. спектр.*, **124** (5), 713 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.05.45958.22-18
- [24] Y.P. Du, Y.Z. Liang, J.H. Jiang, R.J. Berry, Y. Ozaki. *Analytica Chimica Acta*, **501**, 183 (2004). DOI: 10.1016/j.aca.2003.09.041
- [25] P. Geladi, B. Kowalski. *Analytica Chimica Acta*, **186**, 1 (1986). DOI: 10.1016/0003-2670(86)80028-9
- [26] Y. Li, C.M. Altaner. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **213**, 111 (2019). DOI: 10.1016/j.saa.2019.01.060
- [27] R. Zornoza, C. Guerrero, J. Mataix-Solera, K.M. Scow, V. Arcenegui, J. Mataix-Beneyto. *Soil Biology & Biochemistry*, **40**, 1923 (2008). DOI: 10.1016/j.soilbio.2008.04.003