



005048699

На правах рукописи

КОЛЕСНИКОВА СВЕТЛАНА СЕРГЕЕВНА

**ХЕМОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ НЕКОТОРЫХ ОБЪЕКТОВ,
СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Саратов – 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Муштакова Светлана Петровна

Официальные оппоненты: **Штыков Сергей Николаевич**,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Саратовский
государственный университет имени
Н.Г. Чернышевского», профессор
кафедры аналитической химии
и химической экологии

Панкин Кирилл Евгеньевич,
кандидат химических наук,
ФГБОУ ВПО «Саратовский
государственный аграрный университет
имени Н.И. Вавилова», доцент кафедры
техносферной безопасности
и транспортно-технологических машин

Ведущая организация: **Институт геохимии и аналитической химии
имени В.И. Вернадского РАН, г. Москва**

Защита состоится 15 ноября 2012 года в 14⁰⁰ часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.243.07 на базе ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корпус 1, Институт химии СГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени В.А. Артисевич Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского.

Автореферат разослан «10» октября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Т.Ю. Русанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В аналитической химии существует множество различных методов и методик анализа объектов, содержащих металлы. Тем не менее, постоянно ведется разработка новых. Причинами этому могут быть огромное разнообразие металлсодержащих объектов, отсутствие современного аналитического оборудования, длительность и трудоемкость методов или использование дорогостоящих реактивов. В последнем случае часто возникают ситуации, когда нет предварительной информации об объекте или нет возможности подбора стандартных образцов для него.

Как правило, задача анализа любого объекта сводится к установлению качественного (определение числа значимых компонентов и их идентификация) и количественного (содержание значимых компонентов) состава по имеющимся сигналам.

Среди наиболее распространенных, простых по аппаратурному исполнению и экономичных методов аналитической химии можно выделить молекулярную спектроскопию. К преимуществам этого метода относятся универсальность подходов (разный вид спектральных сигналов – ЯМР, ИК, УФ и т.д.) и неразрушающий характер измерений (что важно, например, при клинической практике). Кроме того, полученные спектральные сигналы можно обрабатывать различными математическими методами.

В последние десятилетия произошел резкий скачок в развитии компьютерной техники. Стали активно разрабатываться методы обработки данных, основанные на различных математических аппаратах. Группа этих методов получила название «хеометрика».

Среди основных направлений хеометрики выделяют автомодельное разделение кривых, метод главных компонент, метод проекции на латентные структуры. Цель этих методов состоит в получении данных о сигнале каждого индивидуального компонента в отсутствие априорной информации об объекте или при наличии минимального количества данных за исключением сигнала самой системы.

Применение методов хеометрики для анализа смесей, сигналы компонентов в которых сильно перекрываются, позволяет провести их качественный и количественный анализ без использования сложной пробоподготовки, включающей обычно методы разделения и концентрирования.

К настоящему моменту разработано значительное число алгоритмов, основанных на различных методах хеометрики, однако они не учитывают те или иные факторы, которые могут оказать влияние на результаты анализа, или работают в ограниченной области. Таким образом, учитывая вышесказанное, перспективным является сочетание спектроскопии и хеометрических методов и апробация их на реальных объектах.

Диссертационная работа является составной частью систематических госбюджетных исследований, проводимых на кафедре общей и неорганической химии Саратовского госуниверситета по теме “Физико-химические исследо-

вания молекулярных, супрамолекулярных систем и создание новых материалов с заданными свойствами” (№ государственной регистрации 0120.0603509).

Цель работы. Качественный и количественный спектроскопический анализ неорганических смесей сложного состава с использованием направленно выбранных хемометрических методов.

Для достижения поставленной цели решали **следующие задачи:**

- декомпозиция спектров поглощения модельных смесей, содержащих ионы различных металлов, с использованием метода независимых компонент;
- подбор оптимальных условий и определение факторов, влияющих на относительную погрешность качественного и количественного анализа;
- сравнительный анализ результатов декомпозиции спектров поглощения исследуемых смесей, содержащих ионы металлов, различными методами хемометрики;
- построение моделей для исследуемых смесей методами проекции на латентные структуры (PLS) и регрессии на главные компоненты (PCR), выбранными в качестве альтернативных методов;
- идентификация и количественное определение ионов металлов в многокомпонентных смесях на основе методов автомодельного разрешения спектральных кривых;
- разработка методик анализа различных металлсодержащих объектов с использованием спектроскопии в сочетании с различными методами хемометрики.

Научная новизна. Показана возможность использования спектроскопического метода анализа в сочетании с методом независимых компонент для быстрого и надежного совместного качественного и количественного определения различных ионов металлов:

- 1) по собственному поглощению компонентов смесей (на примере платиновых металлов);
- 2) по поглощению образующихся комплексов одного состава (на примере комплексов ионов металлов с ЭДТА);
- 3) по поглощению образующихся комплексов разного состава (на примере комплексов ионов металлов с ПАР).

Изучены различные факторы (число компонентов, степень перекрытия сигналов и т.д.), которые могут оказывать влияние на результаты декомпозиции спектров поглощения смесей, содержащих ионы металлов; установлены условия (рН, интервал подчинимости закону Бугера-Ламберта-Бера и т.д.), при которых относительная погрешность качественного и количественного анализа, вызванная этими факторами, не превышает 10 %.

Предложены методики совместного определения металлов в различных объектах (латуни, платиновые концентраты и поливитаминные комплексы) спектроскопическим методом в сочетании с методом независимых компонент, реализованным в виде алгоритма MILCA (mutual information based least dependent component analysis), которые позволяют быстро и надежно определять до 5-6 металлов в объекте с относительной погрешностью до 10-15%.

Алгоритм MILCA использован для спектроскопического изучения процессов комплексообразования в растворе на примере 4-(2-пиридилазо)-резорцинола. Установлены типы образующихся комплексов, интервалы pH, при которых они существуют и т.д. Рассчитаны условные константы устойчивости.

Практическая значимость. Разработаны надежные и селективные методики совместного спектрофотометрического определения различных металлов с использованием алгоритмов метода независимых компонент и метода проекций на латентные структуры в многокомпонентных смесях, апробированные в анализе реальных объектов сложного состава (металлы, сплавы, руды, витаминно-минеральные комплексы).

Результаты исследования используются в учебном процессе при чтении курсов лекций «Молекулярная спектроскопия» для бакалавров и «Спектроскопические методы в химической экспертизе» для специалистов по направлению подготовки 020100 «Химия» в Институте химии Саратовского государственного университета. Материалы диссертационной работы представляют интерес для специалистов, работающих в области аналитической химии и математических методов обработки данных.

На защиту выносятся:

- результаты качественного и количественного анализа модельных смесей, содержащих ионы различных металлов, с использованием метода независимых компонент;
- результаты сравнения алгоритма MILCA с другими методами автоматического разделения кривых;
- результаты оценки влияния различных факторов на декомпозицию спектров
- результаты анализа исследуемых многокомпонентных смесей методами проекции на латентные структуры (PLS) и регрессии на главные компоненты (PCR), выбранными в качестве альтернативных методов;
- методики анализа различных металлсодержащих объектов с использованием спектроскопии в сочетании с различными методами хемометрики.

Личный вклад соискателя заключается в постановке цели и задач исследования, выборе объектов, подходов к анализу и количественному описанию экспериментальных данных, непосредственном проведении эксперимента и математической обработке данных, обобщении полученных результатов, формулировании научных положений и выводов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ: 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 3 – в сборниках статей, 5 тезисов докладов, из них 2 – на Международных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на Всероссийской школе-конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Химия биологически активных веществ» (Саратов, 2012), Пятой и Шестой Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев» (Санкт-Петербург, 2011, 2012), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), VIII Международной конференции «Спек-

троскопия координационных соединений» (Туапсе, 2011), VII Международном симпозиуме по хемометрике (Санкт-Петербург, 2010), VII и VIII Всероссийской интерактивной конференции молодых ученых (Саратов, 2010, 2011), научной конференции молодых ученых «Presenting Academic Achievements to the World» (Саратов, 2010).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Библиография включает 167 источников. Диссертационная работа изложена на 167 страницах машинописного текста, содержит 41 рисунок и 43 таблицы в тексте, 6 рисунков и 6 таблиц в приложении.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна, практическая значимость работы и основные результаты, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор литературы, в котором кратко рассмотрены роль хемометрики в современной науке, классификация и основные характеристики существующих методов. Также изучены статьи по методам определения металлов за последние 10 лет, где используются методы хемометрики. Наиболее распространенным методом является метод главных компонент (МГК), в то время как алгоритмы анализа независимых компонент (ICA) практически не используются. ICA производит разделение (декомпозицию) сигналов смесей на статистически независимые компоненты в предположении линейной суперпозиции, статистической независимости и стационарности сигналов индивидуальных компонентов различной природы. В связи с малой распространенностью и высокой эффективностью ICA-алгоритмов, оценка возможности их использования для анализа систем, содержащих различные группы металлов, и их сравнение с известными методами автомодельного разделения кривых, является актуальной и практически важной задачей. Предложено рассмотреть три случая использования методов хемометрики для декомпозиции спектров поглощения смесей:

1. собственное поглощение определяемых компонентов (ионы металлов);
2. поглощение образующихся в растворе комплексов металлов одного состава;
3. поглощение образующихся в растворе комплексов металлов, если они образуют с реагентом комплексы разного состава.

Во **второй главе** содержатся сведения об используемых веществах, методах исследования и обработки экспериментальных результатов.

В качестве метода исследования была выбрана молекулярная спектроскопия. Программы, реализующие алгоритм MILCA свободно доступны в виде независимых исполняемых модулей для платформ Windows и Linux и с MATLAB интерфейсами. Необходимые пакеты с примерами использования и исходными текстами программ доступны на веб-сайте

<http://www.klab.caltech.edu/~kraskov/MILCA/>. Другие используемые методы автоматического разделения кривых включают ALS (Alternating Least Squares), SIMPLISMA (Simple-to-use Interactive Self-modeling Mixture Analysis), JADE (Joint Approximate Diagonalization of Eigenmatrices), RADICAL (Robust Accurate Direct ICA algorithm), FastICA (Fast Independent Component Analysis). Метод проекции на латентные структуры, примененный для сравнительной декомпозиции спектров, был выполнен с использованием программного комплекса Unscrambler X 10.0.1 (Camo Software AS, Осло, Норвегия). Оценку идентичности теоретических и экспериментальных спектров проводили на основе коэффициента корреляции R, реализованного в виде алгоритма в программе MATLAB. Соединение считается идентифицированным с вероятностью 99%, если значение коэффициента корреляции больше или равно 0.95. Для расчета сходства экспериментальной и расчетной матриц концентраций применяли Amari индекс (P). Считается, что численное значение $P < 0.05$ свидетельствует об успешности декомпозиции сигналов, а значение $P > 0.2$ характеризует неприемлемое качество декомпозиции.

Все экспериментальные результаты, полученные в работе, обработаны методами математической статистики для малого числа наблюдений ($n=3$, $p=0.95$).

В третьей главе рассматривается третий, наиболее сложный вариант использования методов хемометрики для декомпозиции спектров поглощения смесей, когда ионы металлов образуют с реагентом комплексы разного состава. Проведено спектрофотометрическое изучение реакций комплексообразования Fe, Cu, Co, Zn, Ni с ПАР с использованием алгоритмов хемометрики и на основании полученных данных выбраны оптимальные условия для спектрохемометрического анализа смесей. Выполнена оценка возможности использования алгоритма MILCA и метода PLS для спектроскопического анализа объектов, содержащих переходные металлы; изучено влияние различных факторов на результаты анализа. Помимо этого приведены результаты анализа ГСО латуни, выбранных в качестве реальных объектов.

4-(2-Пиридилазо)-резорцинол (ПАР) образует с ионами металлов комплексы с высокими молярными коэффициентами поглощения. Однако полосы поглощения компонентов исследуемых систем при этих условиях перекрываются практически во всем диапазоне длин волн. Ранее для повышения селективности условия подбирались таким образом, чтобы поглощали один-два компонента смеси, поэтому в большинстве случаев существующие методики достаточно сложны. Использование методов хемометрики позволяет решить задачу качественного и количественного анализа многокомпонентных смесей в условиях сильного перекрывания сигналов индивидуальных компонентов. Необходимо подобрать условия, при которых образуются наиболее устойчивые комплексы ПАР с как можно большим числом металлов и с наибольшим молярным коэффициентом поглощения.

Предварительно спектрофотометрически с использованием алгоритма MILCA были изучены формы ПАР и интервал pH их существования в растворе

(рис.1). Установлено, что ПАР в рассмотренном интервале рН имеет 4 формы: 1) H_3R^+ при рН<2 ($\lambda_{\text{макс}}=395\text{нм}$), 2) H_2R при рН 2.1-4.2 ($\lambda_{\text{макс}}=385\text{нм}$), 3) HR при рН 4.2-7.0 ($\lambda_{\text{макс}}=413\text{нм}$) и 4) R^{2-} при рН 10.5-13.2 ($\lambda_{\text{макс}}=490\text{нм}$).

С целью уточнения имеющихся данных по составу и стабильности образующихся комплексов и для выбора рабочего значения рН было проведено исследование процессов комплексообразования ПАР с растворами солей металлов при различных рН, соотношениях компонентов и во времени при соотношении компонентов 1:2 или 1:3.

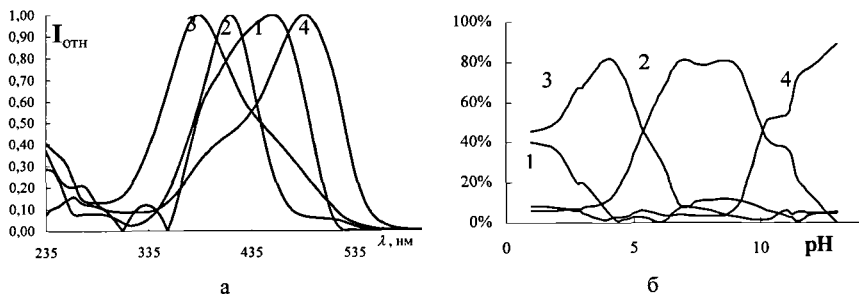


Рис. 1 Результаты декомпозиции спектров поглощения ПАР в растворе в зависимости от рН среды

а – смоделированные спектры поглощения различных форм ПАР:

1 – рН 2.5, 2 – рН 6.2, 3 – рН<5.0, 4 – рН 10.5÷13;

б – концентрационные контуры для различных форм ПАР в зависимости от рН среды соответственно (по оси ординат отложено содержание форм ПАР в %).

На основании результатов декомпозиции спектральных кривых для исследуемых ионов металлов сделаны предположения о существовании тех или иных комплексов изучаемых ионов с ПАР. Также были построены концентрационные контуры существования всех комплексов (рис.2), которые показывают интервалы рН, в которых существует комплекс, и рассчитаны условные константы устойчивости образующихся комплексов переходных металлов с ПАР.

Оптимальным считаем значение рН 6.2, когда преобладает одна форма ПАР и происходит процесс комплексообразования со всеми ионами исследуемых металлов, а спектры поглощения комплексов достаточно стабильны.

Для оценки возможности использования алгоритма MILCA при анализе объектов, содержащих переходные металлы, проведена декомпозиция спектров поглощения двух- и трехкомпонентных модельных смесей комплексов переходных металлов с ПАР. Смоделированные и экспериментальные спектры поглощения индивидуальных комплексов вышеперечисленных ионов металлов с ПАР идентичны, что подтверждается коэффициентом корреляции, величина которого в большинстве случаев больше 0.95, т.е. комплексы идентифицированы с вероятностью 99%; погрешность определения максимумов полос поглощения в большинстве случаев составляет 1 нм. В случае рассмотренных смесей относительная погрешность количественного анализа составляет не более 15%.

Таблица 1

Результаты качественного и количественного анализа различными методами двух- и трехкомпонентных смесей на основании коэффициентов корреляции и индексов Атагі

N смеси	Состав	Коэффициент корреляции				Индекс Атагі			
		MILCA	SIMPLISMA	JADE	RADICAL	MILCA	SIMPLISMA	JADE	RADICAL
1	Co	1.0	0.93	0.83	0.86	0.12	0.14	0.25	0.22
	Cu	1.0	0.97	0.98	0.99				
2	Fe	0.99	0.70	0.98	0.95	0.068	0.21	0.12	0.21
	Cu	0.99	0.98	0.95	0.92				
3	Co	0.97	1.00	0.79	0.82	0.013	0.023	0.26	0.14
	Zn	0.74	0.44	0.85	0.89				
4	Zn	0.99	0.56	0.44	0.55	0.082	0.48	-	-
	Cu	0.96	0.99	0.86	0.89				
5	Co	0.99	0.99	0.98	0.61	0.013	0.014	0.023	0.040
	Fe	0.98	0.99	0.97	0.93				
6	Zn	0.99	0.85	0.87	0.82	0.031	0.14	0.23	0.24
	Co	1.0	0.99	0.99	0.99				
7	Cu	0.98	0.98	0.97	0.97	0.048	0.092	0.15	0.28
	Fe	0.99	1.00	0.85	0.55				
7	Co	0.98	0.95	0.88	0.76	0.048	0.092	0.15	0.28
	Cu	0.96	0.96	0.83	0.93				
	Zn	0.91	0.87	0.69	0.61				

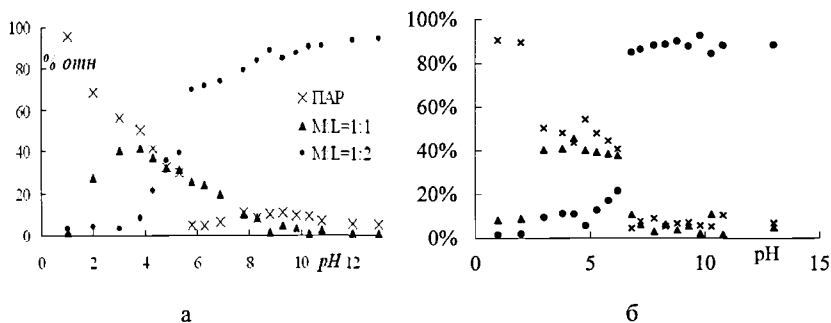


Рис. 2. Концентрационные контуры комплексов ионов металлов с ПАР и реагента в зависимости от pH среды: а) Cu (II); б) Ni (II)

Помимо спектров поглощения индивидуальных веществ, результатом разложения являются относительные концентрации всех поглощающих веществ в растворе. Для нахождения абсолютных значений концентраций веществ в смеси необходимо знать суммарную концентрацию поглощающих веществ, либо использовать стандарты (будет достаточно одного соединения), что после качественного анализа смесей не представляет большой трудности, либо достаточно знать содержание только одного из компонентов, не обязательно определяемого, которое можно установить любым другим методом.

Результаты декомпозиции спектров поглощения сопоставлены с данными, полученными нами с использованием других алгоритмов, основанных на методе ICA (табл.1). Очевидно, что наилучшее разделение спектров поглощения достигнуто при использовании алгоритма MILCA. Индекс Amari для алгоритма MILCA во всех исследованных смесях не превышает 0.1, в то время, как у других алгоритмов индекс Amari больше 0.2.

Был проведен анализ четырех- и пятикомпонентных модельных смесей с помощью выбранного алгоритма MILCA. Результаты анализа пятикомпонентных смесей представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Количественный анализ пятикомпонентных смесей Zn(II)-Co(II)-Cu(II)-Ni(II)-Fe(III) алгоритмом MILCA (n=3, p=0.95)

Номер смеси	Fe(III)		Co(II)		Cu(II)		Zn(II)		Ni(II)	
	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено
1	1.0	0.90±0.22	2.5	2.4±0.1	0.50	0.50±0.07	0.50	0.60±0.12	0.50	0.60±0.11
2	0.50	0.50±0.12	1.8	1.9±0.1	0.90	1.0±0.1	1.4	1.2±0.2	0.50	0.40±0.12
3	0.50	0.50±0.06	0.50	0.45±0.13	2.3	2.5±0.4	0.50	0.55±0.25	1.4	1.0±0.5
4	1.0	0.90±0.15	1.0	1.1±0.1	1.0	1.0±0.1	1.0	1.2±0.2	1.0	0.80±0.22
5	0.50	0.50±0.08	1.0	1.2±0.2	0.50	0.50±0.06	0.50	0.40±0.13	2.5	2.4±0.2
6	2.3	2.0±0.4	0.50	0.42±0.13	0.90	1.0±0.1	0.50	0.58±0.11	0.90	1.0±0.1
7	1.0	1.1±0.2	0.50	0.40±0.14	0.50	0.50±0.04	2.5	2.7±0.3	0.50	0.30±0.22

В качестве еще одного хемометрического метода сравнения был выбран метод PLS, который достаточно широко используется при анализе различных органических и неорганических объектов. Полученные данные сопоставлены с

результатами алгоритмов метода ICA. На базе обучающего набора спектров поглощения смесей с разным числом комплексов ионов переходных металлов (от двух до пяти) и концентрациями в интервале длин волн от 220 до 600 нм строили модели (табл.3) для всех рассмотренных ионов металлов, кроме Ni (наилучший коэффициент корреляции 0.80).

Очевидно, что метод независимых компонент дает несколько более хорошие результаты (табл.4), кроме того, он позволяет анализировать смеси, содержащие ионы Ni(II).

Таблица 3.

PLS и PCR модели комплексов металлов с ПАР в пятикомпонентных смесях (220-600 нм).

Металл		Диапазон концентраций, мг/л	Число PLS факторов	Калибровка		Кросс-валидация	
				RMSE*	R ²	RMSE*	R ²
Ni, мг/л	PLS	0 – 18.7	4	3.12	0.80	4.19	0.55
	PCR		6	2.17	0.16	2.17	0.08
Fe, мг/л	PLS	0 - 25	5	0.72	0.97	0.96	0.94
	PCR		7	0.85	0.95	1.1	0.93
Cu, мг/л	PLS	0 - 27	5	1.54	0.88	1.8	0.87
	PCR		6	1.60	0.81	1.9	0.74
Co, мг/л	PLS	0 - 15	7	1.18	0.91	1.4	0.89
	PCR		7	1.56	0.63	1.9	0.49
Zn, мг/л	PLS	0 - 21.8	7	0.79	0.90	0.87	0.81
	PCR		4	1.51	0.49	2.53	0.46

*RMSE = среднеквадратичное отклонение

Таблица 4.

Сопоставление результатов (диапазон относительной погрешности и средняя погрешность) для ICA и PLS.

Металл	Диапазон относительной погрешности (средняя погрешность), %.	
	PLS	ICA (алгоритм MILCA)
Fe	0 – 13 (8.6)	0-8.9 (5.0)
Co	0 – 15 (7.2)	0-10 (4.4)
Cu	2 – 13 (7.3)	2-15 (7.0)
Zn	2 – 16 (8.8)	1-18 (8.0)
Ni	- ^a	2-8.8 (5.3)

^aнет адекватной PLS модели

При разработке любой методики интерес представляет изучение факторов, которые могут оказать влияние на полученные результаты.

Одним из основных условий использования методов хемометрики является количество спектров смесей с отличающимися концентрациями: оно должно быть не меньше предполагаемого числа компонентов в смесях. Помимо этого оптимальными условиями при использовании спектрофотометра Shimadzu UV1800 являются скорость сканирования medium и шаг сканирования 1 нм. Определенные требования предъявляются и к качеству спектрофотометров.

Однако есть ряд факторов, которые зависят от свойств исследуемой смеси. Одним из таких факторов является соотношение компонентов в смеси. На примере двухкомпонентных смесей Fe (III) – Cu (II) было установлено, что совместное количественное определение этих ионов в двухкомпонентных смесях возможно в интервале концентраций $(2-20) \cdot 10^{-6}$ моль/л с относительной погрешностью до 10%.

Сильное перекрывание сигналов определяемых компонентов осложняет совместное спектрофотометрическое определение нескольких компонентов в смеси. Установлено, что с увеличением степени перекрывания спектров поглощения индивидуальных компонентов до 95% коэффициент корреляции смоделированных и экспериментальных спектров поглощения компонентов практически не изменяется и составляет более 0.95, а индекс Amari увеличивается, но не превышает 0.12 (табл. 5).

Таблица 5.

Влияние степени перекрывания спектров на результаты декомпозиции сигналов смесей (алгоритм MILCA)

№ смеси	Состав	Степень перекрывания экспериментальных спектров поглощения компонентов	Коэффициент корреляции выделенных и экспериментальных спектров	Индекс Amari
1	Co	0.95	1.0	0.12
	Cu		1.0	
2	Fe	0.95	0.99	0.068
	Cu		0.99	
3	Co	0.66	0.97	0.013
	Zn		0.84	
4	Zn	0.61	0.99	0.082
	Cu		0.96	

Для проведения фотометрического анализа реагент всегда берут в значительном избытке. Однако преобладание одного компонента при многокомпонентном анализе, как правило, увеличивает погрешность. При использовании алгоритмов хемометрики наилучшие результаты получаются при небольшом избытке ПАР (3:1). При недостатке ПАР погрешность закономерно возрастает в связи с различными константами устойчивости образующихся комплексов, при значительном его избытке также наблюдается возрастание погрешности количественного определения.

Таблица 6.

Влияние числа компонентов в смесях на результаты количественного анализа (алгоритм MILCA)

Число компонентов	Индекс Amari
2	0.071
3	0.085
4	0.11
5	0.13

Существует множество удачных хемометрических алгоритмов, позволяющих оценивать лишь 2-3 компонента. В реальных объектах количество компонентов обычно больше. Установлено, что с увеличением количества компонентов до 5 в смесях индекс A_{max} увеличивается, однако не превышает 0.15. Таким образом, в ходе декомпозиции при спектрофотометрическом в сочетании с алгоритмом MILCA определении металлов одновременно можно моделировать до семи спектров: спектр ПАР, спектры индивидуальных комплексов металлов с ПАР и спектр, представляющий собой совокупность других сигналов смесей (табл.6).

Одним из важных этапов разработки методики является ее апробация на реальных объектах (различные объекты окружающей среды, продукты питания, металлы и сплавы).

В качестве сплавов, содержащих переходные металлы, были выбраны стандартные образцы латуни ЛАН 59-3-2, ЛС 74-3, Л 96 (1) и Л 96 (2), где преобладающими являются Cu и Zn. На рис. 3а представлены спектры смесей комплексов ПАР с ионами металлов, входящих в состав сплавов.

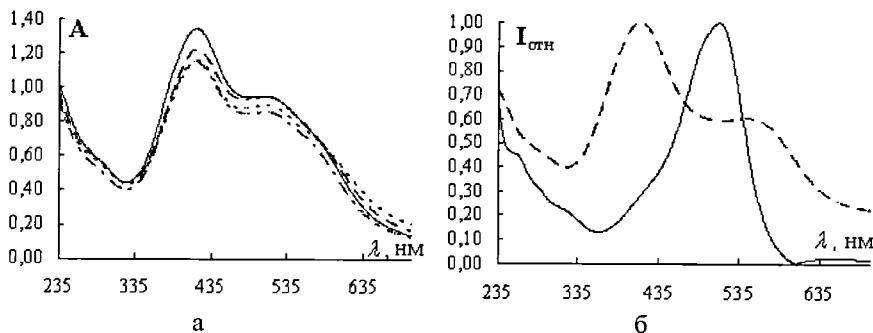


Рис. 3. Качественный анализ сплавов:

а) Спектры поглощения растворов образцов: _____ - ЛАН 59-3-2; _____ ЛС 74-3; - Л 96 (1); - · - · - · - Л 96 (2);

б) Смоделированные спектры поглощения комплексов определяемых металлов: 1) Cu; 2) Zn(II)

При декомпозиции алгоритмом MILCA спектров поглощения растворов образцов латуни, использовали спектры, зарегистрированные при использовании метода как прямой, так и дифференциальной спектрофотометрии, в связи с большой разницей в концентрациях меди и цинка в некоторых образцах (рис. 3б). Коэффициенты корреляции смоделированных спектральных кривых и экспериментальных более 0.95. Индекс A_{max} в этом случае составил 0.06 (табл. 7).

Метод PLS использован для анализа тех же образцов латуни. Для смесей с близкими концентрациями компонентов результаты метода PLS согласуются с данными алгоритма MILCA. Однако для объектов с сильно различающимся соотношением компонентов, как в Л96, погрешность в обоих методах резко возрастает. При использовании дифференциальной спектрофотометрии в случае с PLS погрешность уменьшается незначительно. Таким образом, алгоритм

MILCA позволяет использовать дифференциальную спектрофотометрию для проведения анализа, в то время, как метод PLS требует построения отдельной модели и исследования реальных объектов уже с учетом ее параметров.

Таблица 7

Результаты количественного анализа латуни алгоритмом MILCA (масс. %, n=3, p=0.95)

Наименование образца	Cu		Zn	
	Содержание по паспорту	Найдено	Содержание по паспорту	Найдено
ЛАН 59-3-2	60	70±10	32	22±10
ЛС 74-3	74	74±2	22	22±2.0
Л 96(1)	96	96±1	4.1	3.8±1.0
Л 96(2)	95	95±1	4.5	3.9±1.0

Данная методика является хорошей альтернативой дорогостоящим и трудоемким методам контроля качества сплавов в различных лабораториях. НГОС составляет 10^{-7} моль/л, и определяются одновременно 5 компонентов. При этом анализ идет достаточно быстро, не требует дорогостоящих реактивов, оборудования и высококвалифицированного персонала.

В четвертой главе рассматривается еще один вариант использования методов хемометрики - для декомпозиции спектров поглощения смесей по собственному поглощению индивидуальных компонентов. К этой группе можно отнести металлы платиновой группы.

Платиновые металлы используются в различных областях науки и техники, при этом достаточно надежных методик их определения немного и, как правило, они созданы под конкретные объекты. Одной из особенностей МПГ является высокая интенсивность их полос поглощения в УФ области.

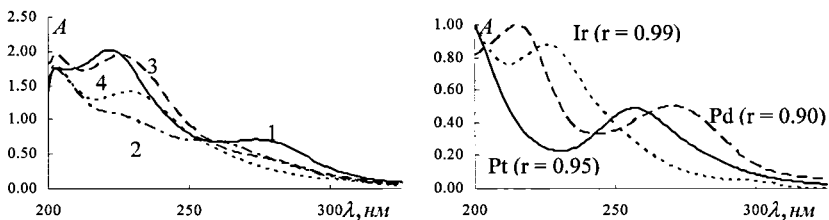


Рис. 4. Результаты качественного анализа трехкомпонентных смесей Pt (II)-Pd (II)-Ir (IV): а - Экспериментальные спектры поглощения смеси солей:

$C_{Pt}, \cdot 10^{-5}M$: 1 - 0.5; 2 - 1.0; 3 - 0.2; 4 - 0.33;

$C_{Pd}, \cdot 10^{-5}M$: 1 - 2.0; 2 - 0.5; 3 - 1.0; 4 - 0.25;

$C_{Ir}, \cdot 10^{-5}M$: 1 - 0.33; 2 - 0.5; 3 - 1.0; 4 - 1.0;

б - спектральные кривые, смоделированные алгоритмом MILCA

Результаты качественного (рис.4) и количественного анализа двух- и трехкомпонентных модельных смесей, содержащих ионы платиновых металлов, позволяют сделать вывод о том, что метод независимых компонент может быть применен для анализа подобных смесей (табл. 8). Погрешность определения положения максимумов полос поглощения не превышает 1 нм. Согласно

коэффициентам корреляции идентификация спектров поглощения ионов Pt(II), Pd(II), Ir(IV) прошла с вероятностью 95%.

При сопоставлении результатов, полученных другими алгоритмами, с данными алгоритма MILCA по коэффициентам корреляции выделенных и смоделированных спектров поглощения ионов платиновых металлов и индексов A_{MgI} для дальнейших исследований был взят именно этот алгоритм.

Таблица 8

Количественный анализ смесей, содержащих ионы Pt (II) и Pd (II), методом MILCA ($n=3$, $\rho=0.95$)

Смесь	№ смеси	Концентрации компонентов, $M \cdot 10^5$			
		Pt (II)		Pd (II)	
		Введено	Найдено	Введено	Найдено
Pt (II) - Pd (II)	1	1.9	1.9 ± 0.1	1.9	1.9 ± 0.1
	2	1.9	1.8 ± 0.1	3.8	3.9 ± 0.1
	3	1.9	2.1 ± 0.3	7.4	7.2 ± 0.3

В качестве альтернативного хемометрического метода был выбран метод PLS. Этот метод используется достаточно широко. Для апробации данной группы методов на смесях, содержащих МПГ, был создан обучающий набор спектров. В этот набор вошли спектры поглощения модельных смесей с разным числом ионов платиновых металлов и их концентрациями в интервале длин волн 235-350 нм (табл. 9).

Таблица 9.

PLS модели платиновых металлов в пятикомпонентных системах (235-350 нм).

Металл		Диапазон концентраций, мг/л	Число PLS факторов	Калибровка		Кросс-валидация	
				RMSE	R^2	RMSE	R^2
Pt, мг/л	PLS	0 – 117	7	2.3	0.78	15.9	0.62
	PCR		7	13.1	0.57	19.5	0.09
Pd, мг/л	PLS	0 – 43	4	3.2	0.64	3.9	0.57
	PCR		4	0.53	0.19	7.12	0.10
Ir, мг/л	PLS	0 – 14	4	1.0	0.92	1.2	0.91
	PCR		7	1.08	0.91	1.43	0.85
Ru, мг/л	PLS	0 – 10	6	0.65	0.92	0.92	0.88
	PCR		5	0.82	0.68	1.07	0.53
Rh, мг/л	PLS	0 - 10	7	0.66	0.93	0.83	0.91
	PCR		7	1.13	0.80	1.40	0.68

*RMSE = среднеквадратичное отклонение

В данном случае наблюдаются значительные расхождения между данными методов ICA и PLS. MILCA дает хорошие результаты при совместном определении всех платиновых металлов, кроме Ir и Rh, которые он позволяет определять количественно только суммарно. А PLS, в свою очередь, предлагает адекватные модели для Ir, Ru, Rh (коэффициенты корреляции $R > 0.90$), но не работает для определения Pt и Pd. То есть выходом мог бы стать анализ объектов, содержащих МПГ, спектрофотометрическим методом в сочетании с двумя методами хемометрики – ICA и PLS.

Среди наиболее значимых для хемометрических алгоритмов факторов, оказывающих влияние на результаты анализа, можно отметить число компонентов в смеси, соотношение между ними, и степень перекрывания сигналов.

Число компонентов в системе оказывает значительное влияние на результаты декомпозиции спектров: чем больше число компонентов в системе, тем меньше точность их идентификации. Этот факт связан с увеличением статистической зависимости спектров друг от друга. Алгоритм MILCA дает хорошие результаты даже для сложных многокомпонентных смесей (табл. 10).

Таблица 10.

Влияние числа компонентов в системе на результаты количественного анализа (алгоритм MILCA)

Число компонентов	Индекс Amari
2	0.033
3	0.072
4	0.12

Изучен интервал возможных концентраций платиновых металлов для их совместного определения. Регистрировали экспериментальные спектры поглощения двухкомпонентных смесей Pt(II)-Pd(II) с различным соотношением компонентов (от 1-28 до 28-1). Установлено, что совместный количественный анализ смесей солей Pt(II)-Pd(II) возможен в интервале концентраций $(1.8-25) \cdot 10^{-5}$ М с относительной погрешностью до 10 %, которая практически не зависит от соотношения концентраций компонентов в выбранном интервале.

Перекрывание сигналов определяемых компонентов, как правило, значительно осложняет совместное спектрофотометрическое определение нескольких компонентов в смеси. Спектры поглощения ионов платиновых металлов перекрываются сильнее, чем комплексов переходных металлов с ПАР (до 99%).

С увеличением степени перекрывания экспериментальных спектров до 98% индекс Amari увеличивается, но не превышает 0.2. Однако в случае Rh и Ir перекрывание экспериментальных спектров поглощения в выбранном интервале составляет 99%, что приводит к резкому возрастанию индекса Amari (табл. 13). Поэтому в дальнейшем эти два компонента при количественном анализе определяли суммарно.

Таблица 11

Влияние степени перекрывания спектров на результаты декомпозиции спектров поглощения смесей (алгоритм MILCA)

№ смеси	Состав	Степень перекрывания экспериментальных спектров	Коэффициент корреляции смоделированных и экспериментальных спектров	Индекс Amari
1	Pt (II)	0.21	0.99	0.022
	Pd (II)		0.98	
2	Pt (II)	0.52	0.96	0.061
	Rh (III)		0.98	
3	Ir (IV)	0.87	0.98	0.13
	Ru (IV)		0.99	
4	Ir (IV)	0.99	0.99	0.28
	Rh (III)		0.96	

В качестве объектов, содержащих металлы платиновой группы, были выбраны платиновые концентраты КП-1, КП-2, КП-3, КП-31, КП-5. На рис. 5 представлены спектры поглощения растворов платиновых концентратов, зарегистрированные после перевода пробы в раствор.

В ходе декомпозиции спектров поглощения растворов вышеперечисленных образцов платиновых концентратов алгоритмом MILCA выделены спектральные кривые комплексов Pt (IV), Rh (III), Ir (IV), Ru (IV). Коэффициент корреляции составил более 0,95 для всех спектров. Индекс Amari 0,15. Относительная погрешность количественного определения 16%.

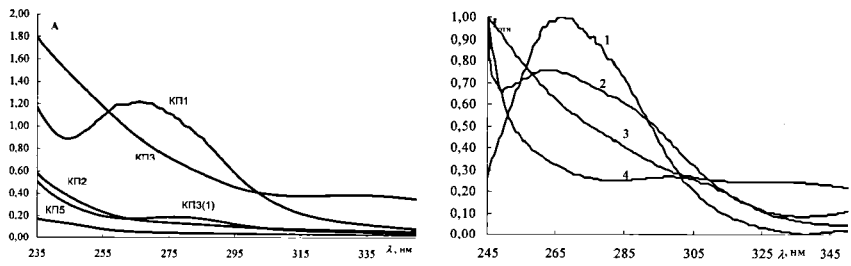


Рис. 5 Качественный анализ платиновых концентратов.

а - спектры поглощения растворов платиновых концентратов, полученных с использованием методов разделения;

б - смоделированные спектральные кривые комплексов МПГ:

1 - Pt; 2 - Ru; 3 - Rh; 4 - Ir.

В анализируемых платиновых концентратах металлам платиновой группы сопутствуют переходные металлы, поэтому отдельный интерес представляет совместное определение платиновых и переходных металлов.

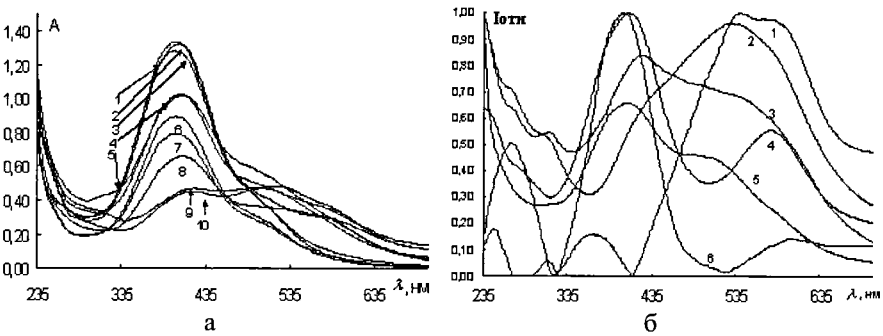


Рис. 6. Качественный анализ платиновых концентратов на содержание платиновых и d-металлов.

а - экспериментальные спектры поглощения фильтрата платиновых концентратов КП-1 (5,9), КП-2 (3,7), КП-3 (4,10), КП-3(1) (2,8), КП-5 (1,6) с различными аликвотами ПАР;

б - спектры поглощения комплексов различных металлов, выделенных в ходе декомпозиции спектров фильтрата с ПАР:

1) Fe (III); 2) Cu (II); 3) Pd (II); 4) Ag (I); 5) Ni (II); 6) ПАР

В третьей главе была изучена возможность определения переходных металлов спектроскопически в сочетании с алгоритмами хемометрики по реакции

комплексообразования с ПАР. Характер объекта определяет выбор методики анализа. Как и переходные металлы, МПГ образуют с ПАР комплексы, которые отличают высокие молярные коэффициенты поглощения. Поэтому ПАР может быть использован в качестве реагента для совместного определения платиновых и переходных металлов.

Очевидно, что переходные металлы и палладий переходят в раствор после обработки азотной кислотой - фильтрат. Была проведена декомпозиция спектров фильтрата, полученных после добавления к нему различных аликвот ПАР. Различные аликвоты реагента вводили с целью увеличения общего числа спектров поглощения анализируемых объектов, поскольку количество определяемых компонентов в смесях в этом случае было заведомо больше количества анализируемых объектов.

В ходе декомпозиции спектров поглощения смесей были выделены спектральные кривые комплексов ионов Ag (I), Ni (II), Cu (II), Fe (III), Pd (II) с ПАР, спектр индивидуального ПАР и обобщенный спектр поглощения других компонентов матрицы (рис. 6). Коэффициент корреляции составил также более 0.9 для всех спектров, а индекс Amari 0.13. Относительная погрешность количественного определения не превышает 15% (Табл. 12).

Спектр поглощения комплекса ионов Ag (I) был отнесен по итогам сравнения рассчитанных относительных содержаний переходных металлов и палладия в платиновых концентратах и вычисленных по данным алгоритма MILCA.

Таблица 12.

Результаты количественного анализа фильтрата платиновых концентратов, алгоритм MILCA (масс. %, n=3, p=0.95)

Металл	Образец				
	КП-1	КП-2	КП-3	КП-3(1)	КП-5
Pd	0.73	0.13	0.0071	0.0046	0.057
	0.71±0.02	0.11±0.02	0.0086±0.0015	0.0054±0.0011	0.061±0.004
Cu	0.029	0.029	0.17	0.079	0.040
	0.035±0.006	0.021±0.010	0.15±0.03	0.088±0.012	0.054±0.015
Ni	0.011	0.0059	0.56	0.88	0.051
	0.020±0.010	0.0073±0.0018	0.58±0.02	0.87±0.04	0.043±0.009
Fe	0.023	0.0024	0.26	0.021	0.021
	0.015±0.010	0.0041±0.0020	0.27±0.02	0.028±0.007	0.014±0.007
Ag	0.21	0.83	0.010	0.0077	0.83
	0.23±0.02	0.84±0.02	0.015±0.008	0.0092±0.0023	0.85±0.02

Согласно построенным моделям для тестового набора спектров поглощения растворов, содержащих МПГ, PLS позволяет провести совместное количественное определение Ir, Ru и Rh в смесях. Для проверки возможности сочетания его с алгоритмом MILCA при спектрофотометрическом анализе реальных объектов была проведена декомпозиция спектров поглощения растворов МПГ, полученных и с предварительным разделением компонентов смесей, и без него (табл.13). Относительная погрешность количественного определения в этом случае составляет для Ir 13%, Ru 14%, Rh 16 %.

Таблица 13

Результаты количественного анализа платиновых концентратов, метод PLS (масс. %, $n=3$, $p=0.95$)

Номер образца	Металл					
	Rh		Ir		Ru	
	Заявлено	Найдено	Заявлено	Найдено	Заявлено	Найдено
1	0.069	0.083±0.015	0.0055	0.0046±0.0011	0.029	0.021±0.005
2	0.66	0.61±0.06	0.0015	-	0.14	0.17±0.04
3	0.10	0.12±0.03	0.71	0.86±0.16	0.19	0.18±0.01
4	0.00070	-	0.99	0.98±0.02	0.0027	-
5	0.10	0.12±0.02	0.0024	-	0.0099	-
6	0.0095	-	0.00076	0.00058±0.00016	0.0041	-
7	0.22	0.20±0.02	0.00051	-	0.047	0.043±0.005
8	0.10	-	0.69	0.73±0.05	0.18	0.18±0.01
9	0.00069	-	0.98	0.99±0.01	0.0027	0.0031±0.0004
10	0.013	-	0.00032	-	0.0013	-

Таким образом, для совместного определения всех МПГ необходимо использовать сочетание двух хемометрических алгоритмов: MILCA и PLS. MILCA позволяет одновременно определять Pt, Pd, Ru, а PLS – Ru, Ir, Rh. Относительная погрешность количественного анализа по данной методике в среднем не превысила 14 %. Средний индекс A_{max} также не превысил 0.11. НГОС составляет 10^{-5} моль/л, и определяются одновременно 5 компонентов. При этом анализ идет достаточно быстро, не требует дорогостоящих реактивов, оборудования и высококвалифицированного персонала.

В пятой главе рассматривается случай, когда ионы металлов образуют комплексы одного состава. Определение ведется спектрофотометрическим методом (в УФ-области) в сочетании с хемометрическими алгоритмами по реакции комплексообразования с ЭДТА. Выбор объектов исследования обусловлен необходимостью создания простой и надежной методики определения важнейших макро- и микроэлементов в биологических объектах со сложной матрицей.

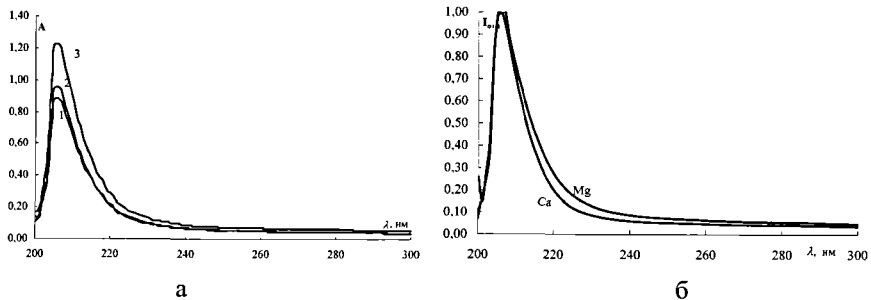


Рис. 7. Спектры поглощения растворов комплексонов Ca, Mg в интервале 200 – 300 нм: а — экспериментальные

$c(\text{Ca}^{2+}), 10^{-4}\text{М}$: 1 – 5.0; 2 – 10; 3 – 10;

$c(\text{Mg}^{2+}), 10^{-4}\text{М}$: 1 – 10; 2 – 5.0; 3 – 10;

б — смоделированные спектры комплексонов металлов (алгоритм MILCA)

ЭДТА образует устойчивые комплексы состава 1:1 с достаточно большими значениями молярных коэффициентов поглощения спектральных полос практически со всеми металлами Периодической таблицы.

С целью проверки применимости алгоритмов для анализа комплексонатов в УФ диапазоне проведена декомпозиция спектров двухкомпонентных смесей кальция и магния с различным соотношением компонентов (рис. 7). Погрешность определения положения максимумов полос поглощения не превышает 1 нм. Согласно коэффициентам корреляции спектры поглощения комплексонатов Ca(II), Mg(II) идентифицированы с вероятностью 95%.

Таблица 14

Результаты анализа смесей комплексонатов кальция и магния (n=3; P=0,95) (алгоритм MILCA)

Номер смеси	Концентрации компонентов, М·10 ⁴ моль/л			
	Ca		Mg	
	Введено	Найдено	Введено	Найдено
1	5.0	4.9±0.2	10	10±0.2
2	10	10±1	5.0	5.2±0.2
3	10	10±0.5	10	9.8±0.5

Перекрывание спектров поглощения комплексонатов Ca(II), Mg(II) составляет 98%. Поэтому, как установлено в главах 3 и 4, относительная погрешность количественного анализа не должна превышать 10%, что и видно из представленных результатов (табл.14). Индекс Amat в этом случае 0.072.

Конечной целью разработки любой методики анализа является ее применение для анализа реальных объектов, где число компонентов и количественный состав смесей не всегда заведомо известны. Поэтому алгоритмы MILCA и MCR-ALS применены для анализа поливитаминных препаратов. Данные объекты имеют достаточно сложную матрицу (жиро- и водорастворимые витамины, стабилизаторы, наполнители и др.), что затрудняет проведение анализа.

Таблица 15

Результаты количественного определения металлов в поливитаминных препаратах (мг)

Объект анализа	Металл	Ca	Mg	Zn	Mn	Cu
	Метод					
“Сана-Сол”	Заявлено	100	50	---	---	---
	MILCA	108±10	46±5			
	MCR-ALS	105±8	48±3			
“Компливит”	Заявлено	51	16	2	2.5	0.75
	MILCA	62±7	18±2	2.5±0.3	1.9±0.3	0.72±0.05
	MCR-ALS	50±4	15±1	2.3±0.2	2.8±0.3	0.70±0.6
	РФА			2.0±0.3	3.0±0.4	0.65±0.08
“Элевит Пронатал”	Заявлено	125	100	0.75	0.10	0.10
	MILCA	127±7	108±10	0.78±0.05	0.10±0.03	0.09±0.01
	MCR-ALS	120±8	95±8	0.73±0.05	0.09±0.01	0.11±0.01
«Алфавит»	Заявлено	---	40	12	2.0	---
	MILCA		44±5	10±2	1.7±0.3	
	MCR-ALS		42±4	14±1	1.8±0.1	

Данные по количественному определению металлов во всех препаратах приведены в табл. 15. На рис. 8 представлены экспериментальные спектры поглощения поливитаминного препарата «Элевит пронаталь» без и с добавками стандартных растворов металлов, а также выделенные спектральные кривые комплексонатов. Очевидно, что спектры поглощения смесей разделены на независимые компоненты, и соотношения веществ в них удовлетворяют заявленным изготовителями показателям. Относительная погрешность определения микроэлементов методами MILCA и ALS приблизительно одинакова и в большинстве случаев не превышает 8 – 10 %.

Результаты, полученные методом спектрофотометрии в сочетании с алгоритмами хемометрики, были сопоставлены с результатами, полученными с помощью РФА (рис.14), по F - и t -критериям. Установлено, что средние значения этих критериев по всем металлам оказались равными $t_{\text{эксп}} = 3.80$ ($t_{\text{табл}} = 4.30$) и $F_{\text{эксп}} = 10.0$ ($F_{\text{табл}} = 19.0$). Таким образом, результаты двух серий эксперимента сопоставимы между собой, что свидетельствует о достаточной надежности предлагаемой методики.

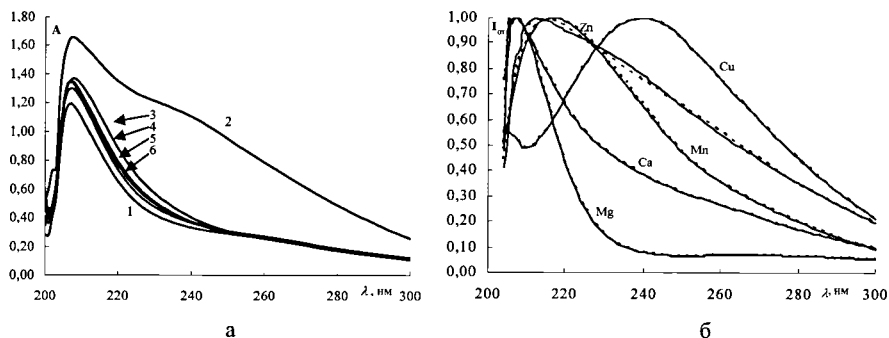


Рис. 8. Качественный анализ препарата «Элевит»:

а - спектры поглощения препарата «Элевит» без (1) и со стандартными добавками Cu^{2+} (2), Ca^{2+} (3), Zn^{2+} (4), Mn^{2+} (5) ($2,0 \cdot 10^{-4}$ М) и Mg^{2+} (6) ($1,0 \cdot 10^{-4}$ М); $C_{\text{ЭДТА}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ М, б - выделенные спектры комплексонатов металлов

Таким образом, методы автомоделного разделения кривых (MILCA, MCR-ALS) могут быть использованы для многокомпонентного определения макро- и микроэлементов в модельных смесях и реальных объектах. Предложенная методика сопоставима с уже существующими методиками по точности и скорости анализа, однако позволяет проводить одновременное, в отличие от АЭС и ААС, определение 5-6 компонентов в смеси.

Выводы

1. Установлено, что хемометрические методы, в частности, метод независимых компонент, могут быть использованы для качественного и количественного спектроскопического определения некоторых металлов без их предварительного разделения в различных объектах. Алгоритм метода

независимых компонент MILCA в сочетании со спектрофотометрическим детектированием использован для качественного и количественного анализа смесей, содержащих ионы металлов:

- a. по собственному поглощению компонентов смеси;
 - b. по поглощению образующихся комплексов одного состава (на примере комплексов с ЭДТА);
 - c. по поглощению образующихся комплексов разного состава (на примере комплексов с ПАР).
2. Установлено, что алгоритм MILCA позволяет определять до 7 компонентов с различным содержанием (до 20 к 1) в смесях с относительной погрешностью до 10 %. Коэффициенты корреляции выделенных и экспериментальных спектров составляют не менее 0.95. Алгоритм MILCA превосходит рассмотренные специализированные методы хемометрики (MCR-ALS) и другие ICA алгоритмы (SNICA, SIMPLISMA, JADE, RADICAL, FastICA) для определения катионов металлов в смесях. Также показано, что для исследуемых смесей PLS превосходит PCR и результаты его по относительной погрешности количественного анализа (13%) сопоставимы с данными, полученными алгоритмом MILCA.
3. Разработаны и апробированы на реальных объектах методики совместного определения различных типов металлов без их предварительного разделения на основе спектров поглощения их солей или образующихся с реагентом комплексов в растворе и расчета концентраций алгоритмом MILCA или алгоритмом MILCA и методом PLS:
- a. переходных металлов в сплавах;
 - b. макро- и микроэлементов в поливитаминных препаратах;
 - c. платиновых и переходных металлов в платиновых концентратах.
- Методики отличает экспрессность (единичный анализ занимает 10-15 минут), удовлетворительная относительная погрешность (до 15 %) и возможность одновременного определения большого количества соединений (до 7) без их предварительного разделения.
4. Показана возможность скринингового хемометрического исследования процессов комплексообразования в растворе. Данный подход проиллюстрирован на примере изучения комплексообразования переходных металлов с ПАР при различных pH во времени. Показано, что в таком случае достаточно регистрировать только спектры систем с содержанием реагента 3:1 по отношению к концентрации солей металлов. Установлен состав исследуемых комплексов и их условные константы устойчивости.

Основные публикации по теме диссертации

1. Колесникова С.С., Монахова Ю.Б., Степанов А.Н., Муштакова С.П. Применение алгоритмов декомпозиции спектров смесей для определения металлов в поливитаминных препаратах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2011, Т.77, №7, с.25-30.

2. Колесникова С.С., Монахова Ю.Б., Муштакова С.П. Спектрохеометрическое определение некоторых металлов в смесях сложного состава // Известия Саратовского университета, 2011, Т.11, Сер. Химия. Биология. Экология, вып.1, с. 25-31.
3. Колесникова С.С., Монахова Ю.Б., Муштакова С.П. Алгоритмы декомпозиции спектров смесей в анализе сплавов // Аналитика и контроль, 2012, Т.16, №2, с. 203-209.
4. Monakhova Yu.B., Kolesnikova S.S., Mushtakova S.P. Analysis of complex mixtures using self-modeling decomposition of different spectral data // Тез. докл. международного симпозиума по хеометрике «Modern methods of data analysis». С.-Петербург, 2010. Р. 24-25.
5. Kolesnikova S.S., Monakhova Yu.B., Mushtakova S.P. Quality control of multivitamin drugs. Chemometric approach // Материалы научной конференции молодых ученых «Presenting Academic Achievements to the World». Саратов: Изд-во СГУ, 2010. С. 58-66.
6. Колесникова С.С., Филатова О.И. Спектрохеометрическое определение некоторых цветных металлов на основе комплексообразования с 4-(2-пиридилазо)-резорцином // «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии»: Межвузовский сборник научных трудов VII Всероссийской интерактивной конференции молодых ученых с международным участием, г. Саратов: ООО Изд.-во «КУБиК», 2010. - с.25-27
7. Колесникова С.С., Монахова Ю.Б. Метод независимых компонент в анализе различных объектов // Химия в современном мире. Пятая всероссийская конференция студентов и аспирантов. Тезисы докладов. – СПб.: ВВМ, 2011, с.89-90.
8. Колесникова С.С., Монахова Ю.Б., Муштакова С.П. Новые подходы к совместному определению некоторых металлов // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 т. Т. 4 : тез. докл. – Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. –с. 475.
9. Колесникова С.С., Монахова Ю.Б., Муштакова С.П. Хеометрические алгоритмы в исследовании комплексообразования с 4-(2-пиридилазо)-резорцинолом // VIII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений»: тез. докл. – Туапсе, сентябрь 2011. – Краснодар: Издательство «ПринтТerra», 2011. – с.66-67.
10. Колесникова С.С., Монахова Ю.Б. Метод независимых компонент в анализе объектов, содержащих металлы платиновой группы // Менделеев-2012. Аналитическая химия. Шестая Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием. Тезисы докладов. – СПб. : Издательство Соло, 2012. –с.76-78.
11. Колесникова С.С., Монахова Ю.Б., Муштакова С.П. Спектроскопический анализ объектов, содержащих платиновые металлы, с использованием алгоритмов хеометрики // «Химия биологически активных веществ»: Межвузовский сборник научных трудов Всероссийской школы-конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием, г. Саратов: ООО Изд.-во «КУБиК», 2012. - с.174-176.

Подписано к печати 03.10.2012 года. Формат 60x48 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,5
Тираж 120 экз. Заказ № 247-Г

Отпечатано в типографии СГУ
Саратов, Большая Казачья 112-а
Тел. (8452) 27-33-85