

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА

ПАНТЕЛЕЙМОНОВ АНТОН ВІТАЛІЙОВИЧ

УДК 543.08+543.061+543.054

**НОВІ ХЕМОМЕТРИЧНІ ЗАСОБИ
ОБРОБКИ ДАНИХ АНАЛІТИЧНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ**

02.00.02 – аналітична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2009

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, професор
ХОЛІН ЮРІЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ,
Харківський національний університет
імені В.Н. Каразіна,
проректор з навчально-методичної роботи

Офіційні опоненти:

член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук, професор
ЗАЙЦЕВ ВОЛОДИМИР МИКОЛАЙОВИЧ,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
завідувач кафедри аналітичної хімії

доктор хімічних наук, професор
БОЛОТОВ ВАЛЕРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ,
Національний фармацевтичний університет
Міністерства охорони здоров'я України, м. Харків,
завідувач кафедри аналітичної хімії

Захист відбудеться «10» квітня 2009 р. о 16⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. 7-80).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61077, м. Харків, пл. Свободи, 4).

Автореферат розісланий «5» березня 2009 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат хімічних наук, доцент

В.Г. Панченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Зростаючі вимоги до якості аналізів висувають нові вимоги до обсягу, точності та достовірності інформації, яка вилучається з результатів вимірювань та застосовується для прийняття управлінських рішень. Лейтмотивом застосування різноманітних аналітичних методів стає перетворення масивів результатів вимірювань в аналітичні висновки із застосуванням теорії аналізу даних та інформаційних технологій. Цим визначається зростаюче значення хемометрії як важливого компоненту теоретичних засад сучасної аналітичної хімії та обумовлюється необхідність розширення арсеналу хемометричних засобів обробки даних. Застосуванню теорії нечітких множин зобов'язані швидким прогресом багато наукових напрямків, тоді як для розв'язання задач аналітичної хімії вона дотепер залучалася лише епізодично. Між тим, уявлення про ймовірність подій, що лежать в основі понятійного апарату теорії, здатні суттєво полегшити обробку масивів експериментальних даних в умовах відсутності інформації щодо статистичних властивостей результатів вимірів.

Розроблені в роботі хемометричні процедури призначені для розв'язання задач якісного аналізу (виявлення та ідентифікації аналітів), а також для визначення хіміко-аналітичних характеристик твердофазних аналітичних реагентів на основі органо-кремнеземних гібридних матеріалів за даними кількісного фізико-хімічного аналізу (КФХА). Галузь якісного аналізу була обрана у зв'язку з її недостатнім метрологічним забезпеченням та потребою в надійних розрахункових засобах для розв'язання задач виявлення та ідентифікації. Доцільність використання хемометричних засобів на основі теорії нечітких множин при визначенні хіміко-аналітичних характеристик сорбентів обумовлена тим, що відомі методи часто не забезпечували вилучення достовірної інформації з експериментальних даних, якщо одночасному визначенню підлягають сорбційна ємність і константи сорбційних рівноваг. Саме в таких умовах доводиться оцінювати хіміко-аналітичні характеристики твердофазних аналітичних реагентів на основі органо-кремнеземних гібридних матеріалів, які є перспективними для сорбційного концентрування компонентів розчинів.

Таким чином, актуальність роботи обумовлено потребою в розробці нових хемометричних процедур аналізу хіміко-аналітичних даних, зокрема, для розв'язання задач виявлення та ідентифікації в якісному аналізі та визначення характеристик твердофазних аналітичних реагентів на основі органо-кремнеземних гібридних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано відповідно до досліджень за темами НДР ХНУ імені В.Н. Каразіна № 0103U004212 «Керування хімічними рівновагами в гетерогенних та мікрогетерогенних середовищах, перспективних для тестових та гібридних методів аналізу» та № 0105U002844 «Інформаційні технології та комп'ютерні засоби прогнозування властивостей хімічних речовин», а також відповідно до координаційних планів Наукової ради НАН України з проблеми «Неорганічна хімія» та додаткової угоди до Договору про співпрацю між

Харківським національним університетом імені В.Н. Каразіна та Університетом штату Сан-Пауло в Кампінасі (Бразилія).

Мета роботи: розробка хемометричних процедур із застосуванням теорії нечітких множин для розв'язання задач виявлення та ідентифікації в якісному аналізі та визначення характеристик твердофазних аналітичних реагентів на основі органо-кремнеземних гібридних матеріалів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі *задачі*: обґрунтувати набір метрологічних характеристик методик виявлення з бінарним відгуком; сформулювати обмежений набір функцій для представлення кривих ефективності; обґрунтувати розрахункові процедури визначення параметрів кривих ефективності та знаходження на цій основі метрологічних характеристик методик виявлення; розробити алгоритм ідентифікації аналітів на основі багатовимірного масиву їх фізико-хімічних ознак, вимірюваних в умовах, що відрізняються від умов вимірювання властивостей еталонів; розробити метод одночасного визначення характеристик твердофазних аналітичних реагентів (ефективної сорбційної ємності, констант сорбційних рівноваг) на основі органо-кремнеземних гібридних матеріалів.

Об'єкт дослідження: виявлення та ідентифікація аналітів за даними одно- та багатовідгукових експериментів; хіміко-аналітичні характеристики твердофазних аналітичних реагентів на основі органо-кремнеземних гібридних матеріалів.

Предмет дослідження: метрологічні характеристики методик виявлення з бінарним відгуком; обчислювальні процедури розрахунку параметрів кривих ефективності; критерії ідентифікації аналітів за даними багатовідгукового експерименту за умов варіабельності умов вимірювань; методи одночасного визначення декількох хіміко-аналітичних характеристик твердофазних аналітичних реагентів за даними кількісного фізико-хімічного аналізу.

Методи дослідження: теорія нечітких множин; робастне оцінювання; регресійний аналіз; фізико-хімічний аналіз.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Обґрунтовано, що в якості метрологічних характеристик методик виявлення з бінарним відгуком доцільно використовувати: інтервал ненадійності; межу виявлення – концентрацію аналіту, при перевищенні якої ймовірність помилки I роду (помилкового висновку про відсутність аналіту) менше 1%; недостовірність – ймовірність помилки I роду.
2. На основі аналізу даних для 27 методик виявлення показано, що в якості функцій, які описують криві ефективності, достатньо використовувати лише дві – функції логістичного та експоненційного розподілів.
3. Показано, що оцінки параметрів кривих ефективності, знайдені нелінійним методом найменших квадратів (МНК), мало залежать від способу призначення статистичних ваг.
4. Встановлено, що при розрахунках припустимо використати наближення, згідно з яким частоти виявлення аналіту в інтервалі ненадійності є рівноточними випадковими величинами, тобто застосовувати незважений МНК.

5. На основі застосування теорії нечітких множин розроблено робастний алгоритм оцінювання параметрів кривих ефективності. Показано, що робастні оцінки практично співпадають з евристичними МНК-оцінками. Цим обґрунтовано використання МНК як обчислювального засобу для розв'язання задач виявлення аналітів.

6. На основі теорії нечітких множин запропоновано критерій ідентифікації аналітів за багатовідгуковими даними, малочутливий до варіювання гіпотез про статистичні властивості результатів вимірювань.

7. Розроблено алгоритм, що надає об'єктивні оцінки хіміко-аналітичних характеристик сорбентів на основі органо-кремнеземних гібридних матеріалів в умовах порушення передумов МНК і відсутності інформації щодо розподілу експериментальних похибок.

8. Визначено хіміко-аналітичні характеристики двох нових твердофазних аналітичних реагентів на основі органо-кремнеземних гібридних матеріалів.

Практичне значення одержаних результатів. Формування переліку обґрунтованих метрологічних характеристик методик виявлення з бінарним відгуком розвиває метрологію скринінгу та дозволяє на єдиній основі розробляти й атестувати нові методики аналізу. Вироблені рекомендації з обробки залежностей частот виявлення від їх концентрацій для знаходження параметрів кривих ефективності суттєво спрощують оцінку метрологічних характеристик методик виявлення. Уточнення метрологічних характеристик 27 методик виявлення забезпечує підвищення якості аналізу. Розроблений в роботі алгоритм дозволяє ідентифікувати аналіти за даними багатовідгукового експерименту при відмінності умов вимірювання їх властивостей і властивостей еталонів. Запропонований метод оцінювання ефективної сорбційної ємності та констант рівноваги процесів сорбції відрізняється більшою об'єктивністю інформації, що надається. Цим забезпечується надійне прогнозування умов концентрування і розділення аналітів. Визначення хіміко-аналітичних характеристик нових твердофазних аналітичних реагентів із закріпленими групами 3-*n*-пропіл(4-метилпіридину) і 3-*n*-пропілпіридину дозволяє розрахунковим шляхом знаходити умови концентрування і розділення солей металів.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літературних даних, реалізація, випробування та застосування розрахункових алгоритмів і кількісний фізико-хімічний аналіз протолітичних рівноваг гліцину виконані здобувачем особисто. Постановка мети та задач дослідження, формулювання висновків, узагальнення результатів роботи виконані спільно з науковим керівником проф. Ю.В. Холіним. Рекомендації з метрології бінарного тестування обговорено з науковим керівником, доц. О.О. Решетняк і доц. Н.О. Нікітіною (Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна). Експериментальні дані про залежності частот виявлення аналітів від їх концентрацій для 12 систем надано доц. О.О. Решетняк і доц. Н.О. Нікітіною, ізотерми сорбції солей металів гібридними матеріалами із закріпленими групами 3-*n*-пропіл(4-метилпіридина) і 3-*n*-пропілпіридина – проф. Й. Гушикемом і д-ром Е. Магоссо (Інститут хімії Університету штату Сан-Пауло в Кампінасі, Бразилія).

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були оприлюднені на міжнародних, українських і російських наукових конференціях: IV та V Всеукраїнських конференціях студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2003, 2004); Сесії Наукової Ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія» (Харків, 2007); Міжнародній конференції «Analytical Chemistry and Chemical Analysis» (Київ, 2005); Міжнародній конференції «Modern Physical Chemistry for Advanced Materials» (Харків, 2007); Міжнародній конференції «4th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry» (Солнчев Бряг, Болгарія, 2007); XV Міжнародній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з фундаментальних наук «Ломоносов – 2008» (Москва, 2008).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 13 наукових праць, з яких 1 монографія, 5 статей та 7 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, трьох розділів, висновків і списку використаних літературних джерел. Робота викладена на 183 сторінках машинописного тексту, містить 58 таблиць, 55 рисунків і бібліографію з 228 посилань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі охарактеризовано основні завдання та методи хемометрії, її місце в теоретичному фундаменті аналітичної хімії, обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, вказано наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів.

У розділі 1 «Метрологічні характеристики методик якісного аналізу з бінарним відгуком» запропоновано скоротити набір метрологічних характеристик методик виявлення з бінарним відгуком (в літературі описано понад 20 характеристик), обмежено набір функцій, що застосовуються для побудови кривих ефективності, та обґрунтовано обчислювальні процедури побудови кривих ефективності.

Особливу увагу приділено оцінюванню метрологічних характеристик методик якісного аналізу з бінарним відгуком на основі дослідження кривих ефективності, що подають залежність ймовірності виявлення аналіту (P) від його концентрації (c). У таких методиках висновок про присутність або відсутність аналіту роблять, порівнюючи аналітичний сигнал холостої проби та проби, що аналізується. Помилковий негативний результат, як правило, набагато важливіше помилкового позитивного, оскільки за висновком про відкриття аналіту проводять його кількісне визначення, а проби, що не показали наявності аналіту, кількісному аналізу не піддають.

Ключовою метрологічною характеристикою методики з бінарним відгуком пропонується вважати інтервал ненадійності Δc – інтервал концентрацій аналіту, в якому можливі як позитивна, так і негативна відповіді про його присутність в аналізованому зразку.

Оскільки при скринінгу масових проб найбільш важливо уникнути помилкового висновку про відсутність аналіту, межами інтервалу ненадійності пропонується вважати такі концентрації $c_{5\%}$ і $c_{99\%}$, при перевищенні яких

ймовірності виявлення аналіту перевищують 5% та 99%, відповідно. В якості межі виявлення доцільно обрати $c_{99\%}$. Замість такої характеристики результатів кількісного аналізу, як невизначеність, використовується достовірність виявлення (R). Її рекомендовано пов'язувати з імовірністю однієї, найбільш значущої помилки (пропуск аналіта) і визначати як $R_{\text{виявлення}} = 100 \cdot P(c)$, %.

На практиці криву ефективності підбирають як функцію, що апроксимує емпіричну залежність частот виявлення $P^{\text{емп}}$ від c . Для отримання такої залежності вибирають кілька (M) концентрацій c_i всередині інтервалу ненадійності, для кожної з них проводять N_i випробувань, фіксують кількість позитивних результатів (n_i) і розраховують частоти виявлення аналіту

$$P_i^{\text{емп}} = \frac{n_i}{N_i}, i = 1, 2, \dots, M.$$

Для апроксимації залежності $P^{\text{емп}}$ від c можна, в принципі, використовувати будь-яку неубутну функцію, обмежену 0 і 1. Такими властивостями володіють функції розподілу випадкових величин. У роботі з ряду функцій розподілу (екстремального значення першого роду; експоненційного; Лапласа; логістичного; логнормального; нормального; Пуассона) на основі обробки залежностей $P^{\text{емп}}$ від c для 27 методик виявлення для представлення кривих ефективності рекомендовано використовувати лише дві – логістичного та експоненційного розподілу.

Проведено аналіз обчислювальних методів знаходження параметрів кривих ефективності. Нелінійним МНК вектор підгінних параметрів $\{\theta\}$

знаходять, мінімізуючи функцію $\chi_{\text{експ}}^2 = \sum_{i=1}^M \xi_i^2$, де зважені нев'язкі

$$\xi_i = w_i^{1/2} \cdot (P_i^{\text{емп}} - \hat{P}_i), \text{ статистичні ваги } w_i = \frac{1}{s^2(P_i^{\text{емп}})}.$$

$P^{\text{емп}}$ від c вважали адекватною, якщо виконувалася нерівність $\chi_{\text{експ}}^2 < \chi_{f, \alpha}^2$, де $\chi_{f, \alpha}^2$ – 100 α -процентна точка розподілу χ^2 для $f = M - z$ ступенів свободи, z – число підгінних параметрів. Аналізували також локальні критерії адекватності (зважені нев'язкі) ξ_i . Похибки визначення параметрів оцінювали на основі розрахунку їх коваріаційних матриць.

Порівняли різні моделі похибок P_i для призначення статистичних ваг. Найбільш теоретично обґрунтованою є модель, яка враховує, що частоти P_i , як і кількості «успіхів» n_i в N_i випробуваннях – випадкові біноміально розподілені величини. Тоді дисперсії частот виявлення $s^2(P_i) = \frac{P_i(1-P_i)}{N_i}$, що призводить

до формули для ваг

$$w_i = \frac{N_i}{P_i^{\text{емп}}(1-P_i^{\text{емп}})}. \quad (1)$$

В другій моделі вважали, що всі $P_i^{\text{емп}}$ мають однакові стандартні відхилення $s(P_i^{\text{емп}}) = 0.02$. Тоді статистичні ваги, що призначаються як

$$w_i = \frac{1}{s(P_i^{\text{емп}})^2}, \quad (2)$$

також однакові. Нарешті, у третій моделі припускали, що однаковими є відносні стандартні відхилення $s_r(P_i^{\text{емп}}) = 0.05$, а ваги призначали як

$$w_i = \frac{1}{[P_i^{\text{емп}} \cdot s_r(P_i^{\text{емп}})]^2}. \quad (3)$$

Таблиця 1. Співставлення інтервалів ненадійності при різних способах призначення статистичних ваг

No методики виявлення	Δc , мг/л		
	Формула для w_i		
	(1)	(2)	(3)
1	23.9 – 213	23.9 – 220	23.7 – 257
2	$3.5 \cdot 10^{-3} - 4.6 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3} - 4.6 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3} - 4.6 \cdot 10^{-3}$
3	1.75 – 3.77	1.70 – 3.75	1.83 – 3.57
4	$2.2 \cdot 10^{-3} - 7.1 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-3} - 7.5 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-3} - 7.9 \cdot 10^{-2}$
5	$8.6 \cdot 10^{-2} - 0.88$	$5.1 \cdot 10^{-2} - 1.10$	$2.6 \cdot 10^{-2} - 1.48$
6	3.21 – 8.78	2.94 – 8.99	3.38 – 7.62
7	$2.1 \cdot 10^{-2} - 9.6 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-2} - 0.10$	$2.2 \cdot 10^{-2} - 9.7 \cdot 10^{-2}$
8	$6.1 \cdot 10^{-2} - 0.26$	$5.8 \cdot 10^{-2} - 0.27$	$6.2 \cdot 10^{-2} - 0.26$
9	0.10 – 0.53	0.11 – 0.53	$8.1 \cdot 10^{-2} - 0.62$
10	0.12 – 0.27	0.12 – 0.27	0.12 – 0.27
11	$7.0 \cdot 10^{-2} - 0.27$	$6.2 \cdot 10^{-2} - 0.29$	$6.5 \cdot 10^{-2} - 0.28$
12	0.22 – 0.50	0.22 – 0.51	0.24 – 0.46
13	0.47 – 0.65	0.47 – 0.65	0.47 – 0.66
14	$1.7 \cdot 10^{-2} - 3.4 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2} - 3.5 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2} - 3.6 \cdot 10^{-2}$
15	$1.1 \cdot 10^{-2} - 8.6 \cdot 10^{-2}$	$8.6 \cdot 10^{-3} - 9.2 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2} - 8.3 \cdot 10^{-2}$
16	$3.4 \cdot 10^{-3} - 4.3 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-3} - 4.4 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-3} - 4.3 \cdot 10^{-2}$
17	$2.2 \cdot 10^{-3} - 2.9 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-3} - 3.1 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-3} - 3.7 \cdot 10^{-2}$
18	$4.2 \cdot 10^{-3} - 2.7 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-3} - 2.9 \cdot 10^{-2}$	$4.3 \cdot 10^{-3} - 2.4 \cdot 10^{-2}$
19	$6.0 \cdot 10^{-2} - 0.32$	$4.7 \cdot 10^{-2} - 0.31$	$7.3 \cdot 10^{-2} - 0.27$
20	$2.1 \cdot 10^{-2} - 6.9 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2} - 7.0 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2} - 7.2 \cdot 10^{-2}$
21	$2.4 \cdot 10^{-2} - 0.48$	$2.4 \cdot 10^{-2} - 0.48$	$2.0 \cdot 10^{-2} - 0.84$
22	4.31 – 5.14	4.32 – 5.15	4.27 – 5.25
23	11.5 – 31.1	11.8 – 30.7	12.2 – 30.3
24	13.7 – 25.9	13.6 – 26.2	13.6 – 33.1
25	51.0 – 75.0	51.0 – 75.0	51.5 – 74.1
26	0.44 – 1.19	0.45 – 1.17	0.45 – 1.17
27	$3.3 \cdot 10^{-2} - 1.44$	$3.3 \cdot 10^{-2} - 1.44$	$2.6 \cdot 10^{-2} - 1.62$

При призначенні ваг за формулами (1) і (2) параметри апроксимуючих функцій і межі інтервалів ненадійності (табл. 1) дуже близькі, а значення статистик $\chi_{\text{експ}}^2$ –

величини одного порядку. Це означає, що найпростіша можлива модель, що визнає $P_i^{\text{емп}}$ рівноточними, може використовуватися поряд із моделлю, яка враховує біноміальний розподіл частот виявлення, при розрахунку параметрів кривих ефективності. Оскільки в першому випадку ваги однакові, розрахунки істотно спрощуються, а перелік програмних продуктів, які можна використовувати для обчислень, розширюється. При призначенні ваг за формулою (3) значення підгінних параметрів для ряду тест-систем змінюються на 30-200% (особливо часто у випадку функції експоненційного розподілу), значною є і різниця між оцінками меж виявлення. Вочевидь, модель, що припускає однакові відносні похибки $P_i^{\text{емп}}$, далека від реальності.

Було перевірено стійкість МНК-оцінок підгінних параметрів. В якості робастного методу оцінювання використовувався метод, що базується на застосуванні теорії нечітких множин. Проводили процедуру фазифікації (надання нечіткості) експериментальних даних на підставі таких положень: а) нечіткість визначення концентрації аналіту $\Delta c_i = \delta \cdot c_i$, де δ – відносна похибка c_i ; б) нечіткість частоти виявлення $\Delta P_i = s(P_i)$. Кожну точку кривої ефективності інтерпретували як нечітке вимірювання і розраховували сумарну функцію приналежності (4), що є альтернативою звичайним критеріям адекватності апроксимації:

$$\mu_{\text{sum}} = \text{card}(F) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \mu_i, \quad (4)$$

де $\text{card}(F)$ – потужність множини F функцій приналежності μ_i . Підгінні параметри апроксимуючої функції знаходили як оцінки, що відповідають максимуму сумарної функції приналежності $|\theta\rangle = \arg \max \left(\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \mu_i \right) = \arg \max(\text{card}(F))$. Робастні оцінки

та оцінки МНК (з призначенням ваг за формулами (1) і (2)) близькі, а максимальні відмінності в значеннях меж інтервалів ненадійності не перевищують 10%.

Цей факт вказує на стійкість МНК-оцінок і можливість у практиці обробки залежностей $P^{\text{емп}}$ від c уникнути застосування трудомістких робастних процедур.

З використанням описуваних підходів вперше визначено або уточнено метрологічні характеристики 27 методик виявлення з бінарним відгуком.

Розділ 2 «Ідентифікація сполук – застосування хемометричних підходів» присвячений розробці нестатистичного методу розв'язання задачі ідентифікації аналітів на основі порівняння даних про спектральні (довжин хвиль, хвильові числа тощо) або хроматографічні (час утримування) властивості еталона та аналіта. Відомі методи оцінки достовірності ідентифікації засновані на модельних припущеннях щодо форми спектральних чи хроматографічних піків, закону розподілу похибок вимірювань, «ширини вікна» (величини, що характеризує припустиме розходження положень піків еталона та аналіта). В цій роботі з положеннями піків поводитися як з нечіткими числами. Нехай спостерігалось M піків. Вводили функції приналежності піків μ_i , $i = 1, 2, \dots, M$. Випробували два типи функцій μ_i : а) з лінійними гілками

$$\mu_i^L(x) = \frac{x - p_i + b_i/2}{b_i/2} \text{ при } x \leq p_i; \frac{x - p_i - b_i/2}{-b_i/2} \text{ при } x > p_i \quad (5)$$

та б) дзвіноподібну

$$\mu_i^G(x) = \exp\left(-0.5\left[\frac{x-p_i}{b_i/4.7}\right]^2\right), \quad (6)$$

де x – будь-яка точка всередині інтервалу $[p_i-b_i/2; p_i+b_i/2]$, p_i – положення i -го піка, b_i – припустимий розмах i -го піка (аналог ширини вікна). Знаходили значення перетинів ($\mu_{a,e}$) функції приналежності аналіта (μ_a) та еталона (μ_e) для всіх M пар піків та розраховували сумарну функцію приналежності $\mu_{\text{sum}} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (\mu_{a,e})_i$. Значення μ_{sum} ,

при перевищенні якого висновок щодо тотожності сполук стає прийнятним, слід встановлювати на основі узагальнення результатів обробки масивів модельних і реальних даних. У цій роботі приймали критичне значення $\mu_{\text{sum}} > 0.6$. Ставлячи у відповідність наш підхід раніше розробленим методам, можна показати, що при формі піків, що описуються функціями густини розподілів Гауса чи Сімпсона, таке значення $\mu_{\text{sum}} > 0.6$ відповідає ймовірності помилки I роду (помилковий висновок про нетотожність аналіта та еталона) $\sim 5\%$.

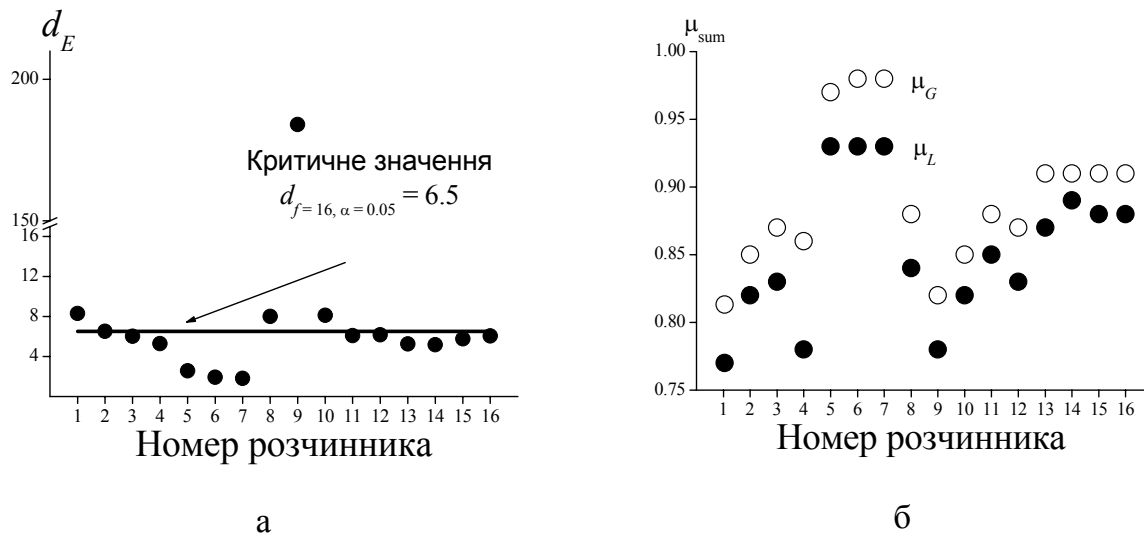


Рис. 1. Ідентифікація трет-бутил-2-[[2,2,2-трихлоретанімідоїл)оксі]метил]-акрилату за даними ІЧ-спектроскопії (а): на основі визначення Євклідових відстаней між аналітами та еталоном; (б): запропонованим алгоритмом.

В нашому алгоритмі, на відміну від раніше запропонованих, для ідентифікації необхідно лише задати тип функції приналежності та оцінки припустимих розмахів b_i ; інформація про розподіл експериментальних похибок не використовується. При відмінності умов вимірювання властивостей аналіта й еталона особливого значення набуває стійкість ідентифікації. Встановлено, що варіювання типу функцій приналежності та зміна оцінок b_i у декілька разів на результатах позначаються слабо. Розроблений алгоритм ідентифікації випробувано на масивах хроматографічних і спектральних (ІЧ-, УФ-спектроскопія) даних. Наприклад, при ідентифікації трет-бутил-2-[[2,2,2-трихлоретанімідоїл)оксі]метил]-акрилату за даними ІЧ-спектрів, виміряних в індивідуальному стані (еталон) та у 16 розчинниках (аналіти), знайдено, що якщо ступінь збіжності спектрів еталона та аналітів оцінювати за Євклідовими відстанями (d_E) між положеннями смуг поглинання, то висновок про тотожність

аналіта з еталоном справедливий у 11 випадках з 16 при ймовірності похибки I роду 5% (ширина всіх вікон 6 см^{-1} , рис. 1а). При використанні розробленого алгоритму висновок про тотожність спектрів зроблено у всіх 16 випадках (для всіх смуг поглинання використовували єдине значення $b_i = 6 \text{ см}^{-1}$, рис. 1б).

В розділі 3 «Хіміко-аналітичні характеристики твердофазних аналітичних реагентів на основі органо-кремнеземних гібридних матеріалів» обговорено засади і розрахункові підходи КФХА, наведено алгоритм одночасної оцінки ефективної сорбційної ємності та констант сорбційних рівноваг при описі властивостей твердофазних аналітичних реагентів на основі органо-кремнеземних гібридних матеріалів.

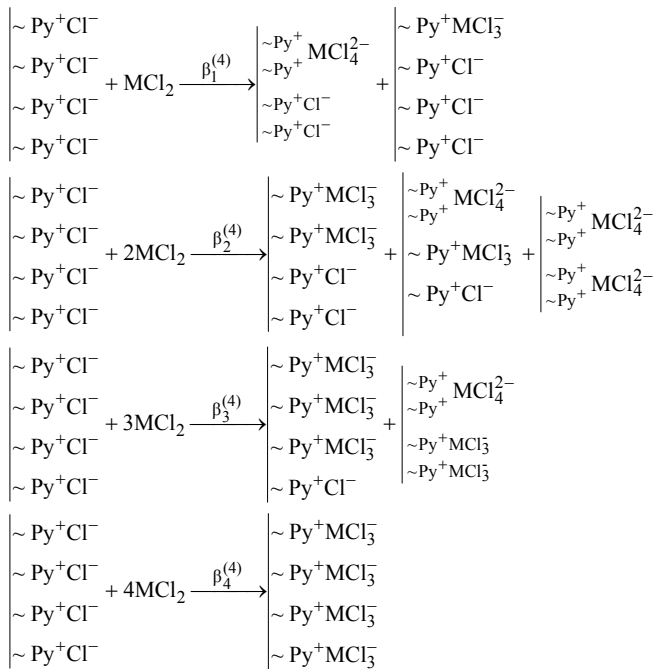


Рис. 2. Модель тетрадентатного зв'язування для опису адсорбції на поверхні матеріалу SiPy^+Cl^- .

моделей можуть не мати оптимальних статистичних властивостей, якщо порушується гіпотеза про нормальний розподіл похибок результатів вимірювань. В роботі запропоновано підхід, що дозволяє на основі об'єднання принципів робастного оцінювання й методів теорії нечітких множин отримувати більш об'єктивну інформацію про хіміко-аналітичні характеристики сорбентів, ніж та, яку забезпечують традиційні методи. Методичною основою підходу є модель полідентатного зв'язування, що описує неідеальну сорбцію як прояв ефектів кооперативності. В моделі реакційну поверхню матеріалу представляють як сукупність центрів $\overline{Q_Z}$, кожен з яких містить Z активних груп Q , питома

концентрація центрів $\overline{Q_Z}$ дорівнює $\frac{t_Q}{Z}$. Зв'язування частинок сорбату центрами $\overline{Q_Z}$

розглядають як ступінчатий процес, а сорбційні рівноваги описують Z константами рівноваги $\beta_i^{(Z)}$, де i – номер ступеню (див. рис. 2).

Одна з проблем моделювання сорбційних рівноваг полягає в тому, що ефективна ємність сорбента (t_Q , моль·г⁻¹) може значно відрізнятися від теоретичної (T). Якщо стійкість сорбційних комплексів не дуже велика (константа сорбційної рівноваги $\beta < 10^3 - 10^4 \text{ л·моль}^{-1}$), навіть у разі ідеальної сорбції одночасне визначення β і t_Q за ізотермою адсорбції являє собою складну задачу. А якщо адсорбція є неідеальною, прості прийоми визначення ефективної ємності (наприклад, за ділянками насичення на ізотермах адсорбції) взагалі втрачають застосовність. Крім того, при розрахунках слід враховувати, що МНК-оцінки параметрів

В КФХА моделі рівноважних систем знаходять, аналізуючи залежності рівноважних властивостей досліджуваної системи A (наприклад, адсорбції сорбату) від початкового складу системи. Побудову моделі полідентатного зв'язування починають з малого значення Z (наприклад, $Z = 2$).

Відповідні оцінки $\beta_i^{(Z)}$ розраховують оптимізацією підходящого функціоналу й оцінюють адекватність моделі. Якщо модель є неадекватною, значення Z збільшують і знов обчислюють $\beta_i^{(Z)}$. Процес продовжують до побудови адекватної моделі. В запропонованому алгоритмі для фіксованих значення t_Q і Z параметри $\beta_i^{(Z)}$ знаходили методом M -оцінювання за П. Хьюбером. M -оцінки обґрунтовуються методом максимуму правдоподібності, якщо густина розподілу експериментальних похибок $A(\varepsilon)$ $\rho(\varepsilon) = \frac{[(100 - \delta) \cdot \tau(0, \sigma_{\text{Gauss}}) + \delta \cdot h(\varepsilon)]}{100}$, де $\tau(0, \sigma_{\text{Gauss}})$ – густина нормального розподілу з нульовим середнім і стандартним відхиленням σ_{Gauss} , $h(\varepsilon)$ – густина ймовірності «грубих промахів», що має хвости більш довгі, ніж розподіл Гауса, δ – інтенсивність грубих промахів, %. Мінімізують функціонал

$$U(|\beta\rangle) = \sum_{k=1}^N \rho(\xi_k), \quad (7)$$

де k – номер точки ізотерми сорбції, N – їх число, $|\beta\rangle$ – вектор підгінних параметрів

моделі, функція втрат $\rho(\xi_k) = \begin{cases} 0.5 \cdot \xi_k^2 & \text{при } |\xi_k| \leq c_{\text{out}} \\ c_{\text{out}} \cdot |\xi_k| - 0.5 \cdot c_{\text{out}}^2 & \text{при } |\xi_k| > c_{\text{out}} \end{cases}$, зважена нев'язка

$\xi_k = \sqrt{w_k} \cdot \Delta_{lk}$, c_{out} – параметр, значення якого розраховують виходячи із заданої інтенсивності промахів, w_k – статистична вага k -го вимірювання, нев'язка $\Delta = A^{\text{модель}} - A^{\text{експ}}$, $w_k = 1 / \sigma^2(A_k)$, $\sigma^2(A_k)$ – дисперсія A_k . Виконують серію розрахунків, варіюючи значення δ від 0 (відповідає МНК) до 100% (відповідає оцінкам методу найменших модулів). При $\delta > 0$ оцінки є робастними. Доцільно разом з точковими оцінками $|\beta\rangle^*$, які відповідають мінімуму функціоналу (7), визначати довірчу область R_β , в якій ймовірність знаходження $|\beta\rangle_{\text{true}}$ дорівнює $P(|\beta\rangle_{\text{true}} \in R_\beta) = \gamma$, де γ – ймовірність (наприклад, 0.95). Z -вимірний еліпсоїд, який обмежує довірчу область R_β з наближеною ймовірністю γ , будували із використанням коваріаційної матриці параметрів $D(|\beta\rangle^*)$.

Кожному вектору $|\beta\rangle$ співставляли міру адекватності апроксимації експериментальних даних – значення статистики $\chi_{\text{експ}}^2 = \sum_{k=1}^N \xi_k^2$. Модель визнавали адекватною, якщо для заданого рівня значущості α (як правило, 0.05) значення статистики $\chi_{\text{експ}}^2$ були менше відповідного критичного значення χ^2 для числа ступенів свободи $f = N - z$. При M -оцінюванні f коригували:

$$f = (N - z) \cdot \{1 + 0.5 \gamma_2 \cdot (N - z)/N\}^{-1}, \quad (8)$$

де γ_2 – вибірковий коефіцієнт ексцесу розподілу нев'язок ξ_k .

Оцінюючи за ізотермами сорбції хіміко-аналітичні характеристики сорбентів, спочатку знаходили інтервал можливого варіювання t_Q (всі t_Q із цього інтервалу допускають побудову адекватних моделей). На другому етапі набір адекватних моделей з параметрами $|\theta\rangle = |\lg \beta_i; t_Q\rangle$ зводили до однієї кінцевої моделі з набором параметрів $|\theta^{\text{final}}\rangle = |\lg \beta_i^{\text{final}}; t_Q^{\text{final}}\rangle$.

Моделювання виконували для значень t_Q , рівномірно розподілених в інтервалі $0 < t_Q \leq T$ (T – теоретична ємність). Для кожного з цих t_Q при різних значеннях інтенсивності грубих промахів δ знаходили M -оцінки Z невідомих $\lg \beta_i$. На основі цих розрахунків визначали інтервал можливого варіювання t_Q , а всім випробуваним t_Q у відповідність ставили довірчі еліпсоїди $R_{|\lg \beta_i\rangle}$ і значення статистик $\chi_{\text{експ}}^2$. Приймали як допустимі всі моделі, адекватні експерименту, а при формуванні кінцевого набору параметрів забезпечували більший внесок моделей з меншими значеннями $\chi_{\text{експ}}^2$. Додержання цієї вимоги забезпечували, поводячись з наборами параметрів $|\theta\rangle$ як з багатовимірними нечіткими числами. Для кожної адекватної моделі функції приналежності задавали двома способами:

$$\mu_v^I = g \cdot \exp(-\chi_{\text{експ},v}^2), \quad v = 1, 2, \dots, V, \quad (9)$$

де v – номер моделі (набору шуканих параметрів), V – загальне число розглянутих моделей, g – нормувальний множник, що забезпечує $\mu = 1$ для моделі з найменшим значенням $\chi_{\text{експ}}^2$ ($\chi_{\text{експ min}}^2$), і

$$\mu_v^{\text{II}} = \exp\left(-0.5(\chi_v^2 - \chi_{\text{експ min}}^2)^2\right). \quad (10)$$

Довірчі області $R_{\theta,v}$ для всіх моделей представляли наборами параметрів θ_{vm} , $m = 1, 2, \dots, M$, де M – число наборів параметрів. Кожний набір θ_{vm} включав значення t_Q , що відповідає v -й моделі, і Z значень $\lg \beta_i$. Останні були рівномірно розподілені в еліпсоїді R_{β} . Для компонентів множини θ_{vm} функції приналежності задавали як

$$\mu_{vm, \lg \beta_i} = \begin{cases} \frac{1}{M} \mu_v, & \text{якщо } \beta_i \text{ визначений,} \\ 0, & \text{якщо } \beta_i \text{ надлишковий,} \end{cases} \quad \text{Кінцеві оцінки } |\theta^{\text{final}}\rangle \text{ знаходили,}$$

$$\mu_{vm, t_Q} = \frac{1}{M} \mu_v.$$

використовуючи метод центроїдної дефазифікації:

$$\theta_y^{\text{final}} = \frac{\sum_{v,m} \theta_{vm,y} \cdot \mu_{vm,y}}{\sum_{v,m} \mu_{vm,y}}, \quad y = 1, 2, \dots, Y, \quad Y = Z + 1. \quad (11)$$

Ефективність запропонованого алгоритму перевірили при моделюванні протолітичних рівноваг у розчині гліцину за даними рН-метричного титрування. Розроблений підхід використали для оцінювання хіміко-аналітичних характеристик нових орґано-кремнеземних матеріалів – силікагелів, вкритих 3-н-про-

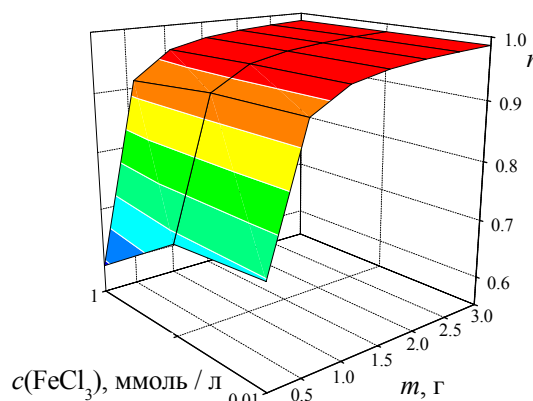
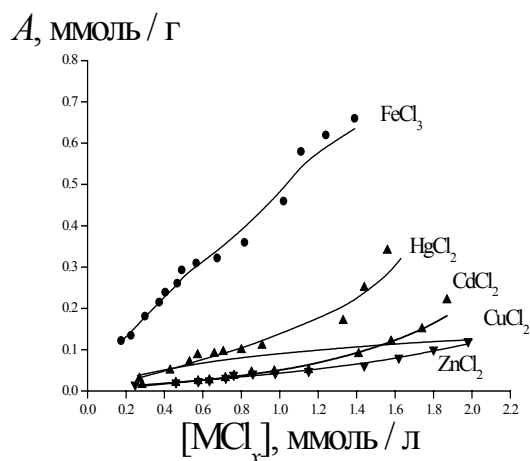


Рис. 4. Експериментальні (точки) й розраховані (лінії) ізотерми адсорбції FeCl_3 матеріалом SiPy^+Cl^- з етанольного хлоридів металів на поверхні SiPy^+Cl^- .

Рис. 5. Залежність ступеню вилучення розчину.

Таблиця 2. Характеристики матеріалу $\text{SiPic}^+\text{Cl}^-$

		Формула для функції приналежності					
		(9)	(10)	(9)	(10)	(9)	(10)
Параметри моделі	Сіль	ZnCl_2		CdCl_2		HgCl_2	
	$\lg \beta_1^{(2)}$	11.8 (0.2)	11.8 (0.2)	11.2 (0.1)	11.2 (0.1)	—	—
	$\lg \beta_2^{(2)}$	18.8 (0.4)	18.8 (0.4)	19.6 (0.2)	19.6 (0.2)	6.9 (0.3)	6.9 (0.3)
	t_Q , ммоль / г	0.48	0.48	0.24	0.24	0.96	0.96

Таблиця 3. Характеристики матеріалу SiPy^+Cl^-

		Формула для функції приналежності									
		(9)	(10)	(9)	(10)	(9)	(10)	(9)	(10)	(9)	(10)
Параметри моделі	Сіль	ZnCl_2		CdCl_2		HgCl_2		CuCl_2		FeCl_3	
	$\lg \beta_1^{(4)}$	2.65 (0.03)	2.63 (0.02)	2.42 (0.04)	2.41 (0.04)	2.8 (0.1)	2.8 (0.1)	3.14** (0.03)	3.14** (0.03)	3.7 (0.1)	3.7 (0.1)
	$\lg \beta_2^{(4)}$	*	*	*	*	5.4 (0.3)	5.4 (0.3)	5.20** (0.05)	5.21** (0.07)	6.7 (0.1)	6.7 (0.1)
	$\lg \beta_4^{(4)}$	10.23 (0.05)	10.25 (0.05)	10.40 (0.06)	10.41 (0.06)	11.0 (0.2)	11.0 (0.2)	—	—	12.8 (0.1)	12.8 (0.1)
t_Q , ммоль / г	0.53	0.53	0.74	0.74	0.77	0.77	0.27	0.27	0.83	0.83	

Надлишковими параметрами для всіх моделей тетрадентатного зв'язування є $\lg \beta_3^{(4)}$, для моделей, позначених *, надлишковими параметрами також є $\lg \beta_2^{(4)}$.

** Параметри моделі бідентатного зв'язування.

ВИСНОВКИ

В роботі розв'язано актуальну задачу розвитку хемометричних методів обробки даних, що дозволяє підвищити достовірність результатів якісного хімічного аналізу та забезпечує надійне оцінювання хіміко-аналітичних характеристик твердофазних аналітичних реагентів на основі гібридних органо-кремнеземних матеріалів.

1. Показано, що найважливішими метрологічними характеристиками методик виявлення з бінарним відгуком доцільно вважати межу виявлення та інтервал ненадійності, які знаходять з кривих ефективності; для представлення кривих ефективності достатньо обмежитися лише двома функціями – логістичного та експоненційного розподілів.
2. На основі теорії нечітких множин створено робастний алгоритм оцінювання параметрів кривих ефективності за емпіричними залежностями частот виявлення від концентрації аналітів.
3. На основі використання зазначеного алгоритму для обробки 27 масивів з даними про залежності частот виявлення аналітів від їхніх концентрацій встановлено, що робастні оцінки параметрів кривих ефективності та метрологічні характеристики методик виявлення практично не відрізняються від оцінок, отриманих із використанням нелінійного зваженого МНК.
4. Способи призначення статистичних ваг за моделями похибок, що припускають рівноточність частот виявлення або їх біноміальний розподіл, приводять до близьких оцінок підгінних параметрів. Таким чином, обґрунтовано можливість застосування незваженого нелінійного МНК для оцінювання метрологічних характеристик методик виявлення з бінарним відгуком.
5. Розроблений алгоритм ідентифікації сполук за масивами їх спектральних чи хроматографічних характеристик, заснований на використанні апарату теорії нечітких множин. Алгоритм мінімально залучає апріорні припущення про властивості експериментальних даних та забезпечує достатню стійкість висновків про тотожність аналіта й еталона до варіювання умов експерименту.
6. Використання нової розрахункової процедури при розв'язанні задачі обробки даних кількісного фізико-хімічного аналізу дозволяє подолати труднощі, пов'язані з одночасним визначенням хіміко-аналітичних характеристик органо-кремнеземних гібридних матеріалів (ефективної сорбційної ємності і констант сорбційних рівноваг).
7. Вперше визначено хіміко-аналітичні характеристики двох нових твердофазних аналітичних реагентів на основі органо-кремнеземних гібридних матеріалів та встановлено умови їхнього використання для вилучення низки хлоридів металів з водних та етанольних розчинів.

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом : монографія / [Ю.В. Холин, Н.А. Никитина, **А.В. Пантелеймонов** та ін.] – Харьков: Тимченко, 2008. – 128 с. Рекомендовано до друку Вченою Радою Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, протокол № 7 від 27.06.2008 р.

Здобувачем обґрунтовано скорочений список метрологічних характеристик методик виявлення з бінарним відгуком і вибір функцій логістичного й експоненційного розподілів для представлення кривих ефективності, співставлено способи призначення статистичних ваг при розрахунку параметрів кривих ефективності, випробувано метод кривих Пірсона, розроблено робастний алгоритм оцінювання параметрів на основі теорії нечітких множин, оцінено метрологічні характеристики 27 методик виявлення аналітів; здобувач брав участь в обговоренні результатів і написанні монографії.

2. Островская В.М. Тест-метод определения суммы металлов реактивной индикаторной бумагой и его метрологические характеристики / В.М. Островская, Е.А. Решетняк, Н.А. Никитина, **А.В. Пантелеймонов**, Ю.В. Холин // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 10. – С. 995-1002.

Здобувач реалізував алгоритм оцінювання метрологічних характеристик систем виявлення з бінарним відгуком, брав участь в обговоренні результатів і підготовці публікації.

3. Пантелеймонов А.В. К разработке нечетких критериев идентификации в качественном химическом анализе / **А.В. Пантелеймонов**, Ю.В. Холин // Вісник Харківського національного ун-ту. – 2005. – № 669. – Хімія. Вип. 13 (36). – С. 128-133.

4. Magosso H.A. Synthesis, characterization and metal adsorption properties of the new ion exchanger polymer 3-*n*-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane chloride / H.A. Magosso, **A.V. Panteleimonov**, Y.V. Kholin, Y. Gushikem // J. Colloid and Interf. Sci. – 2006. – V. 303. – P. 18-24.

Здобувач провів моделювання сорбційних властивостей матеріалу, визначив його хіміко-аналітичні характеристики, взяв участь в обговоренні результатів і підготовці публікації.

5. Lucho A.M.S. Simulation of adsorption equilibria on hybrid materials: Binding of metal chlorides with 3-*n*-propylpyridiniumsilsesquioxane chloride ion exchanger / A.M.S. Lucho, **A.V. Panteleimonov**, Y.V. Kholin, Y. Gushikem // J. Colloid and Interf. Sci. – 2007. – V. 310. – P. 47-56.

Здобувач реалізував алгоритм одночасної оцінки хіміко-аналітичних характеристик матеріалу, провів моделювання сорбційних рівноваг, взяв участь в обговоренні результатів і підготовці публікації.

6. Холин Ю.В. Некоторые методические и вычислительные проблемы количественного физико-химического анализа / Ю.В. Холин, С.А. Мерный, Д.С. Коняев, **А.В. Пантелеймонов** // В кн.: Научное наследие Н.А. Измайлова и

актуальные проблемы физической химии. – Харків: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2007. – С. 525-553.

Здобувач випробував розроблений алгоритм одночасного оцінювання констант рівноваг і початкових (загальних) концентрацій реагентів у задачах фізико-хімічного аналізу при дослідженні протолітичних рівноваг у водному розчині гліцину, взяв участь в обговоренні результатів і підготовці публікації.

7. Пантелеймонов А.В. Математические методы проверки гипотез в тестовом анализе / **А.В. Пантелеймонов**, Е.А. Решетняк, Ю.В. Холин // Тези доп. Четвертої Всеукр. конф. студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ. – 2003. – С. 13-14.

Здобувач реалізував алгоритм оцінки параметрів кривих ефективності нелінійним МНК, виступив з усною доповіддю.

8. Пантелеймонов А.В. Усовершенствованный метод исследования метрологических характеристик методик визуального тестового анализа / **А.В. Пантелеймонов**, Ю.В. Холин // Тези доп. П'ятої Всеукр. конф. студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ. – 2004. – С. 151.

9. Panteleimonov A.V. Application of fuzzy sets theory to solving tasks of multicomponent qualitative analysis / **A.V. Panteleimonov**, Yu.V. Kholin // Book of abstracts of Intern. conf. «Analytical Chemistry and Chemical Analysis». – Kyiv. – 2005. – P. 48.

10. Пантелеймонов А.В. Вычислительные аспекты определения метрологических характеристик методик визуального тестового анализа / **А.В. Пантелеймонов**, Ю.В. Холин // Матеріали сесії Наукової Ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія». – Харків. – 2007. – С. 32.

11. Kholin Yu. Chemometric tools at building models of equilibria on surfaces of hybrid silica-organic materials / Yu. Kholin, **A. Panteleimonov** // Book of abstracts of Intern. conf. «Modern Physical Chemistry for Advanced Materials». – Kharkiv. – 2007. – P. 304-306.

12. Kholin Yu. Metrological characteristics of visual test analysis: chemometric consideration and new computational tools / Yu. Kholin, A. Panteleimonov // Book of abstracts of 4th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry. – Sunny Beach, Bulgaria. – 2007. – P 141.

13. **Пантелеймонов А.В.** Скрининг с помощью тест-систем: метрологические характеристики и вычислительные аспекты их определения / А.В. Пантелеймонов // Материалы XV Межд. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008». Химия. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. – 2008. – С. 60.

АНОТАЦІЯ

Пантелеймонов А.В. Нові хемометричні засоби обробки даних аналітичного експерименту. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія. – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 2008.

В роботі надано рекомендації з метрології бінарного тестування, обґрунтовано набір метрологічних характеристик методик виявлення з бінарним відгуком. В якості функцій, що подають криві ефективності, рекомендовано застосовувати функції логістичного та експоненційного розподілу. Нелінійний незважений МНК рекомендовано як розрахунковий засіб для визначення підгінних параметрів апроксимуючих функцій. Показано, що він дає оцінки, що збігаються з робастними, одержаними на основі використання теорії нечітких множин.

Розроблено алгоритм ідентифікації сполук, який базується на розрахунку ступеню приналежності аналіту та еталону одній сполуці за допомогою теорії нечітких множин.

Вперше визначено хіміко-аналітичні характеристики двох нових органо-кремнеземних матеріалів за допомогою нового методу, що описує неідеальну адсорбцію в рамках моделі полідентатного зв'язування та як розрахункові засоби використовує методи робастного M -оцінювання за Хьюбером та засоби теорії нечітких множин.

Ключові слова: хеометрія, методики виявлення з бінарним відгуком, ідентифікація, органо-кремнеземні матеріали, теорія нечітких множин.

АННОТАЦІЯ

Пантелеймонов А.В. Новые хеометрические способы обработки данных аналитического эксперимента. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия. – Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, 2008.

В работе даны рекомендации по метрологии бинарного тестирования, обоснован набор метрологических характеристик методик обнаружения с бинарным откликом, приведены соответствующие расчетные алгоритмы и процедуры. Показано, что определение метрологических характеристик методик с бинарным откликом целесообразно проводить путем исследования кривых эффективности. В качестве функций, аппроксимирующих кривые эффективности, рекомендовано применять функции логистического и экспоненциального распределений. Изучено влияние способа назначения статистических весов на искомые характеристики и доказана возможность проведения расчетов в рамках модели, предполагающей равнозначность эмпирических частот обнаружения аналита. В качестве расчетной процедуры для определения подгонных параметров аппроксимирующих функций рекомендован нелинейный невзвешенный МНК.

Разработан алгоритм идентификации соединений, основанный на вычислении степени принадлежности аналита и эталона одному соединению с

помощью расчетной процедуры, использующей формализм теории нечетких множеств. Исследованы свойства предлагаемого критерия и показана его малая чувствительность к возможному варьированию характеристик аналита и эталона в зависимости от экспериментальных условий.

Впервые определены химико-аналитические характеристики (константы адсорбционных равновесий и эффективные емкости) двух новых органо-кремнеземных материалов – силикагелей, покрытых 3-*n*-пропил(4-метилпиридиний) силсесквиоксан хлоридным полимером и 3-*n*-пропилпиридиний силсесквиоксан хлоридным полимером. Неидеальная адсорбция описана в рамках модели полидентатного связывания. В качестве расчетных средств использованы методы робастного *M*-оценивания по Хьюберу и алгоритмы теории нечетких множеств. Определены условия извлечения хлоридов металлов из водных и этанольных растворов с использованием органо-кремнеземных материалов в качестве сорбентов.

Ключевые слова: хемометрия, методики обнаружения с бинарным откликом, идентификация, органо-кремнеземные материалы, теория нечетких множеств.

SUMMARY

Panteleimonov A.V. New chemometrical tools for handling data of analytical experiment. – Manuscript.

The thesis for a candidate's degree in chemical science by speciality 02.00.02 – analytical chemistry. – V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2008.

The thesis deals with metrology of binary testing. A certain set of metrological characteristics is proven to be useful in this context. The logistic and exponential distribution functions are recommended for approximation of performance characteristic curves. The non-linear LSM is recommended as a method for determining fitting parameters of the approximation functions. It is shown that LSM-estimations are closely to robust estimations obtained with the use of the fuzzy sets theory.

An algorithm for identification of compounds has been developed. The algorithm is based on the fuzzy sets theory. It allows labeling the analyte and the standard as the same compound.

The analytical characteristics of two new silica hybrid materials have been determined for the first time. This is done with the aid of a new method which describes a non-ideal adsorption within the polydentate binding model. Methods of Huber *M*-estimations and the fuzzy sets theory provided the background of the algorithm.

Keywords: chemometrics, binary testing, identification, silica-organic materials, fuzzy sets theory.