

Министерство образования и науки РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

Анализ смесей по данным спектрометрии с использованием  
хеометрики

АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ  
БАКАЛАВРА

Студентки 4 курса 411 группы

Направления 04.03.01 – Химия

Института химии

Баранковой Ксении Сергеевны

Научный руководитель

доктор хим. наук, профессор  С. П. Муштакова

Заведующий кафедрой

член-корр. РАЕН

доктор хим. наук, профессор  С. П. Муштакова

Саратов 2016

## **Введение**

Сегодня невозможно представить анализ сложных данных без обработки и использования на практике математических методов, в особенности многооткликowych экспериментов. Развитие этого направления привело к созданию специализированной дисциплины - хеометрики, которая применяет математические, статистические и логические методы для построения или отбора оптимальных методов измерения, планирования эксперимента, а также для извлечения наиболее важной информации из экспериментальных данных [2].

Соединения, входящие в состав реальных систем, очень часто содержат похожие или идентичные функциональные группы. Химический анализ таких смесей сложен, что делает поиск методов разделения и условий их применения привлекательным [2,3].

Методика таких анализов требует сопоставления вычисленных и экспериментальных спектральных кривых на автоматическом уровне. Далее, использование многомерных спектров открывает возможность перевода анализа на безэталонную основу, тем самым целиком исключив необходимость привлечения теоретических методов расчета спектров [1].

Алгоритмы декомпозиции дают хорошие оценки относительных концентраций соединений на основе спектрометрических данных смесей безотносительно степени перекрытия спектров их компонентов.

## **Основное содержание работы**

В данной работе для разложения спектров использовали метод независимых компонент (алгоритм MILCA). Данный метод используется для количественного и качественного анализа смесей по

спектрам в различных спектральных областях. На базе синтетических и экспериментальных смесей показано, что MILCA во многих случаях превосходит специализированные методы хемометрики.

В общей с методами хемометрики постановке, метод основывается на матричной смеси в виде:

$$\mathbf{X} = \mathbf{AS}, (1)$$

где  $\mathbf{X}$  -  $\mathbf{M} \times \mathbf{N}$  матрица из  $\mathbf{M}$  измеренных спектров смесей,  $\mathbf{S}$  -  $\mathbf{K} \times \mathbf{N}$  матрица из  $\mathbf{K}$  неизвестных спектров “чистых” компонент ( $\mathbf{N}$  - число отсчетов в спектрах по длине волны),  $\mathbf{A}$  -  $\mathbf{M} \times \mathbf{K}$  матрица смешивания (неизвестных концентраций). Задача состоит в реконструкции  $\mathbf{S}$  и  $\mathbf{A}$  (прогноз) по наблюдаемой  $\mathbf{X}$ , предполагая, что исходные “чистые” компоненты наименее зависимы между собой (гипотеза).

Данная модель линейна и подчиняется закону Бугера - Ламберта - Бера. То есть она работает в случае малых интенсивностей сигналов индивидуальных компонент и при условии их независимости друг от друга [3].

Получение же абсолютных концентраций аналитов требует проведения дополнительных экспериментов, в которых необходимо использовать образцы стандартного состава.

Таким образом, перспективным направлением в развитии методов декомпозиции спектральных кривых является разработка методик нахождения абсолютных концентраций без использования натуральных образцов стандартного состава. Ранее был разработан подход для безэталонного анализа многокомпонентных смесей с перекрывающимися спектрами на основе ЯМР спектроскопии. Концентрацию аналита (в мг/л) в многокомпонентных смесях рассчитывают по следующей формуле:

$$C = \frac{I \cdot SW \cdot MW \cdot NS_{RS}}{SI \cdot ERETIC \cdot N \cdot NS_x \cdot DF} \quad (2),$$

где **MW** – молекулярная масса определяемого вещества, **SW** – ширина развертки спектра, **DF** - коэффициент разбавления пробы, **NS<sub>x</sub>** и **NS<sub>RS</sub>** - количество сканирований для спектра образца и калибровочного раствора, **SI** – число точек в спектре, **N** – число протонов, характеризующих данный сигнал, **ERETIC** – фактор пересчета, определяемый по спектру калибровочного раствора, равный числу ммоль, приходящихся на один протон, при данных условиях регистрации спектра.

В данной работе предложен подход для количественного анализа многокомпонентных смесей на основе электронных и ИК - спектров.

За основу взят один из основных законов спектроскопии, закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (3)$$

и вытекающий из него способ нахождения концентраций веществ – метод стандартов:

$$\frac{A_{cal}}{c_{cal}} = \frac{A_x}{c_x} \quad (4),$$

где **A** – интенсивность сигнала, а **c** – концентрация компонента для калибровочного раствора (**cal**) и неизвестного раствора (**x**), соответственно.

Из формулы (4) следует, что

$$c_x = \frac{A_x c_{cal}}{A_{cal}} \quad (5).$$

В отличие от одномерного анализа, при использовании ИСА требуется не один стандартный раствор аналита, а система (как

минимум две смеси), содержащая искомым анализ. Аналогично подходу, применяемому нами для ЯМР спектроскопии, вместо интенсивности сигнала в формуле (5) использовали произведение значения интегральной интенсивности полосы выделенного независимого компонента (отвечающему искомому анализу) на его соответствующую относительную ICA концентрацию в конкретной смеси [4].

#### **Алгоритм анализа:**

1. Регистрируются спектры смеси, содержащей искомым анализ. Для простоты рекомендуется использовать две двухкомпонентные смеси.
2. Проводится разложение спектров этой системы и рассчитываются относительные концентрации и интегральная интенсивность в единицах MILCA.
3. Производится декомпозиция спектров анализируемых смесей, идентификация выделенных спектров, расчет относительных концентраций и интегральных интенсивностей
4. Рассчитывается концентрации искомого анализа в смесях относительно калибровочной системы.

Шаги 1 и 2 необходимо проделать только один раз для каждого анализа.

В качестве примера приведен алгоритм расчета концентрации компонентов (на примере системы пирен - фенантрен):

- Калибровочная смесь

1) Были взяты спектры двухкомпонентной системы пирен - фенантрен со следующим составом, приведенными в табл.1:

Таблица 1

**Состав смесей анализируемых аналитов**

Смесь	Фенантрен	Пирен
1	1	1
2	2	1

2) Производили разложение всего выделенного спектра системы и рассчитывали относительные концентрации и интегральную интенсивность в единицах MILCA (табл. 2):

Таблица 2

**Результаты расчета системы пирен - фенантрен (ед. MILCA)**

Выделенные концентрации (отн. единицы)		
Смесь	Фенантрен	Пирен
1	0,72	0,77
2	1,4	0,76
Интегральная интенсивность		
Значение	9322,6	2575,4

- Искусственная смесь

Регистрировали спектры смесей и проводили их разложение, идентификацию спектров, расчет относительных концентраций и интегральных интенсивностей искомого компонента в единицах MILCA (табл. 3):

Таблица 3

**Результаты расчета системы пирен - фенантрен (ед. МІЛСА)**

Выделенные концентрации (отн. единицы)		
Смесь	Фенантрен	Пирен
1	0,37	1,6
2	2,1	0,42
Интегральная интенсивность		
Значение	9364	2420,5

Проводили расчет концентрации искомого компонента (в данном случае пирена) в смесях относительно калибровочных.

Полученные результаты содержания пирена в смесях представлены в табл. 4:

Таблица 4

**Результаты расчета содержания пирена в смесях (моль/л)**

Смесь	Введено	Найдено
1	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
2	$5 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$

В качестве еще одного примера приведена табл. 5 с рассчитанными концентрациями индивидуальных компонент в смесях полициклических углеводородов (ПЦУ):

Таблица 5

**Результаты определения ПЦУ в модельных смесях (моль/л)**

ПЦУ	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3	Среднее значение	Станд-ное откл-ние
Пирен					
Введено Найдено	$1,0 \cdot 10^{-5}$ $1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$ $1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$ $0,90 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,10 \cdot 10^{-5}$
Фенантрен					
Введено Найдено	$1,0 \cdot 10^{-5}$ $1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$ $1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$ $1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$0,16 \cdot 10^{-5}$
Флуорантен					
Введено Найдено	$1,0 \cdot 10^{-5}$ $1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$ $1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$ $1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$0,21 \cdot 10^{-5}$
Бензантрацен					
Введено Найдено	$1,0 \cdot 10^{-5}$ $1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$ $1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$ $1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$0,29 \cdot 10^{-5}$

Предложенный подход был использован для анализа смесей ароматических (бензол, толуол, о - ксилол) и полициклических (пирен, фенантрен, флуорантен, бензантрацен) углеводородов, витаминов (В<sub>6</sub>, РР, С) и поливитаминных комплексов Сана - Сол и Компливит.

Спектры индивидуальных компонентов и их смесей представлены на рис. 1 и на рис. 2. В качестве примера на рис. 1 показана трехкомпонентная смесь бензол - ксилол - толуол.

А

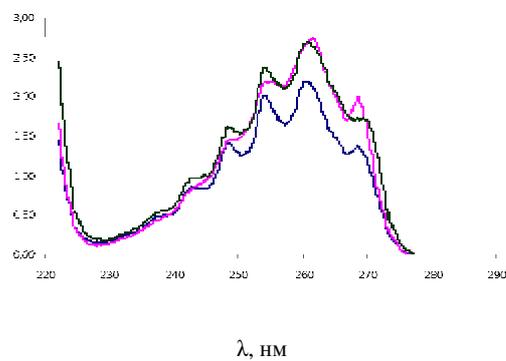
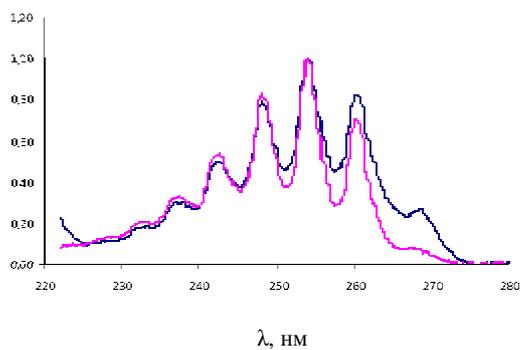


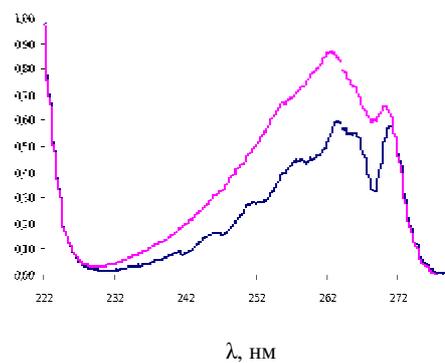
Рис. 1 Спектр смеси бензол (C =0,05 M) - толуол(C =0,05 M) - ксилол (C =0,05 M)

а



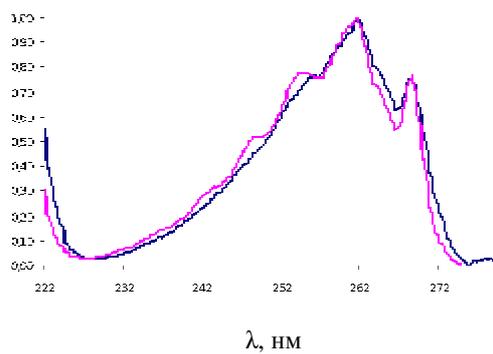
а

б



б

в



в

Рис. 2 Сопоставление выделенных и экспериментальных спектров а- бензол (R = 0.95); б - ксилол (R = 0.91); в - толуол (R = 0.98);

Полученные интегральные интенсивности и относительные концентрации для компонентов калибровочных смесей, могут быть использованы для определения этих же компонентов в разных объектах.

На основе разработанного подхода, проанализированы поливитаминовые комплексы “Сана - Сол” и “Компливит” на содержание витаминов (В6, С и РР), результаты представлены в табл. 6, спектры приведены на рис. 3 и 4.

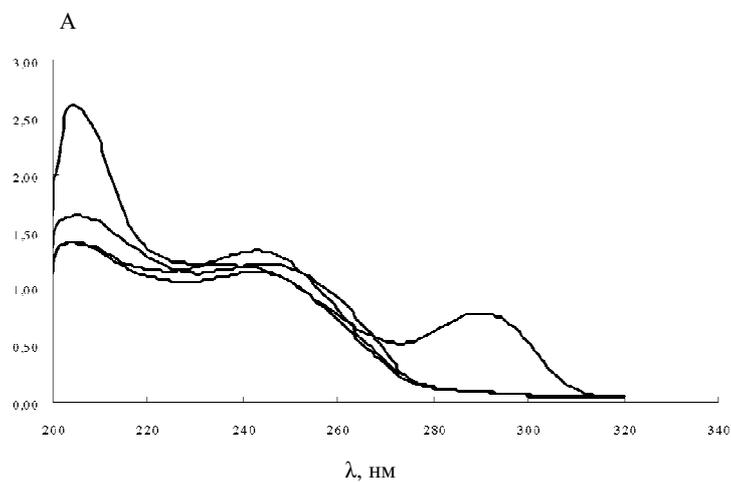
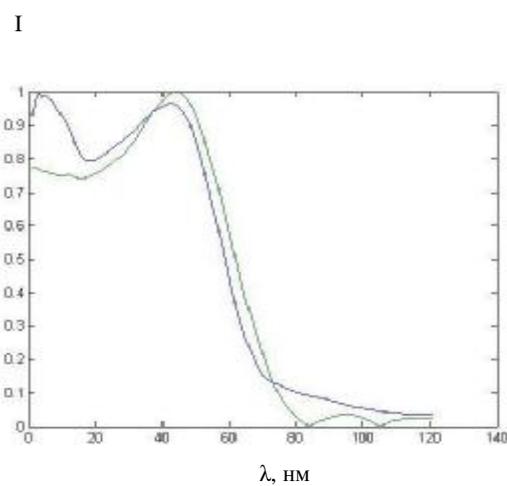
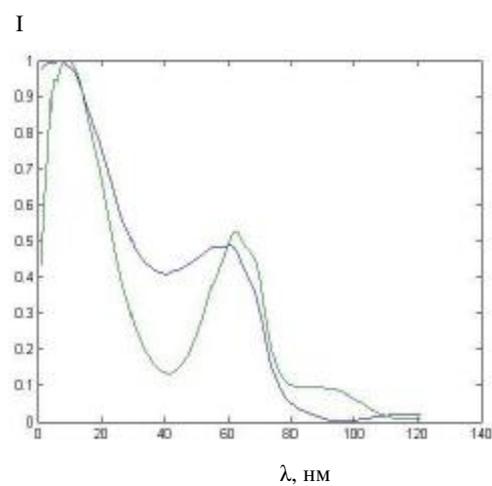


Рис. 3 Спектр препарата “Сана - Сол”;



а



б

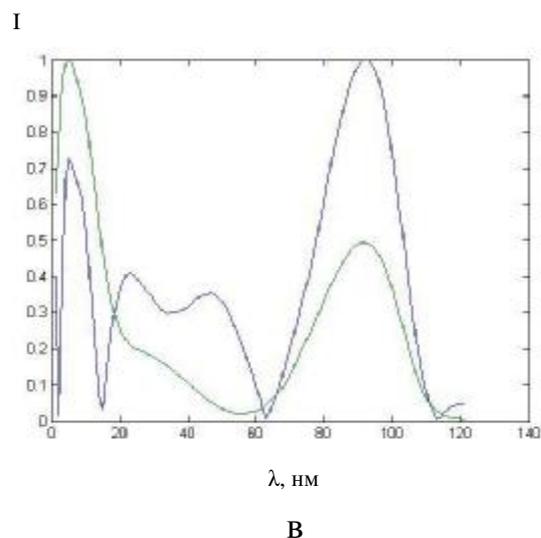


Рис. 4 Сопоставление выделенных и экспериментальных спектров витаминов: а - В<sub>6</sub>; б - РР; в - С (R = 0.95);

Таблица 6

**Результаты определения витаминов  
в поливитаминных комплексах (масс.%)  
(n = 3, p = 0.95)**

	В <sub>6</sub>	С	РР
Сана - Сол			
Заявлено	0,04	1,7	0,40
<b>МІЛСА</b>	<b>0,05 ± 0,01</b>	<b>1,9 ± 0,1</b>	<b>0,68 ± 0,05</b>
М - д добавок	0,09 ± 0,01	1,7 ± 0,1	0,48 ± 0,08
ВЭЖХ	0,06 ± 0,01	2,0 ± 0,1	0,50 ± 0,05
Компливит			
Заявлено	0,59	5,9	0,89
<b>МІЛСА</b>	<b>0,53 ± 0,04</b>	<b>4,8 ± 0,5</b>	<b>0,88 ± 0,03</b>
М - д добавок	0,51 ± 0,06	4,5 ± 0,5	0,86 ± 0,04
ВЭЖХ	0,60 ± 0,04	5,0 ± 0,5	0,86 ± 0,03

## **Заключение**

Предложен новый подход хемометрического метода независимых компонент (алгоритм MILCA) в сочетании с УФ- и ИК-спектрометрией для «безэталонного» анализа многокомпонентных смесей различных классов веществ: ароматические (бензол, толуол, оксилон, изооктан) и полиароматические (пирен, фенантрен, флуорантен, бензотрацен) углеводороды, витамины (В<sub>6</sub>, С, РР). В результатах исследования: погрешность измерений составляет 10-15%; коэффициенты корреляции в среднем не менее 0,92.

В преимуществах нового подхода стоит отметить, что мы можем качественно и количественно определить интересующие нас компоненты в смеси любого состава, относительно калибровочной смеси, созданной искусственно, математическим путем.

### **Преимущества:**

1. Одна калибровочная система для любой матрицы, содержащей искомый аналит.
2. Нет необходимости рассчитывать калибровочные факторы как в ЯМР спектроскопии.
3. Нет необходимости применять математические эталоны.

### **Требования:**

1. Как минимум 2 смеси для одного аналита с известной молярной концентрацией.
2. Хорошее качество ИСА декомпозиции спектров.

Предложенный метод весьма перспективен для анализа различных многокомпонентных смесей.

### **Список использованной литературы**

1. Грибов Л. А., Баранов В. И. Метод компьютерного сопоставления теоретических и экспериментальных спектров// Журнал аналитической химии. 2011. Т. 67. №2. С. 112 - 118;
2. Монахова Ю. Б., Астахов С. А., Муштакова С. П. Методы декомпозиции спектров различной природы// Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66. №4. С. 361 - 372;
3. Монахова Ю. Б., Астахов С. А., Муштакова С. П. Безэталонный спектральный анализ независимых компонент// Журнал аналитической химии. 2009. Т. 64. №5. С. 495;
4. Монахова Ю. Б., Муштакова С. П. Метод независимых компонент и принцип PULCON в многокомпонентном ЯМР анализе соединений с перекрывающимися сигналами// II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии. Материалы конференции. Краснодар. 2015. С. 102;