

## ПРИМЕНЕНИЕ ХЕМОМЕТРИЧЕСКИХ АЛГОРИТМОВ В СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ СМЕСЕЙ АНАЛИТОВ С ПОДОБНЫМИ СПЕКТРАМИ ПОГЛОЩЕНИЯ

**П.А. Бурюкина, И.В. Власова, К.А. Спиридонова**

*ФГБОУ «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»  
Российская Федерация, 644077, г. Омск, ул. Мира, 55  
[appolinariya2006@mail.ru](mailto:appolinariya2006@mail.ru)*

Поступила в редакцию 21 июля 2013 г.

Спектрофотометрия в сочетании с хемометрическими алгоритмами может быть применена для анализа смесей веществ с подобными спектральными характеристиками. Методы множественной линейной регрессии рекомендуется использовать в анализе 2-3-компонентных смесей, при увеличении числа аналитов целесообразно применять метод проекции на латентные структуры (ПЛС). Установлен оптимальный объем обучающих выборок для построения ПЛС-градуировок, при котором удается определять компоненты с погрешностями до 10-15 %.

**Ключевые слова:** метод множественной линейной регрессии, метод проекции на латентные структуры, спектрофотометрический анализ, подобные спектры поглощения.

**Бурюкина Полина Анатольевна** – магистрант кафедры аналитической химии ОмГУ им. Ф.М. Достоевского.

**Область научных интересов** – многокомпонентный анализ без разделения, хемометрические алгоритмы.

**Автор 2 опубликованных работ.**

**Власова Ирина Васильевна** – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии ОмГУ им. Ф.М. Достоевского.

**Опубликовано более 50 работ, в том числе 3 авторских свидетельства, 2 учебника.**

**Спиридонова Ксения Андреевна** – студент ОмГУ им. Ф.М. Достоевского.

Спектрофотометрический метод в сочетании с различными хемометрическими алгоритмами применяют в анализе смесей различного качественного и количественного состава без разделения компонентов. При этом решают задачи как отдельного определения аналитов, так и нахождения их суммарных содержаний. Анализ успешно можно провести, если формы спектров поглощения компонентов различны [1], не совпадают или не являются близкими максимумами поглощения [2] и т.д. Особую сложность вызывает анализ смесей, в которых аналиты имеют сильно перекрывающиеся и при этом схожие, или подобные спектры поглощения. В настоящий момент четкого определения и количественной оценки степени подобия спектров поглощения не существует. Чаще всего авторы оценивают подобие коэффициентов поглощения разных пар компонентов с помощью коэффициента корреляции ( $R$ ) или его квадрата ( $R^2$ ) [3, 4], или с помощью такого показателя, как степень перекрывания спектра ( $\sqrt{D}$ ) [5]. Высокие значения  $R^2$  или  $\sqrt{D}$  нередко встречаются между спектрами лекарственных веществ [6], пестицидов [7], тяжелых металлов [8], красителей в пищевых продуктах [9] и др.

Одним из наиболее простых методов математической обработки спектров смесей веществ с подобными спектральными характеристиками является производная спектрофотометрия. Но так в большинстве случаев анализируют смеси, содержащие два компонента [10, 11]. Достаточно простым и удобным является также метод множественной линейной регрессии (МЛР). И хотя данный алгоритм нередко дает большие погрешности в анализе сложных смесей, оптимизация спектрального диапазона [12] или выбор аналитических длин волн [13] позволяют определять компоненты с необходимой точностью. Для другого хемометрического алгоритма – декомпозиции спектров на независимые компоненты, подобие спектров является существенной проблемой и ограничивает его возможности [14] даже в случае анализа бинарных смесей.

Одним из популярных хемометрических алгоритмов, применяемым для определения компонентов в смесях с перекрывающимися спектрами, является метод проекции на латентные структуры (ПЛС). Для получения удовлетворительных результатов при построении ПЛС-градуировок определяют оптимальное число факторов (главных компонент – ГК), при этом оно может быть одинаковым для

всех компонентов, но чаще всего является разным [15]. В случае, когда выбор только оптимального числа ГК не позволяет с необходимой точностью определять компоненты смесей, прибегают к оптимизации спектрального диапазона [16, 17] или отдельных аналитических длин волн [18, 19]. К сожалению, рекомендаций, каким при этом должен быть объем обучающей выборки, если анализы имеют подобные спектры, в литературе нет.

Учитывая разнообразие применяемых хемотрических алгоритмов, важно уметь объективно оценивать их аналитические возможности, прежде чем выбрать наиболее подходящий для решения тех или иных задач. Целью данной работы является оценка аналитических возможностей двух распространенных методов - множественной линейной регрессии и проекции на латентные структуры в анализе смесей компонентов с подобными спектральными характеристиками.

## Экспериментальная часть

В работе использовали три группы соединений: алкалоиды пуринового ряда – теобромин (**Тб**), кофеин (**Кф**), теofilлин (**Тф**); кислотно-основные индикаторы – ализариновый красный S (**АКС**), феноловый красный (**ФК**), бромкрезоловый пурпурный (**БКП**), бромтимоловый синий (**БТС**); ионы металлов –  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , содержание которых определяли по поглощению их комплексов с [4-(2-пиридилазо)]резорцином (**ПАР**). Все индивидуальные вещества были марки «х.ч.». Исходные растворы готовили растворением точных навесок индикаторов (50 мг), солей металлов (500 мг) и реагента (250 мг) в дистиллированной воде, алкалоидов (50 мг) – в среде 0.01 н NaOH в мерной колбе на 250 см<sup>3</sup>. Точную концентрацию ионов металлов устанавливали методом комплексонометрического титрования. Рабочие растворы многокомпонентных смесей готовили путем разбавления и смешивания исходных растворов: в мерную колбу на 200 см<sup>3</sup> помещали аликвоты исходных растворов и доводили до метки соответствующим растворителем. Растворы смесей алкалоидов готовили в среде 0.01 н NaOH, индикаторов – в кислой среде, создаваемой фталатной буферной смесью (pH = 2.2). Растворы модельных смесей ионов металлов с ПАР готовили в колбе на 100 см<sup>3</sup>, помещая последовательно аликвоты исходных растворов солей металлов, 1.5 см<sup>3</sup> реагента ( $C_{\text{ПАР}}=4.6$  ммоль/дм<sup>3</sup>), 10.0 см<sup>3</sup> аммиачного буферного раствора (pH = 10.0). Концентрации индивидуальных соединений были подобраны так, чтобы оптические плотности смесей не превышали 0.8-1.0. Для алкалоидов и индикаторов концентрации в рабочих растворах варьировали в диапазоне 1-10 мкг/см<sup>3</sup>, для ионов металлов – от 0.3 до 7.0 мкмоль/дм<sup>3</sup>, что соответствует 0.06-0.50 мг/дм<sup>3</sup> и близко к значениям ПДК данных металлов в воде. Соотношение концентраций компонентов меняли от 1:1 до 1:10.

Подготовку к анализу водопроводной воды на содержание ионов тяжелых металлов проводили следующим образом. К аликвоте воды объемом 100.0 см<sup>3</sup> добавляли 3.0 см<sup>3</sup> реагента, 20.0 см<sup>3</sup> аммиачного буфера и доводили дистиллированной водой до метки в мерной колбе на 200.0 см<sup>3</sup>.

Спектры поглощения исследуемых растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-2000-01 в кюветах толщиной 1 см в спектральном диапазоне 220-300 нм с шагом 0.2 нм (смеси алкалоидов), или 300-600 нм с шагом 1 нм (смеси индикаторов и ионов металлов). В качестве растворов сравнения при снятии спектров смесей алкалоидов использовали 0.01 н NaOH, при снятии спектров смесей индикаторов и ионов металлов с ПАР – холостой раствор, содержащий дистиллированную воду и фталатный либо аммиачный буферный раствор соответственно.

Расчеты методом множественной линейной регрессии вели с использованием программы Optic-MLR, написанной в пакете MATLAB [20]. Данный метод применяли в варианте как прямой, так и непрямой градуировки, т.е. используя коэффициенты, рассчитанные по спектрам смесей известного состава. Для реализации метода проекции на латентные структуры использовали программу UNSCRAMBLER CLIENT 9.8. Правильность построения градуировок проверяли, используя тестовые смеси, как правило, не менее пяти. По результату определения  $i$ -го компонента  $j$ -ой тестовой смеси вычисляли относительную погрешность его определения ( $\delta_i$ ), затем извлекали квадратный корень из суммы квадратов погрешностей, усредненной по  $q$  тестовым смесям:

$$\bar{\delta}_{\text{ср}} = \sqrt{q^{-1} \cdot \sum_{i=1}^q \delta_i^2} \quad (1)$$

Вычисляли также обобщенную характеристику погрешности анализа тестовых смесей ( $\xi$ ), содержащих  $n$  компонентов, следующим образом:

$$\xi = \sqrt{\sum_{i=0}^n (\bar{\delta}_{\text{ср}})^2} \quad (2)$$

Обобщенную погрешность  $\xi$  удобно применять для сопоставления точности анализа одних и тех же смесей при использовании разных ПЛС-градуировок.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры поглощения теобромина, кофеина и теofilлина (рис. 1, А) и спектры растворов индикаторов (рис. 1, Б). Как видно, спектры сильно перекрываются, максимумы поглощения близки, формы спектров похожи. Вычисленные значения  $R^2$  между удельными коэффициентами поглощения разных пар соединений во всем спектральном диапазоне имели значения от 0.89 (для спектров теобромина и кофеина) до 0.99 (для спектров ФК и БКП).

Анализ бинарных смесей теобромина и кофеина методами МЛР и ПЛС оказался довольно простой задачей – и суммарные концентрации, и содержания отдельных компонентов в обоих случаях удается определить с погрешностями не более 2 % отн. Объем обучающей выборки для ПЛС-градуировки составил пять смесей, что соответствует рекомендациям [21], оптимальное число ГК – 4. Метод множественной линейной регрессии использовали без детализации спектральных диапазонов, в варианте прямой градуировки, т.е. с использованием коэффициентов, рассчитанных по спектрам растворов индивидуальных веществ.

Для анализа трехкомпонентных смесей алкалоидов уже потребовался более детальный подбор условий. Если суммарное содержание алкалоидов методом МЛР удастся определить без детализации диапазона, то для определения содержания отдельных компонентов потребовалась оптимизация диапазонов. При построении ПЛС-градуировки был увеличен объем обучающей выборки и вместо ожидаемых 7-ми использовали 11 смесей, и 6 главных компонент. Только в этом случае удалось определять содержания каждого компонента с погрешностями не более 4 % отн. (табл. 1). Сходимость определения отдельных компонентов и их суммы как методом МЛР, так и методом ПЛС при проведении трех параллельных анализов характеризовалась величиной Sr от 0.007 до 0.05.

Аналогичные исследования были выполнены для четырехкомпонентных смесей индикаторов. При анализе смесей методом МЛР (вариант не прямой градуировки) даже после оптимизации спектральных диапазонов погрешности определения

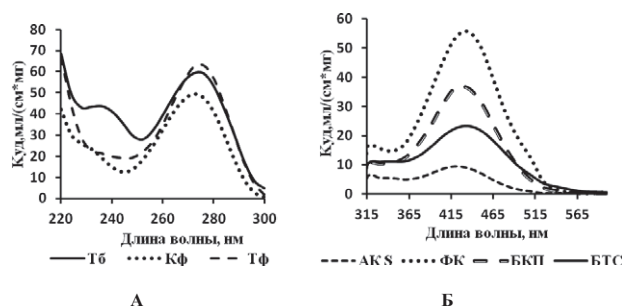


Рис. 1. Спектры поглощения веществ: А – алкалоидов в щелочной среде (рН = 10), Б – индикаторов в среде фталатного буферного раствора (рН = 2)

некоторых индикаторов составляли более 10 % (табл. 2). Суммарное содержание удалось определить с меньшей погрешностью. Таким образом, с увеличением числа компонентов с подобными спектральными характеристиками (более трех), метод МЛР может быть применен для нахождения только суммарных содержаний. Применять данный алгоритм для определения концентраций индивидуальных соединений, на наш взгляд, становится нецелесообразным.

При построении ПЛС-градуировок, предназначенных для анализа смесей индикаторов, варьировали объем обучающей выборки и число ГК. Лучшие результаты удалось получить по модели, построенной с использованием 19 смесей, задавая число ГК равным 8. В табл. 2 приведены усредненные по всем тестовым смесям значения относительных погрешностей определения индикаторов и их суммы. Как видно, метод ПЛС позволяет

Таблица 1

Правильность ( $\bar{\delta}_{cp}$ , %) определения алкалоидов и их суммы в тестовых смесях разными методами

n	Компонент	C, мкг/см <sup>3</sup>	Диапазон, нм (МЛР)	$\bar{\delta}_{cp}$ , %	
				МЛР	ПЛС
2	Тб	2.1-7.1	260-300	3.1	3.2
	Кф	4.0-9.1		0.8	0.7
	сумма	6.1-16.2		2.0	0.1
3	Тб	1.0-4.5	240-250	3.4	2.1
	Кф	2.0-5.0	245-285	3.1	1.9
	Тф	2.5-7.0	235-275	4.1	2.1
	Сумма	5.5-16.6	260-300	3.2	0.5

Таблица 2

Правильность ( $\bar{\delta}_{cp}$ , %) определения индикаторов и их суммы в тестовых смесях разными методами

Компонент	C, мкг/мл	Диапазон, нм (МЛР)	$\bar{\delta}_{cp}$ , %	
			МЛР	ПЛС
АКС	2.0 - 9.0	300-600	12	5.8
ФК	2.0 - 9.0	360-600	10	5.9
БКП	2.0 - 9.0	320-550	4.8	4.5
БТС	2.0 - 9.0	300-600	14	1.4
Сумма	8.0 -25.0	350-510	5.4	1.8

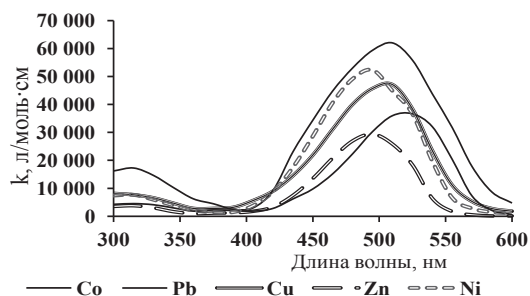


Рис. 2 Спектры поглощения комплексов ионов металлов с ПАР в среде аммиачного буферного раствора (рН = 10)

снизить по сравнению с методом МЛР погрешности определения как отдельных индикаторов, так и их суммы – погрешности не превышают 7 % отн.

Проблема подбора спектров поглощения может встречаться не только в случае анализа смесей индивидуальных веществ. Нередко такие спектры наблюдаются и у продуктов реакций, например, комплексов разных металлов с реагентом ПАР (рис. 2). В нашем случае анализ смесей пяти ионов металлов по поглощению их комплексов с ПАР в среде аммиачного буфера осложнялся еще и наличием в спектрах смесей неаддитивных участков. По этой причине расчет содержаний ионов в смесях вели только методом ПЛС. Для выбора оптимального объема обучающей выборки были построены зависимости усредненной по всем тестовым смесям погрешности ( $\xi_{ср}$ ) от объема выборки при разных значениях ГК. На рис. 3

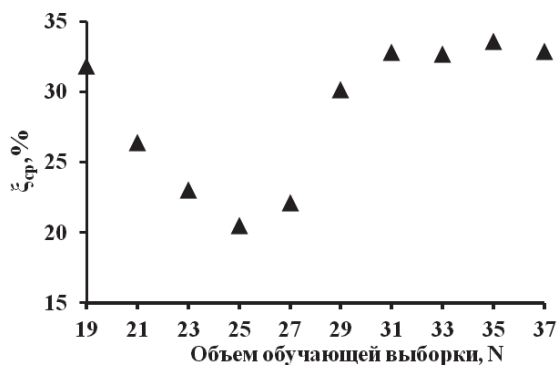


Рис. 3. Зависимость обобщенной погрешности ( $\xi_{ср}$ ) анализа тестовых смесей ионов металлов от объема обучающей выборки ( GK = 10)

приведена зависимость, построенная при ГК = 10. Как видно, лучшие результаты достигаются при использовании модели, построенной по 25-ти смесям, но даже в этом случае погрешности определения, например, ионов свинца и меди превышали 20-30 % отн. Данная система оказалась настолько сложной, что с целью снижения погрешностей потребовалось составить два обучающих набора из 25 смесей каждый, и для каждого иона металла подобрать свой спектральный диапазон и число ГК. В первом наборе доминировали смеси с большими содержаниями ионов меди, во втором – с большими содержаниями ионов свинца и цинка.

Для определения  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  использовали первый обучающий набор и один спектральный диапазон – 445-600 нм. Число ГК для каждого иона менялось от 5 для  $Co^{2+}$  до 11 для  $Cu^{2+}$ . Для определения  $Zn^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  использовали другой набор и другие спектральные диапазоны, 300-600 нм и 350-600 нм соответственно. Оптимальное число ГК также оказалось разным – 6 для  $Zn^{2+}$  и 8 для  $Pb^{2+}$ . Результаты анализа одной из тестовых смесей по построенным градуировкам приведены в табл. 3.

Обобщенные данные об объемах обучающих выборок лучших ПЛС-градуировок, построенных для всех исследованных систем, приведены в табл. 4. Совокупность полученных результатов позволяет сделать следующие рекомендации: для смесей  $n$  аналитов с подобными спектральными характеристиками, независимо от их качественного состава, для построения ПЛС-градуировок рекомендуется использовать обучающую выборку объемом ( $N$ ) от  $n^2$  до  $(n^2+n-1)$  смесей. Это больше, чем рекомендованные ранее объемы выборок для смесей трех и более аналитов, спектры которых не являются подобными, а вклады всех компонентов в оптическую плотность смеси примерно равны ( $N= 2n+1$ ) [21], а также для смесей, где вклады компонентов в оптическую плотность сильно различаются ( $N= 3n$ ) [22].

Построенные для ионов металлов с ПАР ПЛС-градуировки применили к анализу реального объекта – водопроводной воде. Этот же образец воды был проанализирован на содержание ионов металлов по стандартным методикам. Результаты анализа представлены в табл. 5. Практически для всех металлов, за исключением меди, результаты, полученные СФ-методом, неплохо согласуются с

Таблица 3

Анализ тестовой смеси ионов металлов методом ПЛС

Компонент	С, мкмоль/дм <sup>3</sup>		δ, %	S <sub>r</sub>
	Введено	Найдено		
$Cu^{2+}$	3,0	3,1	1,4	0,01
$Co^{2+}$	5,0	4,8	-4,4	0,03
$Zn^{2+}$	6,0	5,9	-1,8	0,01
$Ni^{2+}$	2,0	1,9	-3,5	0,02
$Pb^{2+}$	0,50	0,51	2,0	0,05

данными, полученными по стандартным методикам. В дальнейшем для повышения точности анализа следует приблизить составы модельных смесей к составу реального объекта. На данном этапе работы показана принципиальная возможность одновременного определения ионов тяжелых металлов с применением неселективного реагента. Важно отметить, что спектрофотометрическое определение ионов металлов в водопроводной воде по предварительно построенной ПЛС-градуировке занимает всего 15 минут и не требует дополнительной пробоподготовки. Анализ воды на содержание тех же ионов по стандартным методикам длится более трех часов.

### Заключение

На примере модельных 2-3 компонентных смесей алкалоидов с подобными спектральными характеристиками показано, что спектрофотометрический анализ смесей веществ можно выполнять с применением методов МЛР и ПЛС. С увеличением числа аналитов методом МЛР удается определять только суммарные содержания, для определения отдельных компонентов целесообразнее использовать метод ПЛС. Установлено, что подобие спектров поглощения требует увеличения объема обучающей выборки при построении ПЛС-градуировки до  $n^2 + n - 1$ , где  $n$  – число компонентов.

Показана принципиальная возможность одновременного определения пяти ионов тяжелых металлов в водопроводной воде методом спектрофотометрии с использованием алгоритма ПЛС и применением неселективного реагента ПАР. Построенные градуировочные модели могут быть использованы для экспрессного определения ионов металлов в водопроводной воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (проект № 4073) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № Г-003р).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Simultaneous spectrophotometric-multivariate calibration determination of several components of ophthalmic solutions: phenylephrine, chloramphenicol, antipyrine, methylparaben and

**Таблица 4**

Связь между оптимальными объемами обучающих выборок ( $N$ ) и числом аналитов ( $n$ ) при построении ПЛС-градуировок

Число аналитов ( $n$ )	$N$	Связь между $N$ и $n$
2	5	$n^2 + 1$
3	11	$n^2 + 2$
4	19	$n^2 + 3$
5	25	$n^2$

thimerosal / M.S. Collado et [al.] // Talanta. 2000. V. 52, № 5. P. 909-920.

2. Simultaneous spectrophotometric determination of drugs in pharmaceutical preparations using multiple linear regression and partial least-squares regression, calibration and prediction methods / R.D. Bautista et [al.] // Talanta. 1996. V. 43, № 12. P. 2107-2115.

3. Application of partial least-squares regression to the resolution of highly correlated spectra. Simultaneous spectrofluorimetric determination of  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  and  $In^{3+}$  / M. Blanco et [al.] // Talanta. 1996. V. 43, № 9. P. 1489-1496.

4. Бурюкина П.А., Власова И.В. Применение метода проекции на латентные структуры (PLS) в спектрофотометрическом анализе смесей веществ с подобными спектрами поглощения // Вестник ОмГУ. 2012. № 4. С.92-95.

5. Goicoechea H.C., Olivieri A.C. Simultaneous determination of phenobarbital and phenytoin in tablet preparations by multivariate spectrophotometric calibration // Talanta. 1998. V. 47, № 1. P. 103-108.

6. Dinç E., Özdemir A., Baleanu D. An application of derivative and continuous wavelet transforms to the overlapping ratio spectra for the quantitative multiresolution of a ternary mixture of paracetamol, acetylsalicylic acid and caffeine in tablets // Talanta. 2005. V. 65, № 1. P. 36-47.

7. Diaz T.G., Guiberteau A., Salinas F. Comparison of chemometric methods: derivavtive ratio spectra and multivariate methods (CLS, PCR and PLS) for the resolution of ternary mixtures of the pesticides carbofuran, carbaryl and phenamifos after their extraction into chloroform // Analyst. 1997. V. 122. P. 513-517.

**Таблица 5**

Результаты анализа водопроводной воды, проведенного по разным методикам

Ионы металлов	ПДК, мг/ дм <sup>3</sup>	Найдено в воде, мг/ дм <sup>3</sup>		Ссылка на стандартные методики
		СФ-метод в сочетании с ПЛС	Стандартные методики	
$Cu^{2+}$	1	0.49 ± 0.05	0.08	[23]
$Co^{2+}$	0.1	не обн.	не обн.	[24]
$Zn^{2+}$	5	0.19 ± 0.01	0.13	[25]
$Ni^{2+}$	0.1	не обн.	0.02	[26]
$Pb^{2+}$	0.03	0.07 ± 0.02	0.09	[25]

8. Niazi A., Yazdanipour A. Simultaneous spectrophotometric determination of cobalt, copper and nickel using 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol by chemometrics methods // Chinese Chemical Letters. 2008. V. 19. P. 860–864.
9. Nevado J.J.B., Cabanillas C. G., Salcedo A.M. C. Simultaneous Spectrophotometric determination of three food dyes by using the first derivative of ratio spectra // Talanta. 1995. V. 42, № 2. P. 2043-2051.
10. Spectrophotometric multicomponent analysis of a mixture of chlorhexidine hydrochloride and lidocaine hydrochloride in pharmaceutical formulation using derivative spectrophotometry and partial least-squares multivariate calibration / O.A. Donmez et [al.] // Ж. анал. химии. 2010. Т. 65, № 1. С. 33-38.
11. Bobrowska-Grzesik E. Determination of amoxicillin and clavulanic acid in some pharmaceutical preparations by derivative spectrophotometry (abstract) // Microchimica Acta. 2001. V. 136. № 1-2. P. 31-34.
12. Simultaneous spectrophotometric determination of cadmium, copper and zinc / A.M.G. Odriguez et [al.] // Talanta. 1993. V. 40, № 12. P. 1861-1866.
13. Successive projections algorithm applied to spectral data for the simultaneous determination of flavour enhancers / C.C. Acebalet [al.] // Talanta. 2010. V. 82, № 1. P. 222-226.
14. 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.
15. Simultaneous spectrophotometric determination of carbamazepine and phenytoin in serum by PLS regression and comparison with HPLC / Z. Rezaei et [al.] // Talanta. 2005. V. 65, № 1. P. 21-28.
16. Kinetic–spectrophotometric determination of theophylline, dyphylline, and proxiphylline by use of partial least-squares regression / H. Iturriaga et [al.] // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2002. V. 374, № 1. P. 33-38.
17. Complementary use of partial least-squares and artificial neural networks for the non-linear spectrophotometric analysis of pharmaceutical samples / H.C. Goicoechea et [al.] // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2002. V. 374, № 3. P. 460-465.
18. Simultaneous determination of iron, cobalt, nickel and copper by UV-visible spectrophotometry with multivariate calibration / A.M.G. Rodriguez et [al.] // Talanta. 1998. V. 47, № 2. P. 463-470.
19. Ghasemi J., Niazi A., Leardi R. Genetic-algorithm-based wavelength selection in multicomponent spectrophotometric determination by PLS: application on copper and zinc mixture // Talanta. 2003. V. 59, № 2. P. 311- 317.
20. Власова И.В., Шелпакова А.С., Нагаев А.А. Формирование градуировочных наборов для спектрофотометрического анализа многокомпонентных смесей с применением метода множественной линейной регрессии // Вестник Омского университета. 2010, № 2. С. 99-105.
21. Власова И.В., Шелпакова А.С., Вершинин В.И. Спектрофотометрический анализ неразделенных смесей с применением метода PLS: оптимизация объема обучающей выборки // Западск. лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77, № 4. С. 19-22.
22. Власова И.В., Бурюкина П.А. Спектрофотометрический анализ смесей, содержащих макро- и микрокомпоненты, с применением метода PLS // Вестник ОмГУ. 2012. № 2. С. 119-122.
23. ГОСТ 4388-72. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди. М.: 1972. 9 с.
24. ПНД Ф 14.1:2.44-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кобальта в природных и сточных водах фотометрическим методом с нитрозо-R-солью. М.: 1996. 9 с.
25. ГОСТ 18293-72. Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра. М.: 1972. 19 с.
26. РД 52.24.494-2006. Массовая концентрация никеля в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с диметилглиоксимом. М.: 2006. 12 с.

## APPLICATION CHEMOMETRIC ALGORITHMS IN THE SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS OF MIXTURES ANALYTES WITH SIMILAR ABSORPTION SPECTRA

***P.A. Buryukina, I.V. Vlasova, K.A. Spiridonova***

*Dostoevsky Omsk State University  
55a Mira Ave, Omsk, 644077, Russian Federation*

Spectrophotometry in combination with chemometric algorithms can be applied for the analysis of mixtures with similar spectral characteristics. The methods of multiple linear regression are recommended to use in analysis of 2 or 3 component mixtures, with the increasing number of analytes it is advisable to use the method of projection to latent structures (PLS). The optimum amount of training samples to construct the PLS - calibration which can determine the components with errors of less than 10-15% was established.

**Keywords:** method of multiple linear regression, method of projection to latent structures, similar absorption spectra.