

АЛГОРИТМЫ ДЕКОМПОЗИЦИИ СПЕКТРОВ СМЕСЕЙ В АНАЛИЗЕ СПЛАВОВ

С.С. Колесникова, Ю.Б. Монахова, С.П. Муштакова

*Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского,
Институт химии
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
MushtakovaSP@info.sgu.ru*

Поступила в редакцию 16.02.2012

Разработан подход, основанный на сочетании электронной спектроскопии и хемометрического метода независимых компонент, для совместного определения некоторых металлов в сплавах. Проведен качественный и количественный спектроскопический анализ нескольких стандартных образцов латуней, содержащих Cu и Zn в соотношении от 2:1 до 24:1, а также платиновых концентратов КП-1, КП-2, КП-3, КП-3(1) и КП-5 с относительной погрешностью, не превышающей 10 %. Метод независимых компонент использован при изучении комплексообразующих свойств 4-(2-пиридилазо)резорцинола, а также оценено влияние различных факторов (степень перекрытия спектров, соотношение компонентов и т.д.) на результаты анализа.

Ключевые слова: цветные металлы, хемометрика, спектроскопия, метод независимых компонент, MILCA, сплавы, латунь, комплексные соединения, платиновые металлы.

Колесникова Светлана Сергеевна – аспирант третьего года обучения кафедры общей и неорганической химии Института химии СГУ, специальность 02.00.02 – «аналитическая химия».

Область научных интересов: спектроскопия, хемометрика, метод независимых компонент, многокомпонентный анализ.

Автор 12 публикаций, из них 5 статей.

Монахова Юлия Борисовна – к.х.н., н.с. Института химии СГУ и научно-исследовательской химико-ветеринарной лаборатории в г. Карлсруэ, Германия.

Область научных интересов: спектроскопия, хемометрика, метод независимых компонент, многокомпонентный анализ.

Автор 47 научных работ, из них 21 статья.

Муштакова Светлана Петровна – заведующий кафедрой общей и неорганической химии Института химии СГУ, д.х.н., профессор.

Область научных интересов: спектроскопия, хемометрика, метод независимых компонент, многокомпонентный анализ, квантовая химия, каталитрия.

Автор более 400 научных работ.

В металлургии практически все объекты обладают сложным составом. Поэтому для их химического анализа требуется трудоемкая подготовка проб, включающая, как правило, стадию разделения. Необходимо разрабатывать методики, позволяющие одновременно определять несколько металлов в различных соотношениях. Другим требованием является инвариантность методик к наличию посторонних веществ.

Для совместного определения металлов предложено множество аналитических методов (например, для определения Zn и Cu использовали ВЭЖХ [1], вольтамперометрию [2] и др.). Недостатками этих методов можно считать необходимость использования специальной ап-

паратуры, токсичных реагентов, продолжительность анализа и его сложность.

Другим распространенным методом определения ионов металлов является спектрофотометрия [3-6], позволяющая в некоторых случаях одновременно определять два и более компонентов. Недостатком метода во многих случаях являются низкие значения молярных коэффициентов поглощения солей большинства металлов, и, как следствие, низкая чувствительность определения, а также перекрытие спектральных полос компонентов, что и ограничивает или даже делает невозможным их совместному определению.

В данной работе с целью повышения чувствительности определений использовали 4-(2-пиридилазо)резорцинол (ПАР), который об-

разует с большинством ионов металлов устойчивые комплексы, обладающие высокими по сравнению с другими реагентами (например, ЭДТА [7]) значениями молярных коэффициентов поглощения [8].

Проблема перекрывания спектров образующихся комплексов может быть решена использованием спектrophотометрии в сочетании с алгоритмами хемометрики, которые в последнее время стали получать все большее распространение [9]. Одна из групп хемометрических алгоритмов нацелена на проведение качественного и количественного анализа смеси без предварительных данных об объекте исследования, кроме его сигнала (например, спектральной кривой), не требуя предварительного разделения компонентов [10]. Именно на этом основан метод **BSS** (Blind Source Separation – слепое разделение источников). Одна из наиболее развитых его разновидностей – анализ независимых компонент (**ICA** – Independent Component Analysis), реализованный в виде различных алгоритмов. Основная задача этих алгоритмов – декомпозиция спектров смеси на «чистые» спектры компонентов, удовлетворяющие гипотезе их независимости. Результатом декомпозиции являются абстрактные спектры индивидуальных компонентов, затем идентифицируемые тем или иным образом, и их относительные концентрации.

В работе применяли следующие ICA алгоритмы: **MILCA** (Mutual Information based Least dependent Component Analysis) [11-14], **SIMPLISMA** (Simple-to-use Interactive Self Modeling Analysis) [15, 16], **RADICAL** (Robust Accurate Direct ICA algorithm) [17, 18] и **JADE** (Joint Adaptive Differential Evolution algorithm) [19, 20]. Алгоритмы отличаются эффективностью, надежностью, доступностью и простотой в использовании.

Ранее с использованием данных алгоритмов были изучены различные смеси органических соединений (витамины [13], полиароматические углеводороды [14], гомологи бензола [15] и т.д.), однако применительно к определению неорганических объектов известны единичные работы [7, 21]. Было показано, что алгоритмы анализа независимых компонент (в основном MILCA и SNICA) могут быть использованы для многокомпонентного спектроскопического анализа смесей по различным типам сигнала с относительной погрешностью не более 10 %.

Ранее нами рассмотрена возможность использования хемометрических алгоритмов MILCA, SIMPLISMA, RADICAL, JADE, SNICA и MCR-ALS для определения ионов металлов в различных объектах на примере модельных и искусственных смесей некоторых ионов металлов, в том числе цветных и платиновых [21].

В данной работе представлены результаты совместного спектrophотометрического определения с использованием алгоритмов хемометрики катионов Zn(II) и Cu(II) в латунях, а также металлов платиновой группы, Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II) и Ag(I) в платиновых концентратах. Проведена оценка возможности использования алгоритма MILCA для изучения комплексообразующих свойств реагента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПАР и хлориды металлов (Fe(III), Co(II), Zn(II) и Cu(II)) квалификации ос.ч., образцы сплавов ЛАН 59-3-2, ЛС 74-3, Л 96 (1) и Л 96 (2), платиновых концентратов КП-1, КП-2, КП-3, КП-31 и КП-5, бидистиллированную воду.

Стандартные растворы Fe (III), Co (II), Cu (II), Zn (II) и ПАР с концентрацией 10^{-2} моль/л готовили растворением точной навески соли в бидистиллированной воде.

Для приготовления рабочих растворов комплексов аликвоты стандартных растворов солей металлов смешивали с аликвотами буферных растворов и ПАР. Буферную емкость растворов контролировали инструментально с помощью рН-метра.

Для подготовки проб сплавов применяли следующую методику. Навеску металлической стружки массой 0.015 г растворяли в 2.5 мл смеси концентрированных соляной и азотной кислот (3 : 1). Третье выпаривали до влажных солей на песчаной бане, затем добавляли 5 мл бидистиллированной воды и нагревали раствор до полного растворения соли. Полученный раствор переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводили до метки бидистиллированной водой. Рабочий раствор для проведения исследования готовили аналогично рабочим растворам модельных смесей.

При анализе платиновых концентратов навеску массой 0.25 г обрабатывали 3 мл концентрированной азотной кислоты, добавляли 2 мл бидистиллированной воды и нагревали в течение 20 минут. Затем добавляли еще 3 мл воды, давали осадку осесть и отфильтровывали. Фильтр высушивали, сжигали, помещали в корундовый тигель, добавляли 0.5 г пероксида натрия и тщательно перемешивали содержимое. Тигель помещали в холодную муфельную печь и постепенно повышали температуру до 600 °С. Плав переносили в колбу, вместимостью 25 мл раствором HCl : H₂O = 1 : 1, содержимое разбавляли до метки бидистиллированной водой.

Программы, реализующие алгоритмы MILCA, SIMPLISMA, RADICAL и JADE, свободно доступны в виде независимых исполняемых модулей для платформ Windows и Linux и с MATLAB интерфейсами на веб-сайтах [12, 16, 18, 20].

Время расчета во всех случаях не превышало 5 минут.

Спектры исследуемых растворов регистрировали на спектрофотометре SHIMADZU UV-1800 (режим Medium, $l = 1$ см, шаг сканирования 1 нм). Все спектры регистрировали трижды; в таблицах приведены средние значения с доверительным интервалом при $p = 0.95$.

Для оценки сходства выделенных и экспериментальных спектров соединений применяли коэффициент корреляции r ; экспериментальной и расчетной матриц концентраций – Амари-индекс [22, 23]. Амари-индекс равен нулю в том случае, если расчетная матрица отличается от истинной только перестановкой столбцов или на постоянный множитель, и увеличивается, если качество декомпозиции ухудшается. При практическом использовании данного индекса считается, что декомпозиция прошла наилучшим образом, если численное значение Амари-индекса (P) меньше 0.05.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что ионы металлов образуют с ПАР комплексы состава 1 : 2 (реже 1 : 1), состояние которых в растворе зависит от pH среды [8]. Рабочее значение pH необходимо выбирать таким образом, чтобы был возможен процесс комплексообразования со всеми определяемыми ионами металлов-комплексообразователей. Однако информация по составу комплексов и их устойчивости при различных условиях достаточно противоречива [8, 24]. Например, в статье [24] приводятся данные, что ион Zn^{2+} образует только комплекс состава 1 : 1, в то время как в работе [8] предполагается образование комплекса состава 1 : 2. Также для некоторых ионов металлов предполагается возможность образования комплекса состава 1 : 3. В связи с отмеченным, значение pH подбирали на основе спектроскопических данных с использованием метода независимых компонент (алгоритм MILCA).

Для исследования комплексообразования регистрировали спектры образующихся комплексов $Zn(II)$ и $Cu(II)$ с ПАР при различных pH при соотношении $Me : L = 1 : 2$. На основании зависимости молярного коэффициента поглощения от pH (рис. 1, а) и результатов разделения спектральных кривых для меди и цинка было сделано предположение о существовании двух различных комплексов с ПАР.

Кроме выделения сигналов индивидуальных комплексов, метод независимых компонент дает возможность построить концентрационные контуры существования всех компонентов (рис. 1, б), которые показывают интервалы pH их существования (для меди $pH = 1-13$, для цинка $pH = 3-13$). В обоих случаях во всем диапазоне pH отмечается существование комплексов со-

става $M : L = 1 : 1$ и $M : L = 1 : 2$. Так, например, для меди до $pH = 4$ преобладает комплекс с соотношением 1 : 1, выше $pH = 6$ преобладает комплекс 1 : 2.

Для определения условных констант устойчивости выделенных комплексов регистрировали спектры поглощения растворов ПАР и комплексов при различных соотношениях концентраций и постоянном значении pH, при котором наблюдается наибольший выход комплекса данного состава (по наибольшему значению оптической плотности). Постоянство pH поддерживали буферными растворами. Затем разделяли спектральный сигнал на спектр поглощения ПАР и комплексов, после чего находили константу устойчивости по закону действующих масс, и по полученным в ходе декомпозиции равновесным концентрациям комплекса металла и реагента [25]. Для этих комплексов на основании данных хемометрического анализа рассчитаны условные константы образования ($\lg \beta_{Zn^{2+}:ПАР=1:1} = 8.2 \pm 0.2$, $\lg \beta_{Zn^{2+}:ПАР=1:2} = 18 \pm 1$, $\lg \beta_{Cu^{2+}:ПАР=1:1} = 7.8 \pm 0.4$, $\lg \beta_{Cu^{2+}:ПАР=1:2} = 22 \pm 1$).

Согласно результатам декомпозиции спектров комплексов во времени происходит увеличение содержания более прочного комплекса 1 : 2 (рис. 2). Предположительно, это связано с изменением содержания необходимой для его образования формы ПАР, поскольку увеличе-

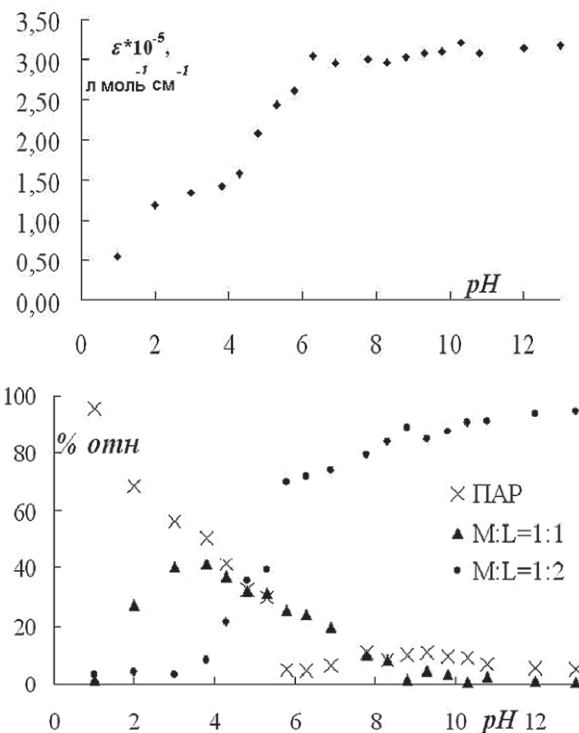


Рис. 1. Исследование комплексообразования $Cu(II)$ с ПАР: а – зависимость молярного коэффициента поглощения от pH растворов ($\lambda = 495$ нм); б – концентрационные контуры комплексов и реагента в зависимости от pH среды

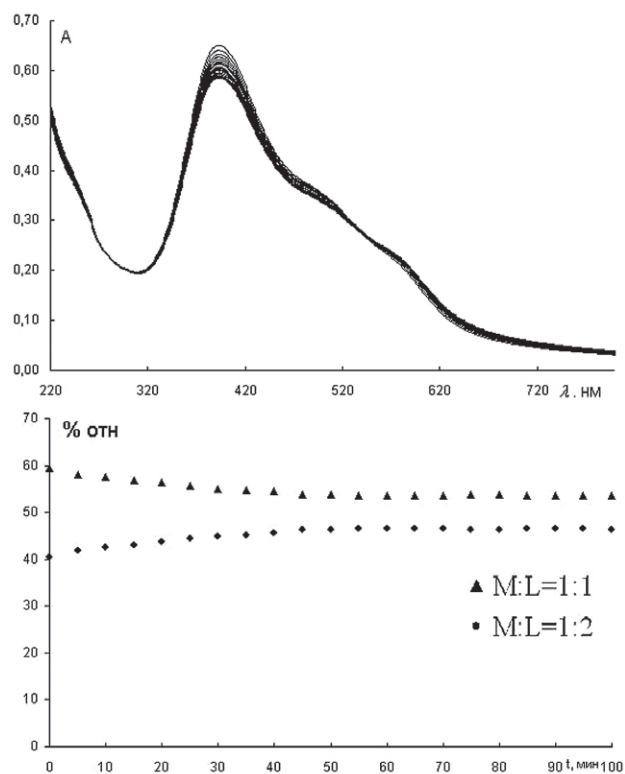


Рис. 2. Зависимость устойчивости комплексов Zn(II) с ПАР от времени: а – изменение спектра комплекса Zn(II) с ПАР ($t = 1.5$ часа; интервал сканирования 5 мин, $pH = 4.3$); б – концентрационные контуры существующих в системе комплексов Zn(II) с ПАР

ние происходит не мгновенно и существенно зависит от pH раствора. По результатам расчета соотношения различных форм реагента и комплексов в начальный момент времени можно также предположить, что комплекс состава 1 : 2 образуется преимущественно при участии R^{2+} , а 1 : 1 при HR . Образование комплекса состава 1 : 2 зависит от времени отщепления второго протона.

Учитывая вышеизложенные данные, необходимо проверить влияние существования нескольких комплексов одного металла в растворе на результаты декомпозиции спектров. При выделении нескольких комплексов их содержание суммировалось. Для двухкомпонентной системы Zn(II)-Co(II) Амари-индексы различались незначительно (0.07 в случае выделения индивидуальных спектров комплексов 1 : 1 и

1 : 2, 0.09 в случае «суммарного» спектра, общего для комплексов 1 : 1 и 1 : 2). Однако если в первом случае необходимо не менее четырех смесей для анализа, то во втором случае достаточно трех. Для более сложных смесей продолжительность анализа резко увеличивается за счет необходимости приготовления большего числа растворов. Также при этом спектры должны регистрироваться по времени.

Таким образом, алгоритм MILCA может быть использован для исследования процессов комплексообразования в растворе, а присутствие нескольких комплексов ионов одного металла с реагентом практически не влияет на результаты анализа.

Ранее с целью определения возможности использования различных хемометрических алгоритмов для количественного анализа смесей, содержащих ионы металлов, была проведена декомпозиция спектров поглощения двух- и трехкомпонентных смесей комплексов исследуемых ионов тяжелых металлов с ПАР, а также платиновых металлов [21]. По результатам работы был сделан вывод, что алгоритм MILCA дает наилучшие коэффициенты корреляции для всех систем. В связи с этим, именно алгоритм MILCA был использован для анализа реальных объектов – стандартных образцов некоторых сплавов и платиновых концентратов.

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

Задача осложняется тем, что образцы Л 96 (1) и Л 96 (2) практически идентичны по химическому составу. Относительная погрешность метода составляет 10 %, а различия в относительном содержании всех металлов в сплаве в среднем не превышает 5 %. Одним из условий применения алгоритмов декомпозиции спектров исследуемой системы является наличие числа спектров большего или равного числу определяемых компонентов. Таким образом, количество образцов должно быть равно сумме числа определяемых компонентов и числа образцов, близких по составу. Кроме того, объекты

Таблица 1

Количественный анализ латуней (% мас., $n = 3, p = 0.95$)

Марка латуни	Cu		Zn	
	Содержание	Найдено	Содержание	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

характеризуются большим соотношением меди и цинка (24 : 1). Задача анализа данных объектов осложняется также и присутствием других металлов в количестве, сравнимом с содержанием цинка (образец ЛАН 59-3-2). В результате, Амари-индекс был равен 0.13, а относительная погрешность определения Zn в одном из образцов составила более 30 %. При использовании дифференциальной спектрофотометрии для образцов, содержащих значительное количество меди, результаты анализа заметно лучше (табл. 1). Индекс Амари в этом случае составил 0.06. Коэффициент корреляции выделенных и экспериментальных спектров комплексов Zn(II) и Cu(II) составил более 0.95, то есть эти соединения идентифицированы с вероятностью 99 % (рис. 3, б).

В качестве объектов, содержащих металлы платиновой группы (МПГ), были выбраны платиновые концентраты КП-1, КП-2, КП-3, КП-31 и КП-5. На рис. 2, а представлены спектры растворов платиновых концентратов.

Ранее качественно было проверено влияние степени перекрытия полос на декомпозицию спектров методом независимых компонент [14]. Границы применимости алгоритма MILCA оценивали сопоставлением индексов Амари и коэффициентов корреляции вычисленных и экспериментальных спектров (табл. 2). Очевидно, что с увеличением степени перекрытия экспериментальных спектров до 98 % индекс Амари увеличивается, но не превышает 0.2. Однако в случае Rh и Ir перекрытие экспериментальных спектров поглощения в выбранном интервале составляет 99 %, что приводит к резкому возрастанию индекса Амари. Поэтому в дальнейшем эти два компонента при количественном анализе определяли суммарно.

В ходе декомпозиции спектров растворов платиновых концентратов были выделены спектры комплексов Pt (II), Rh (III), Ir (IV) и Ru (IV). Коэффициент корреляции составил более 0.95

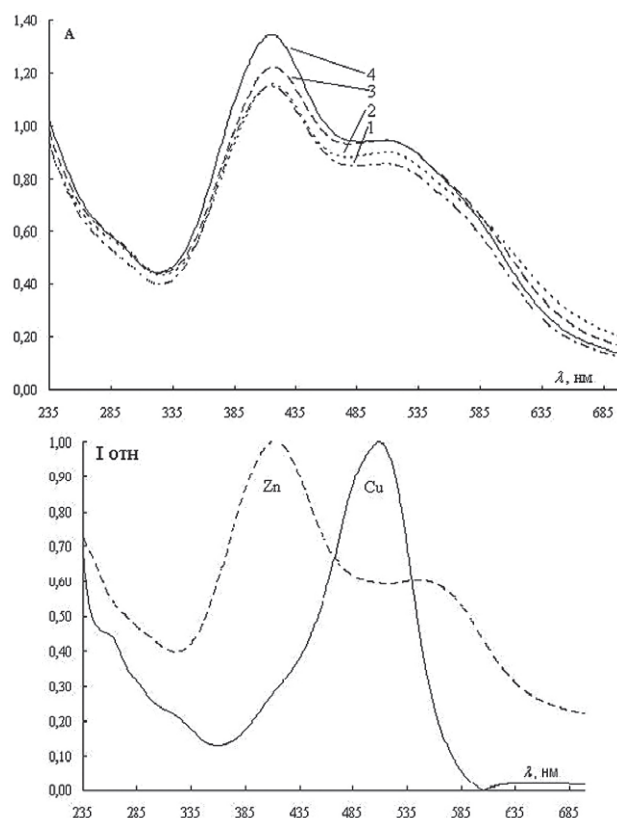


Рис. 3. Спектры поглощения растворов латуней (1 – ЛАН 59-3-2, 2 – Л 96 (1), 3 – Л 96 (2), 4 – ЛС 74-3) с 4-(2-пиридилазо)резорцинолом ($C = 6 \times 10^{-5}$ моль/л, pH = 6.2) – а; выделенные спектры комплексов Zn(II) и Cu(II) с ПАР – б

для всех спектров. Индекс Амари составил 0.15. Спектр комплекса Pd (II) при этом выделен не был, т.к. металл перешел в фильтрат.

Была проведена декомпозиция спектров фильтрата, полученных после добавления к нему ПАР. В ходе декомпозиции спектров смесей были выделены спектры комплексов ионов Ag (I), Ni (II), Cu (II), Fe (III) и Pd (II) с ПАР, спектр индивидуального ПАР и обобщенный спектр других компонентов матрицы. Коэффициент

Таблица 2

Влияние степени перекрытия спектров на результаты декомпозиции

№ смеси	Состав	Коэффициент корреляции экспериментальных спектров компонентов	Коэффициент корреляции выделенных и экспериментальных спектров	Индекс Амари
1	Co	0.95	1.00	0.12
	Cu		1.00	
2	Fe	0.95	0.99	0.068
	Cu		0.99	
3	Co	0.66	0.97	0.013
	Zn		0.74	
4	Zn	0.61	0.99	0.082
	Cu		0.96	

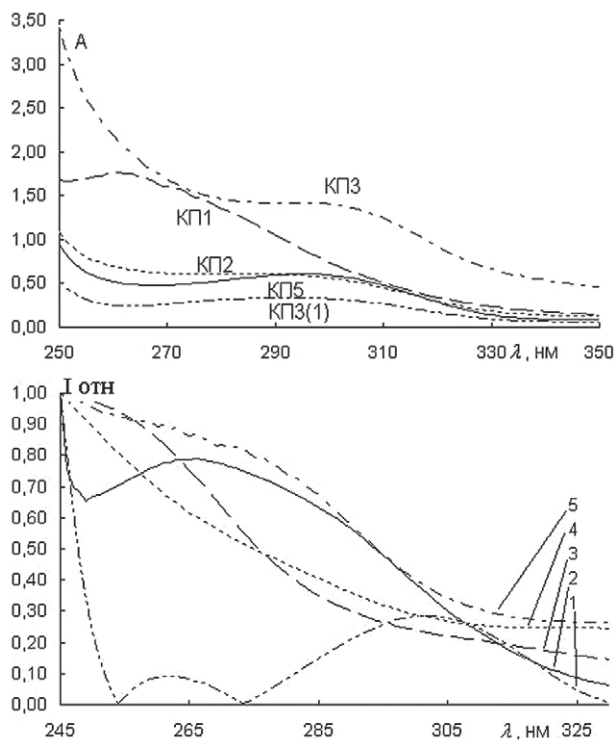


Рис. 4. Спектры поглощения растворов платиновых концентратов КП-1, КП-2, КП-3, КП-3(1) и КП-5 – а; выделенные спектры поглощения комплексов платиновых металлов – б: 1 – Ir (IV), 2 – Pd (II), 3 – Pt (IV), 4 – Rh (III), 5 – Ru (IV)

корреляции составил также более 0.9 для всех спектров, а индекс Амари – 0.13.

Для сокращения времени анализа при одновременном определении только МПГ можно убрать стадию обработки азотной кислотой. В итоге в раствор переводятся и цветные, и платиновые металлы. Однако обе группы металлов не мешают определению друг друга, поскольку молярные коэффициенты поглощения растворов солей цветных металлов невелики и поглощают они в другом интервале длин волн.

Таким образом, были выделены спектры поглощения комплексов Pt (II), Rh (III), Ir (IV), Ru (IV) и Pd (II). Коэффициенты корреляции экспериментальных и выделенных спектров погло-

щения комплексов составили также более 0.95, а индекс Амари – 0.12 (рис. 4, табл. 3).

В данной работе представлены результаты совместного качественного и количественного определения металлов в сплавах на примере латуни и платиновых концентратов методом независимых компонент в сочетании с электронной спектроскопией. Согласно результатам анализа модельных смесей и реальных объектов можно сделать вывод о перспективности использования метода независимых компонент для анализа многокомпонентных смесей, содержащих цветные и платиновые металлы. Можно отметить, что хемометрические алгоритмы на сегодняшний день являются отличной альтернативой дорогостоящим и трудоемким методам контроля качества сплавов. Дальнейшие исследования следует направить на расширение круга определяемых металлов из одной пробы, поиску способов уменьшения погрешности метода и апробации метода на других объектах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bedsworth W.W., Sedlak D.L. Determination of metal complexes of ethylenediaminetetraacetate in the presence of organic matter by high-performance liquid chromatography // J. Chromatogr. A. 2001. V. 905, № 1-2. С. 157-162.
2. Voltammetric in situ measurements of trace metals in coastal waters / K.A. Howell et [al.] // Trends Anal. Chem. 2003. V. 22, № 11. P. 828-835.
3. Benamor M., Agueressif N. Simultaneous determination of calcium and magnesium by derivative spectrophotometry in pharmaceutical products // Spectrochimica Acta. Part A. 2008. V. 69. P. 676-681
4. Сиварамайя С., Равеендра Редди П. Определение цинка в питьевой воде и лекарственных препаратах методом прямой и дифференциальной спектрофотометрии с использованием изоникотиноилгидразона 2,4-гидроксibenзальдегида // Ж. анал. химии. 2005. Т. 60, № 9. С. 933-937.
5. Осипова Н.И. Оценка содержания некоторых тяжелых металлов в органах и тканях русского осетра и возможных последствий загрязнения вод Волги на его организм // Экологическая без-

Таблица 3

Количественный анализ платиновых концентратов (мас. %, n = 3, p = 0.95)

Марка концентрата	Pt		Pd		Rh + Ir		Ru	
	заявлено	найдено	заявлено	найдено	заявлено	найдено	заявлено	найдено
КП-1	12	12 ± 2	47	46 ± 2	0.58	0.81 ± 0.30	0.21	0.39 ± 0.10
КП-2	1.7	1.7 ± 0.2	9.3	8.9 ± 0.5	3.0	2.9 ± 0.2	0.63	0.51 ± 0.10
КП-3	0.064	0.080 ± 0.030	0.33	0.30 ± 0.04	15	14 ± 1	1.9	1.9 ± 0.2
КП-3(1)	0.090	0.10 ± 0.02	0.13	0.18 ± 0.08	21	22 ± 1	0.031	0.080 ± 0.030
КП-5	1.2	1.3 ± 0.2	4.9	4.4 ± 0.5	0.075	0.10 ± 0.03	0.0068	0.050 ± 0.020

- опасность в АПК. Реферативный журнал. 2006. № 2. С. 524
6. Куцева Н.К., Карташова А.В., Чамаев А.В. Нормативно-методическое обеспечение контроля качества воды // Ж. анал. химии. 2005. Т. 60, № 8. С. 886-893.
7. Применение алгоритмов декомпозиции спектров смесей для определения металлов в поливитаминных препаратах / Ю.Б. Монахова и [др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77, № 7. С. 25-29.
8. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. 230 с.
9. Родионова А.Е., Померанцев А.Л. Хемометрика: достижения и перспективы // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 4. С. 302-321.
10. A new method for testing synthetic drugs adulterated in herbal medicines based on infrared spectroscopy / **Lu Feng et [al.]** // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 589. P. 200-207.
11. Least-dependent-component analysis based on mutual information / H. Stögbauer // Phys. Rev. E. 2004. V.70. P. 066123 [17 p.].
12. Kraskov A. MILCA // UCL Institute of Neurology, London. [Электронный ресурс]: <http://www.klab.caltech.edu/~kraskov/MILCA/> (дата обращения: 15.12.2007).
13. Chemometrics-assisted spectrophotometric method for simultaneous determination of vitamins in complex mixtures / Yu.B. Monakhova et [al.] // Anal. Bioanal. Chem. 2010. Vol.397. P.1297-1306.
14. Independent components in spectroscopic analysis of complex mixtures / Yu.B. Monakhova et [al.] // Chemom. Intell. Lab. Syst. 2010. V.103. P. 108-115.
15. Windig W., Guilment J. Interactive Self-Modeling Mixture Analysis // Anal. Chem. 1991. V. 63. P. 1425-1432.
16. Windig W. Self-Modeling Mixture Analysis // **Eigenvektor Research, Inc.**, Wenatchee, WA [Электронный ресурс]: http://read.pudn.com/download66/sourcecode/math/22123/image_mv_a/simplisma.m_.htm (дата обращения: 12.11.2009).
17. Journée M., Absil P.-A., Sepulchre R. Gradient-Optimization on the Orthogonal Group for Independent Component Analysis // Lecture Notes in Computer Science. 2007. P. 57-64.
18. Learned-Miller E.G. The RADICAL ICA Page // University of Massachusetts, Amherst. [Электронный ресурс]: <http://www.cs.umass.edu/~elm/ICA/> (дата обращения: 21.10.2009).
19. Cardoso J.-F. High-order contrasts for Independent Component Analysis // Neural Computation. 1999. V. 11, № 1. P. 157-192.
20. Cardoso J.-F. BLIND SOURCE SEPARATION and INDEPENDENT COMPONENT ANALYSIS // ENST, Dept TSI, Paris. [Электронный ресурс]: <http://perso.telecom-paristech.fr/~cardoso/guide-sepsou.html> (дата обращения: 27.10.2009).
21. Колесникова С.С., Монахова Ю.Б., Муштакова С.П. Спектрохемометрическое определение некоторых металлов в смесях сложного состава // Известия Саратов. ун-та. 2011. Т. 11. Сер. Химия. Биология. Экология. Вып. 1. С. 25-31.
22. Milman B. Identification of chemical compounds // Trends Anal. Chem. 2005. V. 24, № 6. P. 493-508.
23. Cichocki A., Amari S. Adaptive Blind Signal and Image Processing. Learning Algorithms and Applications, Wiley, New York, 2002. 598 p.
24. Ghasemi J., Peyman H., Meloun M. Study of Complex Formation between 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol and Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} Ions in an Aqueous Solution at 0.1 M Ionic Strength // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. P. 1171-1178.
25. Монахова Ю.Б., Кузнецова И.В., Муштакова С.П. Применение современных хемометрических методов для исследования сопряженных равновесий в растворах // Ж. анал. химии. 2011. Т. 66, № 6. С. 582-588.

SPECTRA DECOMPOSITION ALGORITHMS FOR ALLOY MATERIALS ANALYSIS

S.S. Kolesnikova, Yu.B. Monakhova, S.P. Mushtakova

*Saratov State University, Institute of Chemistry
410012 Saratov, Astrakhanskaya str, 83
MushtakovaSP@info.sgu.ru*

The approach, based on the combination of electron spectroscopy and chemometric method of self-modeling curve resolution for simultaneous determination of metals in alloy materials, was shown in this article. The qualitative and quantitative spectroscopic analysis of a few standard samples of brass, which consist of Cu and Zn in ratio from 2:1 to 24:1, and platinum concentrates with the standard deviation of about 10% was performed. Using independent component analysis (ICA) complexing properties of 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and influence of different factors (the degree of spectra overlapping, concentration ratios, etc.) on the result were studied.

Key words: non-ferrous metals, chemometrics, spectroscopy, independent component analysis, MILCA, alloy materials, brass, complex compound, platinum metals.