



волокна – основа для новых перспективных биоматериалов медицинского и фармакологического назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-12193 офи_м).

Список литературы

1. Electrospinning of chitosan / K. Ohkawa, D. Cha, H. Kim et al. // *Macromolec. Rapid Communic.* 2004. Vol. 25. P. 1600–1605.
2. Duan B, Don C., Yuan X., Yao K. Electrospinning of chitosan solutions in acetic acid with poly(ethylene oxide) // *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2004. Vol. 15, № 6. P. 797–811.
3. Desai K., Kit K., Li J., Zivanovic S. Morphological and surface properties of electrospun chitosan nanofibers // *Biomacromolec.* 2008. Vol. 9, № 3. P. 1000–1006.
4. Electrospun core-shell structure nanofibers from homogeneous solution of poly(ethylene oxide)/chitosan / J.-F. Zhang, D.-Z. Yang, F. Xu et al. // *Macromolec.* 2009. Vol. 42, № 14. P. 5278–5284.

5. Single step electrospinning of chitosan/poly(caprolactone) nanofibers using formic acid/acetone solvent mixture / K. T. Shalumon, K. H. Anulekha, C. M. Girish et al. // *Carbohydrate Polym.* 2010. Vol. 80, № 2. P. 413–419.

6. Electrospun collagen-chitosan nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for endothelial cell and smooth muscle cell / Z. G. Chen, P. W. Wang, B. Wei et al. // *Acta Biomaterialia.* 2010. Vol. 6, № 2. P. 372–382.

7. Исследование реологических свойств разбавленных и умеренно концентрированных растворов хитозана / А. М. Скляр, А. И. Гамзадае, Л. З. Роговина и др. // *Высокомолек. соед.* 1981. Т. 23А, № 6. С. 1396–1403.

8. Вихорева Г. А., Роговина С. З., Пчелко О. М., Гальбрайт Л. С. Фазовое состояние и реологические свойства системы хитозан – уксусная кислота – вода // *Высокомолекулярные соед.* 2001. Т. 43Б, № 6. С. 1079–1084.

9. Панков С. П. Теоретические основы производства химических волокон. М., 1990. 272 с.

10. Filatov Yu. N., Budyka A. K., Kirichenko V. N. Electrospinning of micro- and nanofibers and their application in filtration and separation processes. N. Y., 2007. 488 p.

УДК 543.422.3:543.272.8

СПЕКТРОХЕМОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В СМЕСЯХ СЛОЖНОГО СОСТАВА

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

Саратовский государственный университет
E-mail: KolesnikovaSS@yandex.ru

Дается оценка возможности использования алгоритмов метода независимых компонент для совместного определения цветных и платиновых металлов в их двух- и трехкомпонентных модельных смесях. Проведено сравнение различных хемометрических алгоритмов MILCA, SNICA, SIMPLISMA, RADICAL, JADE. Алгоритм MILCA является наиболее эффективным для анализа изученных систем. Представлен качественный и количественный анализ искусственных смесей систем различных металлов.

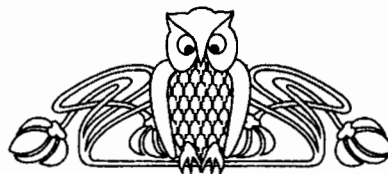
Ключевые слова: цветные металлы, платиновые металлы, хемометрика, метод независимых компонент.

Spectro-Chemometrical Determination of Different Metals In Complex Mixtures

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

The application of independent component analysis algorithms for simultaneous determination of non-ferrous metals and metals of platinum group in their two- and three-component model mixtures was studied. The comparison between different chemometrical algorithms MILCA, SNICA, SIMPLISMA, RADICAL, JADE was made. The MILCA is the most effective algorithm for analysis of studied systems. The qualitative and quantitative analysis of artificial mixtures of systems of different metals was made.

Key words: non-ferrous metals, metals of platinum group, chemometrics, independent component analysis.



Металлы представляют собой обширный класс элементов, играющих большую роль во всех без исключения сферах промышленности. Наряду с цветными металлами, входящими в состав сплавов, сталей и чугунов, заслуживают внимания и элементы редкой группы, такие как металлы платиновой группы (МПГ).

С каждым днем требования к качеству готовой продукции на основе металлов повышаются. Однако необходимо отметить, что как в случае цветных, так и в случае платиновых металлов образующиеся смеси содержат компоненты, похожие по свойствам, что сильно затрудняет их совместное качественное и количественное определение.

Одним из распространенных методов анализа металлов является спектроскопический метод вследствие быстроты выполнения и широкого интервала определяемых кон-



центраций. Ограничениями данного метода являются небольшие значения молярных коэффициентов поглощения многих металлов и, что более важно, значительное перекрывание полос поглощения в спектрах индивидуальных компонентов.

Первую проблему можно решить, регистрируя спектры комплексных соединений, которые характеризуются значительно большими значениями молярных коэффициентов поглощения. В данной работе с этой целью использовали 4-(2-пиридилазо)резорцинол (ПАР), который обладает рядом преимуществ по сравнению с другими реагентами [1].

Для разделения спектральных кривых использовали статистический метод независимых компонент (ICA, independent component analysis), основанный на декомпозиции экспериментальной матрицы спектров на матрицу спектров индивидуальных компонентов и их относительных концентраций безотносительно количества, химической структуры и количественного состава компонентов смеси.

Хемометрические методы применяются в химическом анализе сравнительно недавно, однако привлекают все большее внимание исследователей как методы, не требующие предварительного разделения компонентов [2–6].

В данной работе представлена методика совместного спектрохемометрического определения катионов цветных (Fe(III), Co(II), Zn(II), Cu(II)) и платиновых металлов (Pt(II), Pd(II), Ir(IV), Rh(III), Ru(IV)) в объектах сложного состава по сигналам комплексных частиц металлов с ПАР и спектрам собственного поглощения металлов в УФ области спектра. Кроме того, проведена сравнительная оценка некоторых алгоритмов по точности их качественного и количественного анализа.

В исследовании применяли следующие ICA алгоритмы: MILCA (Mutual Information based Least dependent Component Analysis) [7,8], SIMPLISMA (Simple-to-use Interactive Self Modeling Analysis) [9, 10], RADICAL (Robust Accurate Direct ICA algorithm) [11, 12], JADE (Joint Adaptive Differential Evolution algorithm) [13, 14] и SNICA (Stochastic

Non-Negative Independent Component Analysis) [6, 15]. Алгоритмы отличаются высокой производительностью, надежностью и простотой в использовании.

Материалы и методы

В работе использовали 4-(2-пиридилазо)резорцинол и хлориды металлов (Fe(III), Co(II), Zn(II), Cu(II)) квалификации о.с.ч., а также фиксанальные растворы солей платиновых металлов (Pt(II), Pd(II), Ir(IV), Rh(III), Ru(IV)) и бидистиллированную воду.

Стандартные растворы солей Fe (III), Co (II), Cu (II), Zn (II), Pt (II), Pd (II), Ir (IV), Rh (III), Ru(IV) и 4-(2-пиридилазо)резорцинола концентрацией 10^{-2} моль/л или 1 мг/мл готовили растворением точной навески вещества в бидистиллированной воде или в 0.1 М соляной кислоте (фиксанал).

Рабочие растворы комплексов получали следующим образом: сливали в колбу на 25 мл аликвоты солей металлов, 1 мл ацетатного буферного раствора (pH=6.2), аликвоты ПАР и доводили до метки бидистиллированной водой. В растворе сравнения отсутствовали соли металлов и ПАР. Рабочие растворы для исследования платиновых металлов готовили, растворяя аликвоты стандартного раствора металла или исследуемого объекта в соляной кислоте 0.1 М. В качестве раствора сравнения использовали раствор соляной кислоты 0.1 М.

Для анализа искусственных смесей применялась следующая методика. Навеску смеси хлоридов цветных металлов массой 0.1 г растворяли в 2.5 мл смеси концентрированных соляной и азотной кислот (3:1). Трижды 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 на 25 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Рабочий раствор для проведения исследования готовили путем 10-кратного разбавления дистиллированной водой.

При приготовлении искусственных смесей солей платиновых металлов их аликвоты растворяли в 25 мл соляной кислоты 0.1 М, затем трижды выпаривали до влажных солей.



Соль переносили в мерную колбу емкостью 25 мл раствором 0.1 М соляной кислоты.

Программы, реализующие алгоритмы MILCA, SIMPLISMA, RADICAL, JADE и SNICA, свободно доступны в виде независимых исполняемых модулей для платформ Windows и Linux и с MATLAB интерфейсами на веб-сайтах [8,10,12,14,15]. Время расчета во всех случаях не превышало 5 мин.

Спектры исследуемых растворов регистрировали на спектрофотометре SHIMADZU-1800, режим Medium, в кюветах с толщиной оптического слоя 1 см и шагом сканирования 1 нм.

Все спектры регистрировали трижды; в табл. 1–3 приведены средние значения с доверительным интервалом $p = 0.95$.

Таблица 1

Сравнительный анализ коэффициентов корреляции (r) и индексов агагi (P) для различных алгоритмов и систем (M – MILCA, S – SIMPLISMA, J – JADE, R – RADICAL)

№ смеси	Состав	r				P			
		M	S	J	R	M	S	J	R
1	Co	1.0	0.93	0.83	0.86	0.12	0.14	0.25	0.22
	Cu	1.0	0.97	0.98	0.99				
2	Fe	0.99	0.70	0.98	0.95	0.07	0.21	0.12	0.21
	Cu	0.99	0.98	0.95	0.92				
3	Co	0.97	1.0	0.79	0.82	0.01	0.02	0.27	0.14
	Zn	0.74	0.44	0.85	0.89				
4	Co	0.99	0.99	0.98	0.61	0.02	0.01	0.02	0.04
	Fe	0.98	0.99	0.97	0.93				
	Zn	0.93	0.85	0.87	0.82				
5	Co	1.0	0.99	0.99	0.99	0.03	0.14	0.23	0.24
	Cu	0.98	0.98	0.97	0.97				
	Fe	0.99	1.0	0.85	0.55				

Таблица 2

Коэффициенты корреляции (r) нормированных выделенных и эталонных спектров поглощения платиновых металлов

Система	Соединение	MILCA	SNICA	SIMPLISMA	RADICAL	JADE
Pt(II)–Pd(II)	Pt	0.98	0.90	1.0	0.98	0.94
	Pd	0.95	0.99	0.93	0.98	0.91
Ir(IV)–Ru(IV)	Ir	0.99	1.0	0.99	0.76	0.98
	Ru	0.99	0.99	0.68	0.64	0.52
Pt(II)–Pd(II)–Ir(IV)	Pt	0.95	0.68	0.84	0.55	0.85
	Pd	0.90	0.97	0.60	0.88	0.92
	Ir	0.97	1.0	0.97	0.82	0.65
Pt(II)–Pd(II)–Rh(III)	Pt	0.82	0.89	0.99	0.72	0.93
	Pd	0.82	0.65	0.94	0.88	0.83
	Rh	1.0	1.0	0.94	0.47	0.51

Таблица 3

Количественный анализ искусственных смесей комплексов Fe (II), Co (II) и Zn (II) с помощью алгоритма MILCA ($n = 3, p = 0.95$)

Смеси Fe–Co–Zn		Концентрация, $\cdot 10^5$ моль/л		
		Fe	Co	Zn
1	ВВЕДЕНО	0.8	4.1	1.6
	НАЙДЕНО	0.8 ± 0.1	4.0 ± 0.3	1.7 ± 0.2
2	ВВЕДЕНО	2.9	1.9	0.9
	НАЙДЕНО	3.0 ± 0.2	1.8 ± 0.2	0.9 ± 0.1
3	ВВЕДЕНО	1.1	2.1	3.2
	НАЙДЕНО	1.1 ± 0.2	2.1 ± 0.3	3.3 ± 0.4
4	ВВЕДЕНО	2.0	0.7	3.4
	НАЙДЕНО	2.1 ± 0.4	0.8 ± 0.2	3.2 ± 0.4
5	ВВЕДЕНО	3.1	0.6	1.9
	НАЙДЕНО	3.1 ± 0.4	0.6 ± 0.2	1.9 ± 0.4

Для оценки сходства нормированных выделенных и эталонных спектров соединений использовали коэффициент корреляции (R), традиционно используемый для качественной меры идентификации соединений [16]. Для расчета сходства экспериментальной (A) и расчетной (B) матриц концентраций использовали агагi индекс [17, 18]. Агагi 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 успешно, если численное значение $P < 0.05$, в то время как значение $P > 0.2$ характеризует неприемлемое качество декомпозиции.

Результаты и их обсуждение

Модельные смеси

Известно, что ПАР является двухосновой кислотой и образует комплексы стехиометрии 1:2 (реже 1:1), состояние которого в растворе зависит от pH среды.

Оптимальным значением pH в нашем случае можно считать 6.2, так как здесь преобладает ПАР в форме HR^- и возможен процесс комплексообразования со всеми ионами металлов-комплексообразователей. В оптимальных условиях было рассмотрено комплексообразование ПАР с растворами некоторых солей методом насыщения и установлен состав образующихся комплексов: цинк (II), кобальт(II) и железо(III) образуют ком-



плексы стехиометрического состава 1:2, а медь(II) – 1:1.

Для оценки возможности использования хемометрических алгоритмов для анализа спектров комплексных соединений проведена декомпозиция спектров поглощения двух- и трехкомпонентных смесей комплексов исследуемых металлов с 4-(2-пиридилазо)резорцинолом. Выделенные в ходе декомпозиции двухкомпонентных систем Co(II)-Cu(II), Fe(III)-Cu(II), Co(II)-Zn(II) и экспериментальные спектры идентичны, погрешность определения максимумов полос поглощения в большинстве случаев составляет 1 нм.

Помимо спектров индивидуальных веществ, результатом разложения являются и относительные концентрации всех поглощающих веществ в растворе. Эти данные можно использовать для последующего количественного определения всех идентифицированных соединений, что представляет собой одно из преимуществ метода независимых компонент.

Однако для нахождения абсолютных значений концентраций веществ в смеси необходимо либо знать суммарную концентрацию поглощающих веществ в смеси, либо использовать стандарты (будет достаточно одного соединения), что после качественного анализа системы не представляет большой трудности. В случае двухкомпонентных систем погрешность количественного анализа смесей составляет не более 10% (табл. 1).

После обработки полученных данных можно отметить, что наилучшие коэффициенты корреляции для всех двухкомпонентных систем получены при помощи алгоритма MILCA, например, для кобальта, меди в системе Co(II)-Cu(II) коэффициент корреляции составил 1.0. Индекс $amag_i$, рассчитанный для этих систем во всех случаях, не превысил 0.12, что свидетельствует о достаточной точности проведенного количественного анализа. В случае других алгоритмов результаты оказались несколько хуже.

Для анализа более сложных трехкомпонентных систем были выбраны следующие системы солей металлов Fe(III)-Co(II)-Zn(II) и Fe(III)-Co(II)-Cu(II). И в этом случае спектры, выделенные в ходе декомпозиции, и

экспериментальные спектры идентичны (см. табл. 1).

Анализ данных показывает, что и в случае более сложных систем наилучшее разделение достигнуто при использовании алгоритма MILCA. Коэффициенты корреляции в этом случае для всех комплексов превышают 0.9, то есть комплексы идентифицированы с 99% вероятностью. Индекс $amag_i$ для алгоритма MILCA не превышает 0.03. В то же время алгоритм SIMPLISMA, коэффициенты корреляции для которого сопоставимы с предыдущим алгоритмом, дает более высокий индекс $amag_i$, достигающий 0.14. Два других алгоритма, JADE и RADICAL, для всех модельных систем дают значительно более низкие коэффициенты корреляции и более высокие индексы $amag_i$.

Проведение определения платиновых металлов по методике, описанной выше, невозможно, так как спектры поглощения их комплексов с ПАР идентичны. Одной из особенностей МПГ является высокая интенсивность полос поглощения в УФ области, что позволяет анализировать небольшие количества солей металлов без применения дополнительной стадии в методике. Однако спектральные сигналы перекрываются в диапазоне 200–400 нм, и их разделение невозможно без использования специальных статистических методов. Поэтому с помощью алгоритма независимых компонент проанализированы двух- и трехкомпонентные модельные смеси платиновых металлов (табл. 2, рис. 1).

Алгоритмы метода независимых компонент для двухкомпонентных систем Pt(II)-Pd(II) и Ir(IV)-Ru(IV) дали довольно хорошие результаты качественного анализа. Например, коэффициенты корреляции согласно алгоритму MILCA составили 0.98 и 0.95 соответственно, а индекс $amag_i$ для этих систем не превысил 0.05.

На примере системы Pt(II)-Pd(II) был изучен интервал возможных концентраций платиновых металлов для их совместного определения. С этой целью регистрировали экспериментальные спектры поглощения смесей двухкомпонентной системы с различным соотношением компонентов (от 1–7 до

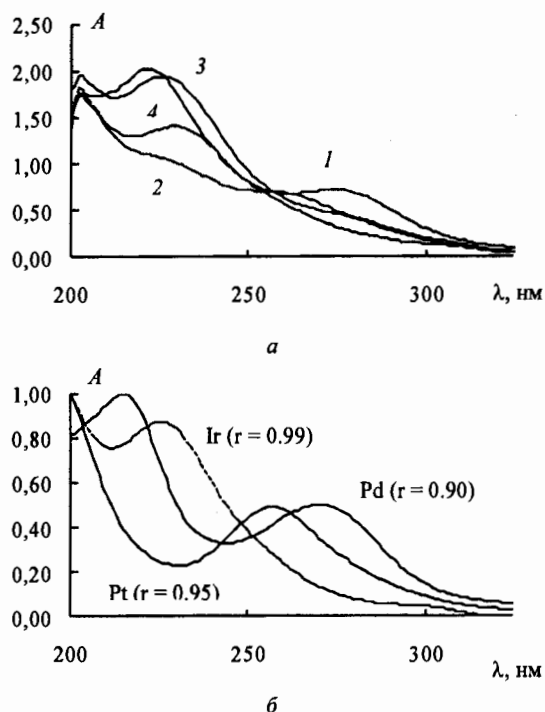


Рис. 1. Экспериментальные (а) спектры поглощения смеси солей Pt(II)–Pd(II)–Ir(IV): $C_{Pt} \cdot 10^{-5} M$: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 0.2; 4 – 0.33; $C_{Pd} \cdot 10^{-5} M$: 1 – 2.0; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 0.25; $C_{Ir} \cdot 10^{-5} M$: 1 – 0.33; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 1.0; б – спектры, выделенные алгоритмом MILCA

7–1). Анализ результатов декомпозиции спектров свидетельствует о том, что совместный количественный анализ смесей солей Pt(II)–Pd(II) возможен в интервале концентраций $(1.8–13) \cdot 10^{-5} M$ с погрешностью до 10 отн.%, которая практически не зависит от соотношения концентраций компонентов в выбранном интервале. Следовательно, метод можно использовать для анализа объектов с различным соотношением солей металлов.

В связи с хорошими результатами для двухкомпонентных систем было увеличено количество компонентов в смеси. Выбраны две трехкомпонентные смеси солей Pt(II)–Pd(II)–Ir(IV) и Pt(II)–Pd(II)–Rh(III). На рис. 1 представлены подобные спектры для трехкомпонентной системы солей Pt(II)–Pd(II)–Ir(IV) в разном соотношении. Результаты качественного (см. табл. 2, рис. 1) анализа позволяют сделать вывод о том, что метод независимых компонент может быть применен для анализа подобных смесей. При этом погрешность определения положения максимумов полос поглощения не превышает 1 нм, что сравнимо с погрешностью прибора.

Наиболее удачными оказались результаты количественного анализа, полученные алгоритмами MILCA и SNICA.

Число компонентов в системе оказывает влияние на результаты декомпозиции спектров всеми алгоритмами независимых компонент для всех изученных систем: чем больше число компонентов в системе, тем меньше точность их идентификации. Этот факт связан с увеличением статистической зависимости спектров друг от друга. Тем не менее, использованные методы дают неплохие результаты даже для сложных многокомпонентных систем. Погрешность определения максимумов полос поглощения возрастает и в нескольких случаях составляет 2 нм. Погрешность количественного анализа смесей составляет не более 15%.

Проанализировав полученные данные, представленные в табл. 1 и 2, можно сделать вывод, что наилучшие результаты качественного и количественного анализа, согласно значениям коэффициентов корреляции и индексов $amag_i$, получены при декомпозиции спектров смесей алгоритмом MILCA. Далее для декомпозиции спектров систем искусственных смесей, приближенных к реальным объектам, применяли именно этот алгоритм.

Искусственные смеси

Представляет интерес апробация алгоритмов метода независимых компонент на анализе реальных объектов, где число и количественный состав компонентов не всегда априорно известны.

С этой целью алгоритм MILCA использован для декомпозиции спектров двух- и трехкомпонентных искусственных смесей комплексов цветных металлов, приближенных по составу и пробоподготовке к реальным объектам. На рис. 2, а представлены спектры смесей различного состава системы комплексов Co(II), Zn(II) и Fe(III) с 4-(2-пиридилазо)резорцинолом. На рис. 2, б представлены экспериментальные и выделенные с помощью алгоритма MILCA спектры комплексов соответствующих металлов с ПАР, а также рассчитанные для них коэффициенты корреляции. Очевидно, что для всех трех комплексов идентификация проведена с вероятностью 99%.

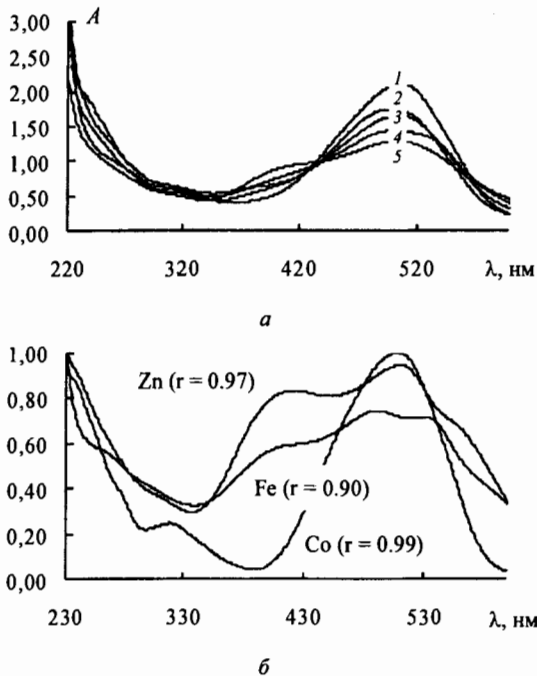


Рис. 2. Экспериментальные (а) спектры трехкомпонентной системы комплексов Co(II) , Zn(II) и Fe(III) с 4-(2-пиридилазо)резорцинолом: $C_{\text{Fe}}, \cdot 10^{-5} \text{ M}$: 1 – 0.8; 2 – 2.9; 3 – 1.1; 4 – 2.0; 5 – 3.1; $C_{\text{Co}}, \cdot 10^{-5} \text{ M}$: 1 – 4.1; 2 – 1.9; 3 – 2.1; 4 – 0.7; 5 – 0.6; $C_{\text{Zn}}, \cdot 10^{-5} \text{ M}$: 1 – 1.6; 2 – 0.9; 3 – 3.2; 4 – 3.4; 5 – 1.9; б – выделенные спектры комплексов Zn(II) , Fe(III) и Co(II)

Результаты количественного анализа этой системы представлены в табл. 3. При декомпозиции спектров смесей тройной системы комплексов цветных металлов с ПАР индекс amagi составил 0.10. Расчет абсолютных концентраций проводили исходя из суммарной концентрации солей металлов в смеси и относительных содержаний компонентов.

Аналогичным образом был проведен анализ искусственных смесей систем платиновых металлов. Проанализированы двухкомпонентные искусственные смеси платиновых металлов, соотношение которых было выбрано близким к соотношениям этих элементов в платиновых концентратах (КП-2, КП-3, КП-5), которые используются для производства чистых платиновых металлов. При этом смеси платиновых металлов проводили через всю процедуру пробоподготовки, которая рекомендована для анализа подобных объектов.

В ходе качественного анализа алгоритмы MILCA и SIMPLISMA дали наилучший

коэффициент корреляции, т.е. идентифицировали искомые соединения с вероятностью 99%.

Данные по расчету абсолютных концентраций солей платиновых металлов в искусственных смесях свидетельствуют о том, что метод независимых компонент, реализованный в виде разных алгоритмов, позволяет провести надежную идентификацию и последующее количественное определение металлов платиновой группы без их предварительного разделения. Погрешность такого анализа не превышает 10 отн. %.

Таким образом, в ходе данной работы был проведен качественный и количественный анализ двух- и трехкомпонентных модельных и искусственных смесей цветных и платиновых металлов методом независимых компонент, реализованным в виде различных алгоритмов. Исходя из представленных данных оптимальным алгоритмом, хорошо сочетающимся со спектрофотометрическим методом, является алгоритм MILCA. Все соединения этим алгоритмом были идентифицированы с вероятностью 99%. Индекс amagi по алгоритму MILCA в среднем не превышает 0.12.

Очевидно, метод независимых компонент представляет арсенал производительных высокоэффективных и доступных алгоритмов для анализа объектов, содержащих редкие и цветные металлы, где другие методы анализа малопродуктивны или в принципе неприменимы.

Список литературы

1. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982. 230 с.
2. Leger M.N., Wentzell P.D. Dynamic Monte Carlo self-modeling curve resolution method for multicomponent mixtures // Chemom. Intell. Lab. Syst. 2002. Vol.62. P.171–188.
3. Moussaoui S., Carteret C., Brie D., Mohammad-Djafari A. Bayesian analysis of spectral mixture data using Markov Chain Monte Carlo Methods // Chemom. Intell. Lab. Syst. 2006. Vol.81. P.137–148.
4. Douglas S.C., Yuan Z., Oja E. Average convergence behavior of the FastICA algorithm for Blind Source Separation // ICA. 2006. P.790–798.
5. Feng Lu, Shu Li, Jian Le, Guiliang Chen, Yan Cao, Yunpeng Qi, Yifeng Chai, Yutian Wu. A new method for testing synthetic drugs adulterated in herbal medicines based on infrared spectroscopy // Anal. Chim. Acta. 2007. Vol.589. P.200–207.



6. Astakhov S. A., Stögbauer H., Kraskov A., Grassberger P. Monte Carlo algorithm for Least Dependent Non-Negative Mixture Decomposition // *Anal. Chem.* 2006. Vol. 78. P. 1620–1627.
7. Stögbauer H., Kraskov A., Astakhov S.A., Grassberger P. Least-dependent-component analysis based on mutual information // *Phys. Rev. E.* 2004. Vol. 70. P. 066123.
8. <http://www.klab.caltech.edu/~kraskov/MILCA/>
9. Windig W., Guilment J. Spectroscopic comparison between humic and fulvic acids from urban waste compost and soil // *Anal. Chem.* 1991. Vol. 63. P. 1425–1432.
10. http://read.pudn.com/downloads6/sourcecode/math/22123/image_mva_0/simplisma.m__htm
11. Journéel M., Absil P.-A., Sepulchre R. Optimization on the orthogonal group for independent component analysis // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2007. P. 57–64.
12. <http://www.cs.umass.edu/~elm/ICA/>
13. Cardoso J.-F. High-order contrasts for independent component analysis // *Neural Computation.* 1999. Vol. 11, № 1. P. 157.
14. <http://perso.telecom-paristech.fr/~cardoso/guidesepsou.html>
15. <http://www.cid.csic.es/homes/rtaqam/>
16. Milman B. Identification of chemical compounds // *Trends in Analytical Chemistry.* 2005. Vol. 24, № 6. P. 493.
17. Astakhov S. A., Stögbauer H., Kraskov A., Grassberger P. Spectral mixture decomposition by Least Dependent Component analysis // URL: <http://arxiv.org/abs/physics/0412029>
18. Cichocki A.; Amari S. Adaptive Blind Signal and Image Processing. Learning Algorithms and Applications. N.Y., 2002.

УДК 541.123.2: 543.572.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ *n*-ГЕПТАДЕКАНА И ПЕРХЛОРПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. В. Колядо, Е. В. Дорохина, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет
E-mail: baschem@samgtu.ru



Приведены результаты исследований фазовых равновесий в двухкомпонентных системах *четырёххлористый углерод – n-гептадекан* и *тетрахлорэтилен – n-гептадекан*, для которых определены характеристики точек невариантных равновесий. Сравнение рассчитанных по методу Шредера – Ле-Шателье и экспериментально найденных составов эвтектик показало, что отклонение по содержанию перхлорпроизводного углеводорода не превышает 2,7%. Это свидетельствует о том, что изученные системы близки к идеальным.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, фазовые равновесия, перхлорпроизводные углеводороды, *n*-гептадекан.

Study of Binary Systems with Involvement *n*-Heptadecan and Polychlorinated Derivative of Hydrocarbons

A. V. Kolyado, E. V. Dorohina, I. K. Garkushin

Effects of studies of phase equilibriums in binary systems *perchloromethane – n-heptadecan* and *ethylene tetrachloride – n-heptadecan* for which one performance of dots of nonvariant equilibriums are determined are resulted. Comparison counted on Schroder – Le-Shatele's method and experimentally found compositions of eutectics has demonstrated that deflection under the content polychlorinated derivative hydrocarbon doesn't exceed 2.7 percent. It testifies that the learnt systems are close to the ideal.

Key words: differential thermal analysis, phase equilibriums, polychlorinated derivative hydrocarbons, *n*-heptadecan.

Методом низкотемпературного дифференциального термического анализа с использованием установки на базе среднетемпературного дифференциального сканирующего калориметра теплового потока (микроккалориметр ДСК) [1] исследованы системы *четырёххлористый углерод – n-гептадекан* и *тетрахлорэтилен – n-гептадекан*. Для исследования использовали *четырёххлористый углерод* и *тетрахлорэтилен* квалификации «хч» и *n-гептадекан* квалификации «ч» заводского изготовления.

Для прогнозирования характеристик эвтектик (температура, состав) в двойных системах использовали уравнение Шредера – Ле-Шателье [2]. Результаты расчетов для систем *четырёххлористый углерод – n-гептадекан* и *тетрахлорэтилен – n-гептадекан* представлены в табл. 1.

В результате проведения экспериментальных исследований тринадцати составов для каждой системы были построены ликвидусы (рис. 1, 2) и получены эвтектики сле-