

POROVNÁNÍ METOD URČUJÍCÍCH POČET KOMPONENT Z UV-VIS SPEKTER [1]

JINDŘICH ČAPEK a MILAN MELOUN

Katedra analytické chemie, Univerzita Pardubice, Čs. legií 565, 532 10 Pardubice

e-mail: jindrich.capek@upce.cz, milan.meloun@upce.cz

Určení počtu částic v roztoku je prvním důležitým krokem před vlastní kvalitativní a kvantitativní analýzou spektrálními metodami [2]. Celkem 13 modifikací metody hlavních komponent (PCA) bylo shromážděno z literatury [2-13].

Porovnání metod bylo zkoumáno pomocí algoritmu INDICES [15], vytvořeného v systému S-Plus, v němž byla také zpracována testovací experimentální data a simulovaná data.

Testované metody lze rozdělit do dvou skupin, do skupiny “přesných” metod [6], které určují počet aktivních komponent v roztoku porovnáním s velikostí experimentální chyby a do skupiny “aproximativních” metod, které jsou většinou založeny na empirických funkcích, vycházejících z velikostí vlastních čísel.

Většina metod určovala správný počet aktivních komponent ze souboru UV-VIS spekter s proměňovanou koncentrací komponent až do velikosti parametru $SER = 10$ (*Signal to Error Ratio* = poměr maxima absorbance ku velikosti směrodatné odchylky měření), pouze dvě metody, *RESO* a *IND* určovaly správný počet aktivních komponent až do parametru $SER = 6$.

V systému jedné minoritní částice za přítomnosti dvou částic majoritních určovaly metody *RESO* a *IND* správný počet aktivních komponent až do relativního zastoupení minoritní částice 0.5 až 1 %. Ostatní zpravidla v této oblasti selhávaly a vyžadovaly relativní zastoupení minoritní částice alespoň 1.5 %. Všechny metody si také dobře poradily s kolinearitou a heteroskedasticitou ve spektrech.

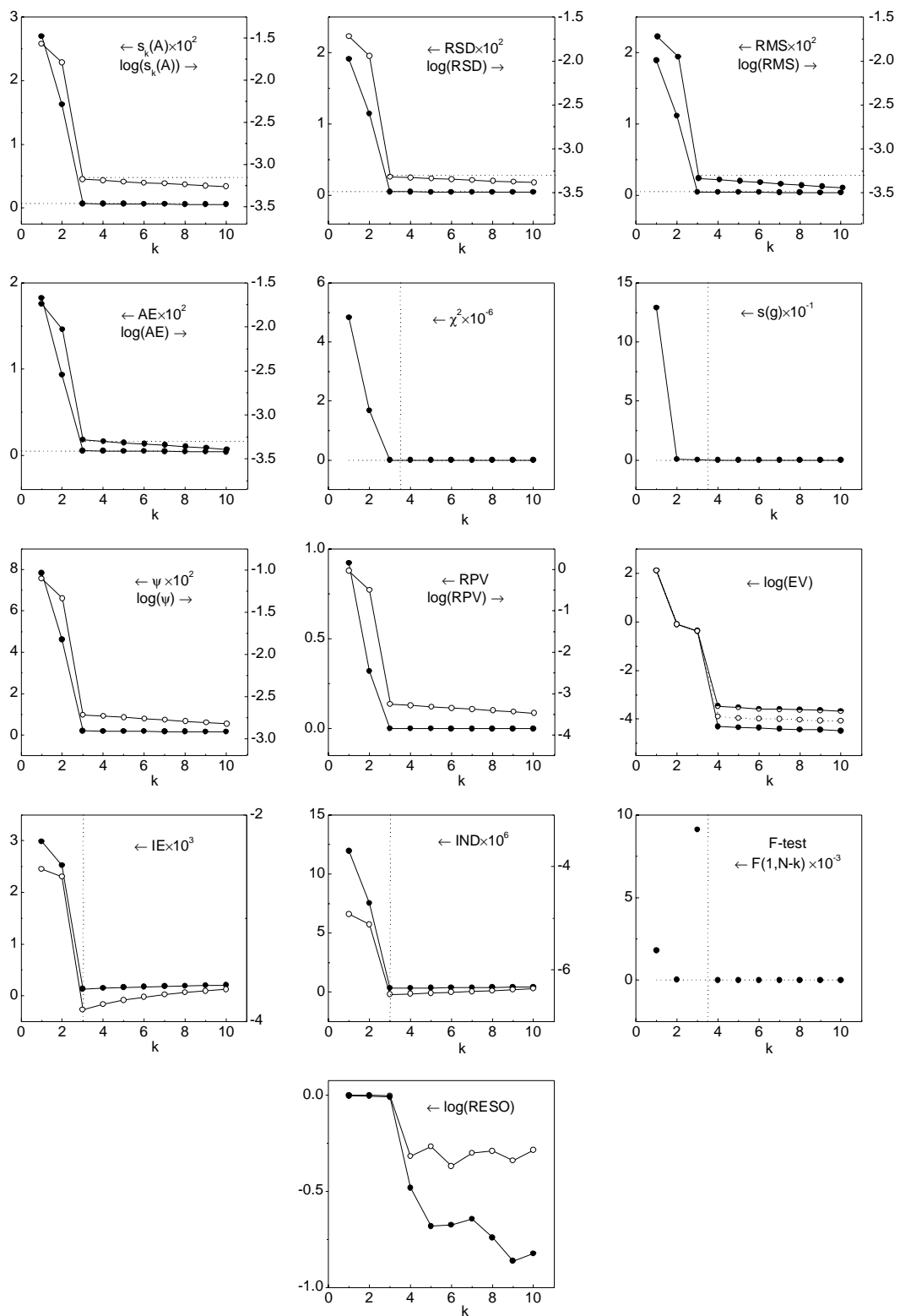
Pro více jak 4 komponenty se osvědčily i derivační metody *SD* a *ROD*, navržené Elbergalim a kol. [14], které pro nižší počet aktivních komponent však neumožňují správné určení.

Pro zjištění velikosti experimentální chyby bylo použito Wernimont-Kankareho [7] metody, která se osvědčila jako kritérium přesnosti používaného spektrofotometru.

Metody používající takto získaný odhad experimentální chyby spolu s metodami *RESO* (která však vyžaduje pro zvýšení své spolehlivosti vějíř o minimálně 20 spektrech) a *IND* se ukázaly všestranně výhodné a lze je doporučit ve většině případů.

Literatura

1. Grant No 303/00/1559.
2. E. R. Malinowski, *Factor Analysis in Chemistry*, 2nd edn., Wiley, New York 1991.
3. M. Meloun, J. Havel and E. Högfeltdt, *Computation of Solution Equilibria*, Horwood, Chichester, 1988.
4. E. R. Malinowski, *Anal. Chem.* 49 (1977) 612.
5. Zeng-Ping Chen a kol., *J. Chemom.*, 13 (1999) 15.
6. J. M. Dean, *Data Reduction Using Principal Components Analysis* in R. G. Brereton (ed.) *Multivariate Pattern Recognition in Chemometrics Illustrated by Case Studies*, Elsevier, Amsterdam 1992.
7. J. J. Kankare, *Anal. Chem.* 42 (1970) 1322.
8. M. S. Bartlett, *Brit. J. Psych. Stat. Sec. 3* (1950) 77.
9. Z. Z. Hugus, Jr., A. A. El-Awady, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 2954.
10. T. M. Rossi, I. M. Warner, *Anal. Chem.* 54 (1986) 810.
11. H. F. Kaiser, *Educ. Psych. Meas.*, 20 (1966) 141.
12. J. H. Kindsvater, P. H. Weiner and T. J. Klinge, *Anal. Chem.* 46 (1974) 982.
13. R. D. Catell, *Multivariate Behavioral Research* 1 (1966) 245.
14. A. K. Elbergali, J. Nygren and M. Kubista, *Anal. Chim. Acta*, 379 (1999) 143.
15. Algoritmus INDICES: meloun.upce.cz/indices



Obr. 1 Zobrazení výsledku 13 metod PCA pro roztok tří spektrálních standardů (CuSO_4 , CoSO_4 , a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Název souboru: Jindřich Čapek
Adresář: E:\Konference\Konfer-prednasky\2000\CSspolecCB
Šablona: D:\Program Files\Microsoft Office\Sablony\Normal.dot
Název: POROVNÁNÍ METOD URČUJÍCÍCH POČET AKTIVNÍCH
KOMPONENT Z UV-VIS SPEKTER[1]
Předmět:
Autor: Jindřich Čapek
Klíčová slova:
Komentáře:
Datum vytvoření: 13.04.00 13:04
Číslo revize: 6
Poslední uložení: 13.04.00 14:05
Uložil: KALCH
Celková doba úprav: 8 min.
Poslední tisk: 14.09.00 10:58
Jako poslední úplný tisk
Počet stránek: 2
Počet slov: 512 (přibližně)
Počet znaků: 2 920 (přibližně)