

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МНОГОМЕРНЫХ ГРАДУИРОВОЧНЫХ МОДЕЛЕЙ В МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ.

Савельев М.Ю. (ИТМО)

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Кирсанов Д.О. (СПбГУ)

Введение. Использование большинства инструментальных методов химического анализа (в частности, мультисенсорной потенциометрии) требует построения градуировочной модели. Такая модель, построенная в определенных условиях, зачастую существенно теряет прогнозирующую способность при проведении измерений в новых условиях, что может быть связано с изменением в химическом составе анализируемых образцов, изменением в условиях проведения анализа, инструментальным дрейфом и т.д. Дальнейшая эксплуатация мультисенсорной системы в новых условиях требует полной переградуировки, что связано с большими денежными, временными и ресурсными затратами. Потенциальным решением данной проблемы является использование методов переноса градуировочных зависимостей, которые значительно снижают количество дополнительных анализов для обеспечения стабильности ранее построенной градуировочной модели при переходе в новые условия анализа.

Основная часть. Методы переноса градуировочных зависимостей – математические модели, позволяющие с помощью небольшой серии дополнительных измерений адаптировать градуировочную модель для применения в новых условиях без необходимости полностью повторять процесс градуировки. Примерами являются методы динамической ортогональной проекции (DOP)[1], её версия без учителя (uDOP)[2], доменно-инвариантная проекция на латентные структуры (di-PLS)[3] и алгоритм доменно-инвариантных итерационных частичных наименьших квадратов (DIPALS)[4], которые продемонстрировали свою эффективность при решении различных практических задач аналитической химии в области ИК-спектроскопии. Однако, использование методов переноса для других инструментальных методов анализа, например, мультисенсорной потенциометрии, остается неизученным. В докладе будет рассмотрено применение данных методов при решении задачи количественного определения лантанидов в азотнокислых растворах с использованием потенциометрического мультисенсорного подхода. Для моделирования изменения условий был изменен состав анализируемых растворов путем добавления нитратов цезия и бария в постоянной концентрации.

Выводы. Результаты исследования методов переноса градуировочных зависимостей показывают, что их применение для определения лантанидов в измененных условиях позволяет значительно снизить значение среднеквадратичной ошибки прогнозирования (RMSEP) и вернуть прогнозирующую способность градуировочной модели практически на уровень оригинальных условий.

Список использованных источников:

1. Zeaiter M., Roger J. M., Bellon-Maurel V. Dynamic orthogonal projection. A new method to maintain the on-line robustness of multivariate calibrations. Application to NIR-based monitoring of wine fermentations // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. – 2006. – №80. – С. 227–235.
2. Fonseca Diaz V., Roger J.-M., Saeys W. Unsupervised dynamic orthogonal projection. An efficient approach to calibration transfer without standard samples // *Analytica Chimica Acta*. – 2022. – №1225. – С. 340154.

3. Nikzad-Langerodi R., Zellinger W., Lughofer E., Saminger-Platz S. Domain-Invariant Partial-Least-Squares Regression // *Analytical Chemistry*. – 2018. – №90. – С. 6693–6701.
4. Nikzad-Langerodi R., Zellinger W., Saminger-Platz S., Moser, B. A. Domain adaptation for regression under Beer–Lambert’s law // *Knowledge-Based Systems*. –2020. – №210. – С. 106447.