

На правах рукопису

УДК 543.422.5

ФЕДІН Олександр Володимирович

**ТРИОКСИФЛУОРОНАТИ ЕЛЕМЕНТІВ
ІІІ ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ —
РЕАГЕНТИ ТА АНАЛІТИЧНІ ФОРМИ
У СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИХ
МЕТОДАХ АНАЛІЗУ**

(02.00.02 — аналітична хімія)

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук



00754247 (Т)

Робота виконана в українському науково-дослідному інституті технології машинобудування, Українському державному хіміко-технологічному університеті.

Офіційні опоненти:

Антонович

Валерій Павлович - доктор хімічних наук,
професор

Циганок

Людмила Павлівна - доктор хімічних наук,
професор

Шевчук

Іван Олексійович - доктор хімічних наук,
академік АН України,
професор

Провідна організація:

Харківський державний університет

Захист відбудеться « 13 » вересня 1996 р. о « 12 » год.
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.03.05.03 в Українському державному хіміко-технологічному університеті за адресою:

320640, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Українського державного хіміко-технологічного університета.

Автореферат розісланий « ____ » _____ 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради

Пінітелє І.А.

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи.

Традиційним напрямком розвитку спектрофотометричного аналізу розчинів, які містять суміші молекул та іонів неорганічних сполук, є використання органічних реагентів (ОР), що утворюють аналітичну форму (АФ) з одним із компонентів суміші, яка попередньо піддавалась розділенню. Одержання ж інформації про концентрації компонентів суміші без попереднього відокремлення є актуальною задачею кількісного спектрофотометричного аналізу.

Триоксифлуорони (ТОФ) є одними з найбільш перспективних класів ОР в зв'язку з наявністю розвинутої л-електронної системи та декількох типів функціонально-аналітичних угруповань. Останнім часом важливі дослідження хіміко-аналітичних властивостей ТОФ були проведені В.А. Назаренко, В.П. Антоновича з співробітниками. Однак ці дослідження стосувались переважно реакцій ТОФ з іонами полівалентних металів-комплексоутворювачів в кислому середовищі. Тому залишився недостатньо вивченим аналітичний аспект взаємодії ТОФ з трьох- і рядом двухвалентних елементів, зокрема металів підгрупи Al, а також з іонами Zn, Cu, Pb в нейтральному і слабколужному середовищах. Названі реакції характеризуються високою чутливістю і задовільними метрологічними параметрами. Низька селективність ТОФ та інших ОР, які мають орто-дифенольне угруповання, звичайно трактується як недолік останніх, але є цінною властивістю, яка дозволяє отримати адитивну кількісну спектрофотометричну інформацію про багатьох елементів, одночасно присутніх у суміші, та яка годиться для обробки хемометричними методами. Тому дослідження умов утворення названими ОР аналітичних форм в лужному середовищі, розробка на цій основі спектрофотометричних методів визначення цілого ряду елементів без їх розділення в практично важливих об'єктах є актуальною задачею аналітичної хімії.

Недоліком ТОФ та інших реагентів, які мають орто-дифенольне угруповання, є присутність інтенсивного забарвлення їх лужних розчинів, обумовлене дисоціацією гідроксильних груп. В працях А.С. Се-

робот з співробітниками було розвинуто захід маскуванню забарвлення вільного реагенту шляхом введення в систему, що аналізується, великого надлишку борної кислоти. Однак в працях *А.С. Сердюк, В.А. Назаренко, В.П. Антоновича* з співр. не було досягнуто єдиного погляду про структуру комплексів, що утворюються, та реагентів, які дозволяють ефективно застосування названого заходу. Рішення загальної задачі використання *ОР* в лужному середовищі у вигляді комплексів з слабкими неорганічними кислотами (*СНК*), визначення структури комплексів і закономірності їх утворення, що дозволяє розширити як область застосування *ОР* лужними середовищами, так і асортимент виникаючих при цьому спектрофотометричних *ОР*, придатних для обчислення одержаної інформації про склад багатокomпонентних сумішей, є актуальною задачею спектрофотометричного аналізу.

Розвинені в працях *М.З. Ямпольського і А.І. Геня* заходи розрахунку структур органічних аналітичних реагентів, систематизовані *С.Б. Саввіна* та *Б.А. Кузіна*, підготували методичний базис для можливостей єдиного теоретичного заходу розглядання іонізації *ОР* та комплексоутворення з систематичним рядом гідроксидів елементів - від елементів, що утворюють *СНК* до аквагідросокомплексів металів, для визначення закономірностей у фізико-хімічних властивостях останніх і їх зв'язок з структурою *АФ*. Вирішення означених задач дає можливість реалізувати молекулярний дизайн *ОР*, найбільш придатних для спектрофотометричних методів аналізу складних сумішей без розділення останніх, що є актуальною задачею теоретичної аналітичної хімії.

На Україні спектрофотометричні методи одночасного визначення декількох компонентів суміші є логічним продовженням робіт *Н.П. Кошара*, який рекомендував матричний запис для розгляду хімічних задач. Так, в працях *І.Г. Перькова, О.В. Дрозда* із співр., в основному шляхом аналізу рівнянь Фірордта, одержані важливі результати по аналізу складних сумішей. Проте так зване «прокляття розмірності» та надзвичайно низька обумовленість матриць експериментальних даних обмежує названу придатність декількома цільовими об'єктами. Спектрофотометричний аналіз має ряд специфічних особливостей, які необхідно враховувати при виборі хеметричного підходу. Тому систематичний підхід до розробки спектрофотомет-

ричних методів аналізу складних сумішей без їх попереднього розділення, включаючи також і вибір реагенту, контроль якості аналізованих розчинів, калібровку апаратури, оцінку та поділля результатів хімічного і факторного аналізів за оптимальним набором статистичних критеріїв - є актуальною задачею сучасного хімічного спектроскопометричного аналізу. Досить актуальною є також популяризація серед великого кола хіміків-аналітиків використання хемометричних методів шляхом геометричної інтерпретації процедур план-факторного аналізу (ПФА).

Виконання праці координувалося планом програми «Фундаментальні наукові та прикладні дослідження по створенню перспективних зразків машинобудівної продукції і прогресивних технологій» («*Молодь-2000*», Мінмашпром України); в рамках комплексної цільової науково-технічної програми «Екологічно чисті технології, машини та устаткування для контролю і захисту зовнішнього середовища, утилізація і переробка промислових відходів» («*Еколог'я*», Мінмашпром України); за комплексними науково-технічними програмами «Створення технологічної бази Міністерства машинобудування, воєнно-промислового комплексу і конверсії України для виробництва конкурентоспроможних товарів народного споживання, виробів медичної техніки і народно-господарського призначення» («*Еколог'я-96*», «*Еколог'я-2000*», Мінмашпром України); за координаційним планом науково-технічних програм «Дослідження рівноваги утворення комплексних органічних реагентів з неорганічними іонами у водному середовищі» (Мінпрос Росії); «Створити і освоїти виробництво ефективних хімічних засобів захисту рослин і тварин, нешкідливих для людини та оточуючого середовища», (КНІ Росії).

Мета роботи полягала в обґрунтуванні та практичній реалізації використання триоксифлуоронатів елементів III групи Періодичної системи як реагентів та аналітичних форм в спектрофотометричному аналізі багатокomпонентних сумішей без розділення останніх.

Для досягнення цієї мети було поставлено ряд наукових та інформаційно-технологічних завдань:

1. Експериментальне дослідження процесів комплексоутворення

водних лужних середовищах систематичного ряду гідросокомплексів елементів, від слабких неорганічних кислот до сильних основ, з органічними оксисполуками, що використовуються як реагенти, включаючи визначення складу, стійкості та властивостей комплексів.

2. Одержання кореляційних залежностей між хімічною природою спектрофотометричних реагентів, неорганічних іонів та стійкістю і забарвленням аналітичних форм, що утворюються.

3. Удосконалення експериментальної техніки та методів аналізу багатокомпонентних сумішей неорганічних іонів при одночасній присутності останніх без попереднього розділення.

При цьому до мети роботи входило також показати загальність досягнення хіміко-аналітичних результатів: можливість визначень у сумішах з трьохвалентними деяких дво- і шестивалентних елементів, а також органічних речовин в їх сумішах.

Наукова новизна роботи - створення нових уявлень про багатокомпонентний спектрофотометричний аналіз сумішей неорганічних іонів без їх попереднього розділення на основі одержаних даних:

- про стан в розчинах із широким діапазоном кислотності полігідроксидвміщуючих ОР: антрахінонів, реагентів трифенілметанового ряду, азопохідних хромотропової і салцилової кислот;
- про закономірності та особливості утворення органічними реагентами комплексних сполук в лужному середовищі.

Теоретично обгрунтовані і практично реалізовані нові шляхи одержання ефективних АФ і розширення кола визначаємих із використанням хеметричного підходу елементів, зниження межі виявлення і підвищення виборчості спектрофотометричних визначень на прикладі п'ятнадцяти різних систем, які вміщують до дев'яти визначаємих компонентів. Зокрема:

- за допомогою отриманих даних про електронну будову і протолітичні властивості ОР, які вміщують орто-дифенольне, орто-оксіхінонове угруповання в перше доказана різниця циклоутворюючих угруповань у кислому та лужному середовищах і, отже, відмінність в структурах і ступені полімеризації комплексних сполук означених реагентів, які реалізуються в середовищах з різною кислотністю. Тим самим однозначно окреслюються оптимальні умови проведення багатокомпо-

ментних визначень;

- вперше узагальнена задача про використання малостійких комплексів СНК і ОР в якості реагентів на іони двох- і трьохвалентних металів, рішення якої дозволяє отримати адитивну інформацію про склад багатокомпонентних сумішей, що придатна для обробки хемометричними методами;

- пропонується нова концепція необхідності реалізації в частинках АФ, утворених гідроксилвміщуючими ОР і аквагідроксокомплексами елементів квазіароматичних хелатних циклів, яка дозволяє не тільки завбачити можливість утворення АФ, але й, що більш важливо, встановлювати причини відсутності комплексоутворення в ряді систем;

- встановлено новий вид ізомерії в молекулах АФ, які утворюють ОР з іонами двохвалентних металів;

- вперше запропоновано загальний метод генерації незалежних змінних для встановлення кількісного зв'язку фізико-хімічних властивостей сполук, які мають важливе значення для спектрофотометрії, від властивостей центрального атома. Метод полягає в аналітичному рішенні диференціальних рівнянь, які складаються на підставі якісного розгляду вивчаємих систем;

- на основі загального теоретичного підходу розглядання складних багатокомпонентних рівноваг у розчинах, розробленого у працях О.О. Бугаєвського з співпр., модифіковано ряд існуючих, та одержано ряд нових методів дослідження рівноваги у водних розчинах, які містять СНК, гідроксокомплекси металів і органічні оксиполуки, що використовуються як аналітичні реагенти на неорганічні іони. Методи ґрунтуються на поєднанні факторного аналізу з квантово-хімічними розрахунками π -електронної системи молекул реагентів, АФ і класичної спектрофотометрії, що дозволяє досліджувати процеси комплексоутворення за участі гідролізованих по різних ступеням іонів елементів і різних іонних форм ОР;

- встановлено новий аспект класичного поняття селективності методу при використанні хемометричних методів обробки даних спектрофотометричних вимірів в аналізі багатокомпонентних сумішей: введення в систему, що аналізується, додаткового компонента приводить не до завищення результатів визначення кількості цільових компонентів, а до зменшення вірогідності визначення останніх. Практично це

означає збільшення «розкиду» в числових значеннях результатів аналізу.

Практична цінність роботи.

Розроблено нові, біля досконалі методи спектрофотометричного аналізу багатоконпонентних сумішей, які використовують неселективний ОР у вигляді малостійкого комплексу з СНК в лужному середовищі із послідовною обробкою результатів спектрофотометричних вимірювань за допомогою системи хемометричних процедур. На основі названих методів з використанням як реагенту комплексу борної кислоти з п-бітроденілфлуором розроблено методики аналізу приведених нижче сумішей іонів елементів III групи Періодичної системи з іншими елементами, присутніми в кількості від одиниць до десятків мікрограмів в 25 мг розчину суміші: *B-Te-Ca*; *B-Te-Ca-In*; *B-ε-Ca-In-Al*; *B-Te-Ca-In-Al-Pb*; *B-Te-Ca-In-Al-Pb-Cu*; *B-Te-Ca-In-Al-Pb-Cu-Mo*; *B-Te-Ca-In-Al-Pb-Cu-Mo-Zr*; *B-Y-Lu*; *B-Y-Nd*; *B-Lu-Nd*; *B-Lu-Nd-Y*.

Розроблено методики визначення *Ca* і *In* в технічному та чистому *Al*, що не потребують, на відміну від відомих методик, повного відділення *Al*, і дозволяють одночасно визначати мікрограмові кількості *Ca* та *In*.

Грунтуючись на доведення різниці у комплексоутворенні СНК з органічними гідроксимітауючими реагентами в лужних середовищах, розроблено високочутливі експресні методи встановлення чистоти препаратів ОР; методи аналізу сумішей ізомерів ОР на прикладі алізаринного жовтого Р та алізаринового жовтого III, ароматичних і аліфатичних оксикислот на прикладі винної і сульфосаліцилової кислот; моно- і *β/с*-вєспохідних хромотропової кислоти на прикладі арєназо I ; арєназо III.

Використовуючи можливість, що надається спектрофотометричними методами з використанням ЛФА визначати кількість стремих компонентів на фоні великої кількості домішок, розроблено експресні методи контролю вмісту компонентів гальванічних ван паледіювання (розчин активації), вміст *Sn* в розчині сенсїбілізації, *Ni* та *Cu* в хлоридних електролітах, оптової кислоти в суміші з сірчаного.

Розроблено лазерний і спектрофотометричний методи попереднього контролю виготовлених для спектрофотометрії розчинів сумішей АФ, які дозволяють вибіркувати розчини із статистично значимими рів-

нями розсіювання світла, що обумовлене колоїдним станом. Названі методики придатні для контролю калам'тності технологічних розчинів і стічних вод.

Розроблені методики мають реальну перевагу у фотометричному аналізі перед відомими аналогами, їх новизна та практична користь підтверджена авторськими свідоцтвами та актами впровадження у ЦНДІ «Гідроприлад», підприємств Р-6018, М-5021, ВНДІРеактивелектрон; вони рекомендовані міжгалузевими координаційними нарадами по проблемі «Аналіз матеріалів нової техніки» (м. Донецьк) для впровадження у практику робіт галузевих лабораторій.

Розроблені методи дослідження складних фізико-хімічних процесів використані при виконанні програм «Хімія-2000», «Холод/я», «Хімія-Холод/я-96», «Хімія-Холод/я-2000» (Мінмашпром України), при виконанні господарських договорів з ЦКБ «Арсенал», м. Київ), НВО «Ротор» (м. Черкаси), Кременчукським кол'єсним заводом, НВО «Генератор» (м. Київ), в учбовому процесі на кафедрі аналітичної хімії Курського педагогічного університету.

Експериментальні, теоретичні та технологічні дослідження дозволили отримати наукові результати, які виносяться на закист:

1. Сукупність експериментальних даних та теоретичних уявлень, що дозволяють використовувати нові аналітичні реагенти - комплекси слабких неорганічних кислот (СНК) з реагентами класу флуорона для спектрофотометричного аналізу суміші неорганічних іонів без розділення останніх з використанням для обробки інформації хемометричних процедур план-факторного аналізу (ЛФА).

2. Результати вивчення складних процесів комплексоутворення орто-оксисполук у системах, що містять надлишок СНК і гідроксокомплекси металів у маловивченому лужному середовищі, які ґрунтуються на врахуванні особливостей структури і спектрофотометричних характеристик АФ, квантово-хімічній оцінці закономірностей у спектральних властивостях АФ у залежності від центрального атому, спрямованного дизайна ОР, кореляції властивостей аналітичних форм і природи складаючих частинок.

3. Комплекс методик високочутливого спектрофотометричного визначення Al(III), Ca(III), In(III), Te(VI), Pb(II), Cu(II), Y(III), Lu(III), Nd(III) в напівпровідникових матеріалах і промислових об'

ектах.

4. Систематичний підхід до використання хемометричних методів у спектрофотометричному аналізі, що підсумовується в:

- факторній калібровці апаратур і визначенні реальної похибки в інформаційному сигналі;
- контролі якості розчинів АФ, що підготовлені для спектрофотометрирування;
- факторному плануванні концентраційних інтервалів елементів, що визначаються, кількості останніх в сумішах, що аналізуються з наперед заданою похибкою;
- однозначній певній послідовності процедур ПФА, що не мають евристичних етапів і тому піддаються повній автоматизації;
- спосіб статистичної обробки результатів кількісних визначень компонентів складних сумішей, що включає раніш не використовувані характеристики сплайн-нормального розподілу похибок експеримента.

5. Спосіб підвищення селективності спектрофотометричних методів аналізу, який відрізняється тим, що, з ціллю можливостей визначення компонентів складних сумішей без їх додаткового розділу: а) одержують спектри поглинання модельних систем, які містять компоненти, що аналізуються, в оптимальних кількостях; б) встановлюють інтервали концентрації компонентів, які дозволяють провести аналіз із мінімальною похибкою; в) об'єднують спектри поглинання модельної системи та системи, що аналізується, і проводять визначення концентрації компонентів. При цьому результати аналізів модельної системи використовують для встановлення поправочних коефіцієнтів.

Апробація роботи та публікації. Результати роботи доповідалися на міжнародних, всесоюзних та республіканських конференціях, в тому числі: на VI Всесоюзній конференції «Органические реагенты в аналитической химии» (Саратов, 1989 р.); на короткотривалому семінарі «Екологія и аналитическая химия» (Ленінград, 1991 р.); на науково-технічному семінарі «Современные методы анализа промышленных и природных объектов» (Петербург, 1992 р.); на III конференції України з аналітичної хімії (Київ, 1993 р.); на Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії (Київ, 1995 р.); а також на семінарах відділу координаційних полук ІНХ СБ РАН (Новосибірськ, 1988,

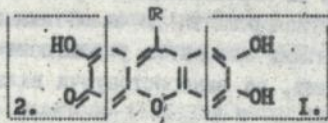
1989, 1990 рр.).

Всього по матеріалам дисертації опубліковано 145 робіт у вигляді статей, тезисів доповідей на республіканських, всесоюзних та міжнародних конференціях, в тому числі 5 авторських свідочств.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з списку прийнятих скорочень, вступу, літературної, методичної, експериментальної та хіміко-аналітичної частин, висновків, списку літератури та додатку. Дисертація викладена на 452 сторінках машинописного тексту. З них: власне текст займає 245 стор., таблиці - 48 стор., малюнки - 56 стор., список літератури з 484-х найменувань - 68 стор., додаток - 45 стор.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У літературній частині роботи розглянуто основні напрямки досліджень в області використання полігідроксиміщущих органічних реагентів у водних лужних середовищах. Так, найбільш поширені з названих мають одночасно орто-дифенольне і орто- чи пері-дифенольне угруповання (наприклад, алізарин S, пірокатехіновий фіолетовий, а також похідні триоксифлуорону (ТОФ)):



Орто-оксінонне угруповання (на схемі - 2.) є циклоутворюючим у кислому середовищі в реакціях з полівалентними елементами. У лужному середовищі дисоціює орто-дифенольне угруповання (на схемі - I.) із звільненням на депротонованому атомі кисню більшого π-заряду, ніж на атомі кисню оксо-групи. Тому у лужному середовищі більш ймовірно зв'язування іонів елементів одноразово іонізованим орто-дифенольним угрупованням. Між тим в більшості публікація вказана відмінність до уваги не приймається.

Із робіт М.З. Ягольського, С.Б. Саввіна з співр. впливає перспективність одержання найбільш ймовірних схем протолітичних рівноваг за участю ОР за допомогою квантово-хімічних розрахунків. Такі

розрахунки повинні бути доцільними і при встановленні найбільш імовірних структур $A\bar{B}$, що утворюються у лужному середовищі.

Для встановлення оптимальних умов утворення $A\bar{B}$ у лужному середовищі не менш важливе значення має інформація про будову частинок елемента-комплексотворивача. В цілому ряді робіт аналітиків останні представляються у формі однокомпонентних заряджених частинок типу Z^{n+} , хоч багаточисельні літературні дані свідчать, що реакцієздатними є частинки аквагідроксокомплексів елементів.

В багатьох роботах при розробці спектрофотометричних методів аналізу за участю OP аналітики змушені обмежуватись слабкокислими середовищами, не дивлячись на те, що в розчинах з меншою кислотністю вихід цільового комплексу в ряді випадків вище. Причиною цього є іонізація OP , яка супроводжується появою аніонних форм, які за забарвленням близькі забарвленню $A\bar{B}$. Однак ще у 1904 році *L. Robin* продемонстрував властивість борної кислоти знебарвлювати розчини природних барвників, а в 1933 році *О.С. Комаровський* та *Н.С. Полуєтов* вперше використали цей ефект в аналітичній практиці. Через сорок років *А.С. Сердюк* з співр. було сформульовано захід маскування забарвлення аніонних форм OP у фотометрії за допомогою борної кислоти. Однак не дивлячись на перспективність цього способу, в літературі продовжують з'являтися роботи, де аналітики проводять визначення двох- та трьохвалентних елементів у завідома несприятливих умовах слабкокислих середовищ, не використовувачи вказаний вище захід.

В літературі відсутні чіткі рекомендації по вибору хемометричного методу обробки спектрофотометричної інформації, немає єдиного погляду на придатність способів визначення числа компонентів системи, що аналізується. Більше того, в роботі *Wallace R. & Katz S.* (1964 р.), яка присвячена вирішенню подібної задачі, нами виявлена описка у формулі для індексу матричного елемента. З'ясувалось, що ця формула у невиправленому вигляді була використана для складання програми TRIANG, що надрукована у книзі *Хармі Ф., Бергеса К., Олкона З.* «Равновесия в растворах» (1983 р.), і яка невірно обчислює величини елементів перетворенної матриці похибок. Крім цієї, в програмі TRIANG нами виявлені інші помилки. У книзі *І.Я. Берштейна і В.О. Камінського* (1975, 1986) «Спектрофотометрический анализ в ор-

ганической химии» із одного видання в інше переходять арифметичні помилки в розрахунку величини першого залишкового відхилення і методична помилка в алгоритмі розрахунку власних значень. Названі факти затруднюють використання широким колом аналітиків хемометричних методів у своїй повсякденній діяльності.

Таким чином, розглянуті багаточисленні літературні дані свідчать, що нові можливості розвитку методів спектрофотометричного аналізу складних сумішей без розділу останніх пов'язані із застосуванням ОР в якості реагентів у лужних середовищах із обробкою одержаної інформації хемометричними методами. Цьому і мають сприяти результати, описані у дисертації.

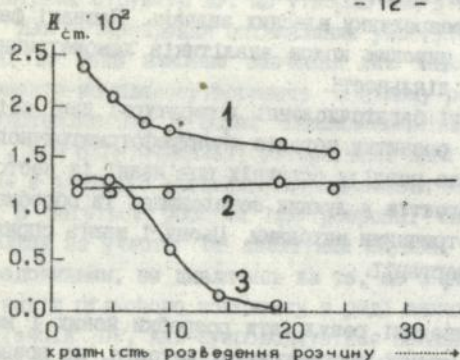
У методичній частині приведені результати розробки нових і модернізації ряду класичних спектрофотометричних методів, що дозволяють досліджувати процеси утворення аналітичних форм в лужному середовищі, де забарвлення реагента близьке до забарвлення цільових комплексів металів, що утворяться.

При проведенні визначень необхідно контролювати якість виготовлених для спектрофотометрування розчинів на вміст колоїдних частинок. Для цього розроблено два методи: спектрофотометричний і лазерний. Їх використання дозволяє також вирішити ряд задач, які пов'язані з контролем очистки забарвлених стічних вод і промислових розчинів.

Розроблено квантово-хімічний метод прогнозування спектрофотометричних властивостей розчинів аналітичних форм передбачуваного до використання аналітичного реагента за допомогою так званого «індекса контрастності», який відрізняється від аналогічних спроб інших дослідників тим, що до уваги беруться молекулярні орбіталі комплексу, а не тільки реагента.

Запропоновано метод визначення стійкості комплексів ОР з СНК, які використовуються як спектрофотометричні реагенти у лужних середовищах. Відмінністю запропонованого методу є можливість визначення стійкості комплексу за величиною кутового коефіцієнту, а не вільного члена, який описується з набагато більшою похибкою.

Усунено вади класичного «метода розведення», який у лужному середовищі дає похибки, обумовлені забарвленням і димеризацією ОР.



Мал. 1

Визначення константи стійкості комплексу бора з саліцилфлуороном методами: 1 - без врахування димеризації OP ; 2 - запропонованим методом з врахуванням забарвлення і димеризації OP ; 3 - без врахування димеризації і забарвлення OP (класичний варіант).

У багатокомпонентному спектрофотометричному аналізі замість класичної калібровочної функції застосовується калібровочна матриця. Для її знаходження розроблена процедура лінійного програмування, а послідовність перебудов таблиць експериментальних даних при обробці спектрофотометричних даних методами $ЛФА$ має вигляд:

Одержують таблиці оптимальних концентрацій калібрувальних сумішей. ----> Готують розчини компонентів одержаних концентрацій. ---> Знімають спектри поглинання калібровочних розчинів. ----> Складають з цих спектрів матрицю A . Замінюють у матриці A одну чи декілька строк на спектри поглинання розчинів, що аналізуються. ---> Одержану матрицю A' піддають план-факторному аналізу. --> Вираховують концентрації усіх компонентів в усіх розчинах, що аналізуються.

З метою знаходження оптимальних умов визначення складу сумішей неорганічних іонів без їх попереднього розділення вивчено взаємодії органічних гідроксимішуючих реагентів з слабкими неорганічними кислотами та гідроксокомплексами металів у водних лужних середовищах. Названа мета досягнена шляхом послідовного рішення задач, зокрема, таких як *молекулярний дизайн OP*, що найбільш повно відповідають потребам спектрофотометричного аналізу багатокомпонентних сумішей, тобто: можливість одержання адитивної кількісної інформації

про всі цільові компоненти суміші; інтенсивне забарвлення AF і, по можливості, менше забарвлення розчину OP ; висока контрастність спектрів поглинання OP і AF .

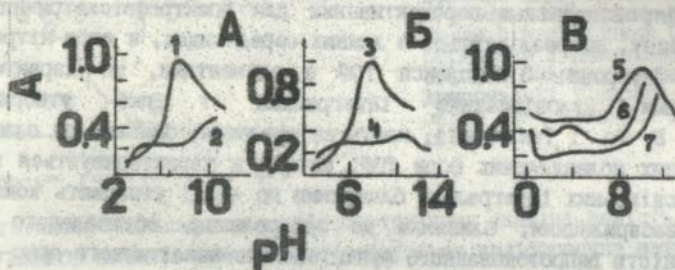
Систематичні розрахунки «індексів контрастності» великого кола OP і їх багаточисленних похідних приводять до наступних висновків. 1) до великого асортименту синтезованих до теперішнього часу OP входить лише досить обмежене число реагентів, що суттєво відрізняються за хіміко-аналітичними властивостями, маючи практичне значення; 2) найбільш перспективними для спектрофотометричних методів аналізу, що реалізуються в лужних середовищах, є пара-нітрофеніл- та *о*-іс-флуорони; 3) комплекси TOF з елементами, що характеризуються малими кулонівськими інтегралами і які утворили $СНК$ (P, V, Te і такі інші), мають забарвлення, близьке до слабкозабарвлених молекулярних форм TOF ; метали ж характеризуються величинами кулонівських інтегралів, близькими до +1, і утворили комплекси TOF з забарвленням, близьким до забарвлення, обумовленого наявністю повністю депротонованого функціонально-аналітичного *орто*-діфенольного угруповання. Тому у лужних середовищах в якості реагенту слід застосовувати не вільний OP , а його комплекс із $СНК$. Цим усувається недолік TOF у лужних середовищах - інтенсивне забарвлення аніонних форм, що близьке до забарвлення AF .

Визначено імовірний порядок іонізації функціональних груп широкого кола різних OP з метою знаходження сполук, які зберігають реакційну спроможність до неорганічних іонів у широкому інтервалі рН.

Розрахунки показали, що у пара-фенілен-*о*-іс-триоксифлуорона (*о*-іс- TOF), на відміну від моно- TOF , здатні до утворення аналітичних форм *орто*-діфенольні угруповання *о*-іс- TOF зберігаються аж до сильнолужного середовища. Це дає можливість взаємодії *о*-іс-реагентів з однозарядними і нейтральними гідроксокомплексними трьохвалентних елементів з отриманням аналітичних форм, що мають інтенсивне забарвлення.

Як аналітичні реагенти, найбільш цінні властивості мають комплекси бору із OP . Цей висновок було зроблено в результаті розглядання загальної задачі - використання комплексів одних елементів, як реагентів на іони інших елементів у водних лужних середовищах з обробкою інформації методами ПДА.

Вивчення рівноваги у 43-х системах *ОР-СНК* (*ОР* - реагенти класів *ТОФ*, діазобензолу, трифенілметану, флавону, *моно-* і *дис-*азопхідних хромотропової кислоти; *СНК* - борна, германієва, телурова, кремнієва, вольфрамова кислоти) показало, що у більшості випадків максимальний вихід комплексів відбувається в інтервалі рН 6-8,5, тобто в умовах існування *ОР* в стані з однократно іонізованим діок-



Мал. 2

Вплив рН на утворення спектрофотометричних реагентів - комплексів борної кислоти (А,В) і фенілдігідроксидборана (В) з *п*-нітрофенілфлуороном (А,В) та *п*-фенілен-*дис*-флуороном (В).

C_p $4 \cdot 10^{-5}$ (А), $2 \cdot 10^{-5}$ М (В,В); $C_{\text{р}}$ 0.052 (2), 0.02 (4), 0.013 (6), 0.052 М (7); λ 515 (А,В), 500 нм (В); l 1.0 см.

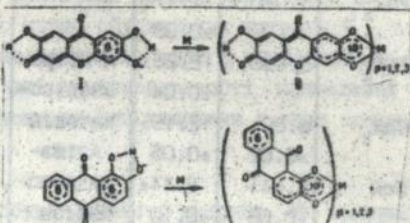
1,3,5 - триоксидфлуорон; 2,4,6,7 - комплекси.

сиутгрупованню (мал. 2). Для використання названих комплексів в якості спектрофотометричних реагентів бажано мати якомога більш розширення інтервал рН існування останніх в максимальній кількості. Названа ціль досягається двома шляхами: а) утворенням трьохкомпонентних комплексів в системі органічна кислота - борна кислота - *ОР* (рН існування 5-10); б) використанням в якості *ОР дис-ТОФ*, зберігаючого однократно іонізоване *орто*-дифенольне угруповання при більш високих значеннях рН, в порівнянні з *моно-ТОФ* (рН існування 4-11).

Названі реагенти утворюються лише в умовах реалізації в їх електронній системі квазіароматичної конфігурації з хіккелівським

числом $(4n+2)$ π -електронів. Цей критерій дозволяє пояснити не лише факт виникнення у ряді систем хелатних комплексів, але й причину відсутності останніх.

Для утворення АФ металів у водних лужних середовищах з органічними реагентами необхідне виконання наступних вимог: а) метал повинен знаходитись у вигляді катіонного або нейтрального аквагідроксокомплексу; б) ТОФ повинен бути практично повністю зв'язаний борною кислотою в малостійкий комплекс, який, власне, і є цільовим аналітичним реагентом; для виконання цієї умови кислотність середовища повинна відповідати максимальному виходу першої аніонної форми ТОФ; с) в π -електронній структурі комплексу повинна реалізуватися квазіароматична конфігурація, наприклад:



Було вивчено комплексутворення 26 ОР різних класів (у вигляді їх комплексів бору) з елементами підгрупи Al , а також з Zn , Pb , Cu , Sc , Y та $R3E$ з метою встановлення випадків утворення АФ для спектрофотометричного аналізу. Фізико-хімічні характеристики деяких АФ, що задовольняють названим вище вимогам і які мають практичний інтерес, приведено в табл. 1.

Із таблиці слідє незаперечна перевага триоксидфлуоронів перед ОР інших класів за сукупністю таких характеристик, як $\lambda_{к.е.}$ і стійкість АФ. *Bis*-ТОФ утворюють АФ з більшими $\lambda_{к.е.}$, ніж *mono*-ТОФ, але контрастність спектрів поглинання останніх вище, ніж у *Bis*-ТОФ. Тому у подальшій роботі для аналізу слідових кількостей сумішей двох-трьох компонентів використовували борний комплекс *Bis*-ТОФ, а для більш складних систем - боро- π -нітрофенілфлуоронат.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики $A\Phi$ металів з OP , що використуються у вигляді комплексів бої у водних лужних середовищах

Реагент	Тип комплексу	$\epsilon_{\lambda_{\max}} \cdot 10^{-4}$	lgK_{cm}	Реагент	Тип комплексу	$\epsilon_{\lambda_{\max}} \cdot 10^{-4}$	lgK_{cm}	
<i>n-HФФ</i>	InR_2	7.7 ± 0.1	11.83 ± 0.09	<i>оис-ТОФ</i>	CaR_3	18.3 ± 0.2	16.50 ± 0.2	
	TlR_2	7.0 ± 0.3	11.42 ± 0.14		AlR_3	16.2 ± 0.5	12.32 ± 1.12	
	ZnR_2	3.0 ± 0.2	11.77 ± 0.03		InR_3	13.6 ± 0.1	13.78 ± 0.11	
	PbR_2	3.6 ± 0.1	12.28 ± 0.04		<i>n-Нітроазопірокатехін</i>	AlR_2	2.92 ± 0.29	9.00 ± 0.26
	CaR_2	8.00 ± 0.02	12.19 ± 0.05			<i>Алізаринкомплексон</i>	AlR_3	1.94 ± 0.03
	ScR	2.64 ± 0.03	6.44 ± 0.10					

Одержані ІЧ-спектри твердих препаратів зразків $A\Phi$ виявилися складними при розшифруванні. Надійно інтерпретувалися зрушення валентних коливань довкола 1590 см^{-1} (група $C=O$ орто-оксихінонного угруповання $ТОФ$) і 3500 см^{-1} (гідроксильні групи). Це свідчить про зв'язування частинок металів орто-дифенольним угрупованням при утворенні $A\Phi$ у водних лужних середовищах, але орто-оксихінонным угрупованням - у кислих середовищах. Зустрічний квантово-хімічний розрахунок нормальних коливань молекул $ТОФ$ шляхом рішення прямої коливальної задачі підтвердив низьку характеристичність частот коливального спектру молекул $ТОФ$, окрім тих, що приведено вище. Цим пояснюється відсутність у літературі робіт, присвячених повному розшифруванню ІЧ-спектрів комплексів OP , що містять орто-дифенольне угруповання.

Таким чином, в експериментальній частині проведено вибір OP , показана їх перевага при використанні у лужних середовищах у вигляді комплексів $СНК$, охарактеризовано виникаючі в названих умовах $A\Phi$

металів і закономірності в їх властивостях.

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

Розглянуті нами реакції утворення АФ характеризуються низькою селективністю, що традиційно трактувалось недоліком останніх. Однак адитивність інформації, що одержується від розчинів багатокомпонентних сумішей АФ за допомогою неселективних реагентів, дозволяє використовувати для аналізу названої інформації хеометричні методи.

Вибір хеометричного методу. При проведенні розрахунків відомими хеометричними методами виникає необхідність проводити обернення матриць, близьких до сингулярних. Це значно погіршує результати аналізів. План-факторний аналіз (ПФА) передбачає необхідність обернення лише значно краще обумовлених матриць \mathbb{V} - аналога калібровочної функції при аналізі лише одного компонента в суміші.

Із порівняння чисел обумовленості приведених вище матриць (табл. 2) слідує, що найменш сингулярними є саме матриці \mathbb{V} :

Таблиця 2

Порівняння чисел обумовленості матриць, що використовуються у різних хеометричних методах.

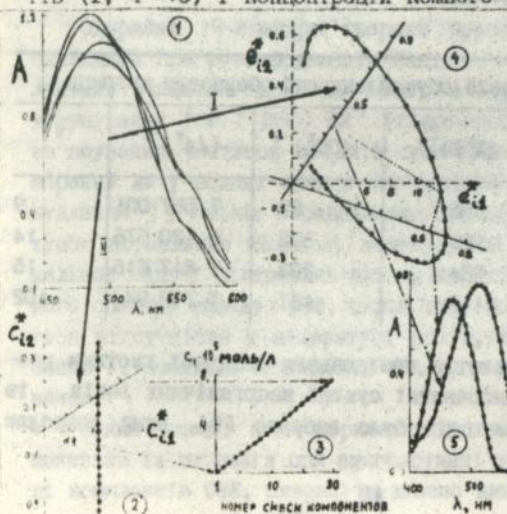
Система, що аналізується	Числа обумовленості обернених матриць			
	$(B^T B)^{-1}$	$(CC^T)^{-1}$	$(AA^T)^{-1}$	\mathbb{V}
$B - Lu - Y$	276	89	7 557 001	9
$\beta - La - Y$	125	202	6 120 676	14
$B - La - Lu$	734	203	7 817 616	15
$B - La - Lu - Y$	3447	137	7 772 944	102

Тому для обробки результатів вимірювання оптичної густини розчинів, що містять багатокомпонентні суміші неорганічних іонів, із сукупності хеометричних методів було вибрано ПФА, який дозволяє

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

одержати найбільш точні й правильні оцінки концентрація компонентів без їх розділення при одночасній присутності. Іншою перевагою ПФА є експресність, тому що не має потреби проведення з системов, що аналізується, додаткових маніпуляцій (наприклад, так званої «модифікації спектрів», що пропонується у роботах І.Г. Перькова з співр.), які вносять додаткові похибки в результати хіміко-аналітичних визначень. Неабияке значення має проста геометрична інтерпретація процедур ПФА, практично неможлива у інших застосуваннях хемометрики до хімічного аналізу багатокомпонентних систем. На мал.3 приведена геометрична інтерпретація процедур ПФА спектрів поглинання (1) сумішей водних слабколужних розчинів *n*-нітрофенілфлуоронатів *Pb*, *Al*, *B*, *Ca*, *Te*, *In*. Сукупність спектрів поглинання сумішей названих компонентів уявляється у 6-вимірному ортогональному просторі у вигляді двох гіпереліпсоїдів абстрактних факторів (2) і (4), які ще не мають явного хімічного змісту (процедури I і II). Трансформаційна матриця ψ визначає перехід від ортогональної до косокутної системи координат, отже матричними елементами ψ є величини направляючих косинусів.

Коваріантні проєкції точок абстрактних факторів на нові осі, що визначаються цією матрицею (на мал.3 вони означені лініями з точок), вже мають хімічний зміст спектрів поглинання чистих компонентів (1, 4→5) і концентрація кожного компонента суміші в кожному



Мал. 3

План-факторний аналіз спектрів поглинання (1) сумішей водних слабколужних розчинів *n*-нітрофенілфлуоронатів *Pb*, *Al*, *B*, *Ca*, *Te* та *In*. I, II - відповідно процедури уявлення абстрактних стовпкової (4) та строчної (2) матриць в ортогональних координатах;

5,3 - відповідно відновлені спектри і концентрації деяких компонентів системи.

Визначування мінімум, стійкість до впливу похибок при використанні ПФА для обробки спектрофотометричної інформації

Перша з названих задач вирішувалась шляхом ПФА спектрів поглинання послідовних серій розчинів борно-*n*-нітрофенілфлуороната, як реагента, у присутності іонів металів з інтервалом концентрація останніх, що зменшується.

Було встановлено, що при досягненні деякої величини концентрації відбувається різке збільшення похибки визначень. Таким способом було оцінено *визначаєми мінімум*, як найменша концентрація елемента, що передуює стрибкоподібному збільшенню похибки визначення:

Елемент, визначаєми мінімум, мкг/25 мл: Al(III),8; In(III),35; Cu(II),19; Ni(II),18; Cr(III),16; W(VI),55; Ca(III),26; Fe(II),62; Zn(II),20; Co(II),18; Te(VI),38.

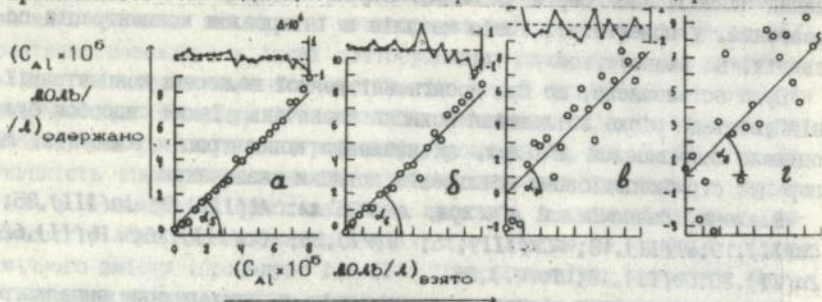
Результати обчислюваних експериментів з накладанням випадкового шуму S від інтервалу $S = (-4+4) \cdot 10^{-3}$ до $S = -0.512+0.512$ на елементи матриць оптичної густини A та E показали приблизно лінійне зростання середньої абсолютної похибки $\Delta_{\text{абс.}}$ в результатах визначення концентрації цільових компонентів: $\Delta_{\text{абс.}} = \text{tg } \alpha \cdot S = 47 \cdot S$.

Так, наприклад, при рівні шуму $(-0.128+0.128)$ середня абсолютна похибка становить 12%, що, безумовно, постає добрим результатом, який вказує на робастність план-факторних оцінок концентрація.

Новий аспект класичного поняття селективності при використанні ПФА для обробки спектрофотометричної інформації

Введення додаткового компоненту в систему, що аналізується, може розглядатися як збурення системи шляхом накладання на матрицю A деякої додаткової похибки. При строгій дотримці принципу адитивності для спектрів поглинання всіх компонентів парціальний вклад хімічного походження у названу похибку мінімальний. Основний вклад вносять похибки розрахунків, обумовлені збільшенням сингулярності матриці \mathcal{U} . Внаслідок цього елементи матриці \mathcal{U}^{-1} , результати обчислень концентрація при збільшенні числа визначаємих компонентів суміші будуть підлягати більшому «розкиду», ніж результати аналізу

системи меншої складності (мал 4). Кутові коефіцієнти прямих, що апроксимують дисперсію, що безперервно зростає, в результаті аналізу 6-, 7-, 8-, 9-компонентних систем однакові. Це означає, що при введенні додаткового компоненту в систему, що аналізується, виникає збільшення імовірної випадкової похибки визначення при збереженні правильності. Як відомо, класична міра селективності (при наявності



Мал. 4

Зміна похибки визначення $Al(III)$ в шести- (а), семи- (б), восьми- (в) та дев'ятикомпонентних (г) системах у водному слабколужному середовищі у вигляді *n*-нітрофенілфлуоронатів.

Компоненти систем, що аналізуються (попередньо): $Al(III)$, $B(III)$, $Ca(III)$, $Te(VI)$, $In(III)$, $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Mo(vI)$, $Zr(vI)$.

в системі, що аналізується, інших компонентів, які, як і цільові, утворюють з *OP* комплекси з близьким забарвленням), виражається в завищенні (заниженні) результатів аналізу при збереженні імовірної випадкової похибки.

Калібрувальна матриця, що використовується при ПФА - багатомірний аналог калібрувальної функції класичної спектрофотометрії

ПФА дозволяє прогнозувати інтервали концентрація кожного компоненту суміші, що аналізуються і які дозволяють виконати кількісний аналіз з похибкою, яка не може бути поліпшена за допомогою хіміко-аналітичних процедур. Вихідними даними для цього є спектри

поглинання індивідуальних АФ, що одержуються в умовах, при яких виконується спектрофотометричний аналіз. На основі названих спектрів шукається трансформаційна матриця \mathbf{v} , елементи якої знаходяться рішенням системи рівнянь типу $\sum \tau X_i \rightarrow \min$, де τ - вагові коефіцієнти, що назначаються дослідником при складанні цільової функції X_i . До складу X_i можуть входити співвідношення (λ - власні значення матриці \mathbf{A} ; IND , $SPOIL$ - статистичні функції Маліновського): $\lambda_{i+1} \lambda_n^{-1} \rightarrow \rightarrow \min$; $IND_n \rightarrow \min$; $SPOIL_n \rightarrow \min$; $\text{cond}(\mathbf{A}) \rightarrow \min$ і т.п. Лише матриця \mathbf{v} , що задовольняє цим співвідношенням, найкраще здійснює лінійні перетворення елементів абстрактної матриці \mathbf{C}^* у точні величини концентрацій компонентів системи, що аналізується. Довільні ж набори концентрацій АФ, або, подібно класичному варіанту, упорядковані по зміні величини «калібрувальних» концентрацій приводять до трансформаційних матриць, які зовні не відрізняються від оптимальних, але не дозволяють одержати результати аналізів задовільної точності.

Визначення мікродомішок галію у металах і сплавах

Класичний пропис визначення мікродомішок галію у металах і сплавах передбачає екстракцію хлоридних комплексів останнього простими ефірами з кислих розчинів. Аналіз реекстрактів з використанням в якості реагента борно-п-фенілен-діс-флуоронового комплексу показав, що при цьому не вдається уникнути наявності слідів основи, і результати аналізів неминуче будуть завищені. Так, при визначенні Ca в чистих Al і In використання ПФА одержаних спектрів поглинання однозначно вказує на наявність в пробах сумірної кількості відповідно Al і In , що дозволяє значно підвищити правильність визначень, хоч при цьому великого вирашу у точності не досягається.

При аналізі технічного Al були розв'язані такі задачі визначення: а) окрім Ca і In , залишкової кількості Al , що не відокремлюється при екстракції; б) Te , який вводився в ряд проб для встановлення можливості аналізу індивідуальних телурідів; в) V , вміст якого оцінювався на основі матеріального балансу [тут і далі: q - інтервал кількостей елементу, що визначається, $\text{mg}/25 \text{ ml}$ розчину; Δq - середнє значення абсолютного відхилення від знайденого класичними методами, $\text{mod}(\% \text{ abs.})$].

	q	Δq		q	Δq
Рb	2+52	2	In	2+35	21
Ca	2+19	15	Al	0+76	43
Te	5+63	13	B	4+12	-

Таблиця 3

Визначення Ca борно-п-фенілен-оїс-флуоровим комплексом за допомогою класичних методів (КЛА) та з використанням розрахунків методами план-факторного аналізу (ПФА)

Наважка	Знайдено Ca, п · 10 ⁻⁴ %		Наважка	Знайдено In, п · 10 ⁻⁴ %	
	КЛА	ПФА		In, г	КЛА
Al, г					
1,9631	1.52±0.09	1.02±0.05	0.1074	4.85±0.23	3.18±0.19
2.5947	1.34±0.08	1.14±0.04	0.1132	5.21±0.26	3.15±0.17
3.0702	1.60±0.09	1.14±0.04	0.0899	4.79±0.25	2.33±0.22

Визначення складу напівпровідникових плівок і сплавів на основі телура

Кількісні визначення Ca, Te, In в 21 зразках напівпровідникової плівки (аналізувалось по 10 наважок кожного) за допомогою п-нітрофенілфлуоронату бору як реагенту без розділу компонентів дали наступні результати:

	q	Δq		q	Δq
In	0.1+28	4.9	Ca	1+18	0.8
Te	3+61	1.2			

У порівнянні з описаним в літературі набором класичних аналітичних методів аналізу названих об'єктів, що потребують попереднього розділу компонентів, загальний час виконання аналізу скорочується з 20 до 1.0-1,5 год. Результати аналізу 21 зразка (10 наважок кожного) напівпровідникового сплава на основі телура, що містять,

окрім названих вище компонентів, алмінія, приведені нижче:

	g	Δg		g	Δg
In	0.4+22	18	Ca	0.4+13	19
Te	4.2+48	7	Al	1.0+5.4	11

Ці результати були одержані вже лише при обчисленні трансформаційної матриці χ шляхом рішення вказаної вище системи нелінійних рівнянь. Довільний ж набір калібрувальних сумішей приводить до незадовільних величин Δg (300+400% абс.).

З метов встановлення можливостей ПФА по визначенню максимальної кількості компонентів систем, виконано аналіз 9-компонентних розчинів, які готувалися додаванням до розчинів, що описані вище, різних кількостей Mo(VI) і Zr(IV). Виявилось, що для забезпечення допустимої правильності необхідна велика кількість калібрувальних сумішей (40-50) і до півтори сотень значень оптичної густини при різних довжинах хвиль. Точність кількісних визначень при цьому виявилась непринятною - 300-400% відн. Отже, 9-компонентні суміші *n*-нітрофенілфлуоронатів доступні лише якісному аналізу з використанням ПФА у його класичному вигляді.

Кількісний спектрофотометричний аналіз сумішей
P3E та Y з обробкою даних методами ПФА

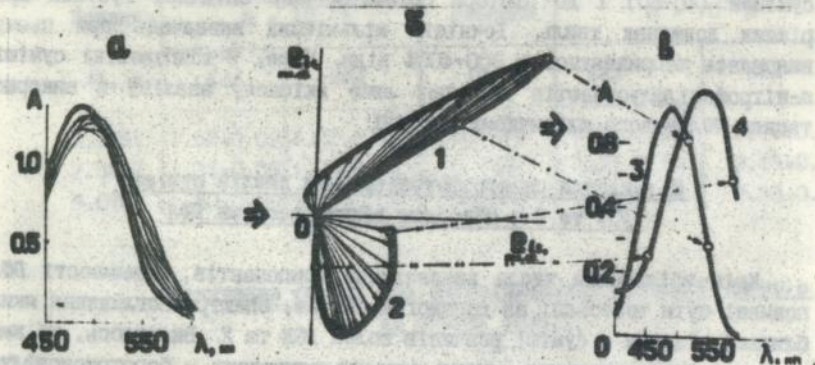
Крім збільшення числа визначаємих компонентів, можливості ПФА повинні бути тестовані за допомогою систем, спектри поглинання яких близькі. Такими є суміші розчинів солей P3E та Y. Виявилось, що вже для ряду 3-компонентних систем (третій компонент - боротриоксидфлуоронат, як реагент), похибка визначень перевищує 20% абс., а для 4-компонентних - 80-100% абс. Таким чином, можливості ПФА у його теперішньому варіанті недостатні для одержання практично придатних результатів.

Поліпшення результатів аналізів досягається використанням замість кожного трансформаційного вектора матриці масивів векторів повороту координатних осей. Геометрична інтерпретація нового підходу складається у заміні фіксованого положення осей нової системи точками осей координат (мал. 5).

Нижче приведено порівняння результатів аналізу звичайним (ПФА)

і модифікованим ПФА (МПФА); видно, що запропонований спосіб значно підвищує правильність визначень ($\Delta q = q_{\text{взято}} - q_{\text{знайдено}}$):

Система				Система			
	q	Δq			q	Δq	
		ПФА	МПФА			ПФА	МПФА
La	2+51	0.1	0.002	La	3+44	19	0.03
Y	5+30	0.5	0.002	Lu	17+61	14	-0.02
Lu	17+65	2	0.006	La	3+22	83	-0.04
Y	3+31	0.2	-0.008	Lu	5+51	80	0.05
				Y	19+40	19	0.03



Мал. 5

Геометрична інтерпретація процедур модифікованого ПФА сумішей водних слабколужних розчинів *n*-нітрофенілфлуоронатів La, Y, Lu при використанні в якості спектрофотометричного реагенту *n*-нітрофенілфлуоронату бора.

a - спектри поглинання розчинів сумішей *n*-нітрофенілфлуоронатів La, Lu та Y; б - індикатриси калібровочних векторів; в - відновлені спектри поглинання двох, що мають місце, компонентів.

Комплекси бору з органічними реагентами - аналітичні
форми для спектрофотометричного аналізу

Вище була показана можливість використання комплексів СНК в якості реагентів на іони металів у водних лужних середовищах. Однак названі комплекси можуть виступати у ролі АФ в органічному спектрофотометричному аналізі:

- при визначенні моно-азопохідних хромотропової кислоти в барвниках (АС №11257);
- при визначенні ізомерів нітрофенілазосалцилової кислоти в барвниках (АС №1067418);
- при визначенні винної кислоти в зразках технічних продуктів (АС №1314254).

Запропоновані способи є практичним застосуванням встановленого нами теоретичного критерію можливості утворення хелатних комплексних сполук з ОР.

Перспектива подальшого розвитку методології ПФА

З усіх відомих в теперішній час хемометричних методів обробки спектрофотометричної інформації, лише ПФА в найменшому ступені підлягає необхідності виконання розрахункових процедур із погано обумовленими матрицями, складеними на основі рівнянь Фірроста, і тому здібний забезпечити допустиму якість аналізів. Але можливості ПФА ще мало вивчені і недостатньо використовуються. Головними задачами застосування ПФА до багатокomпонентного аналізу є:

1. Розробка більш досконалих методів згортки матриць спектрів поглинання A , що дозволяють зменшити втрати спектрофотометричної інформації при відкиданні малих по величині власних значень і пов'язаних з ними власних векторів.
2. Розробка більш досконалих трансформаційних процедур, для яких близькість оптичних властивостей компонентів, що аналізуються, не приводить до наслідків, пов'язаних з сингулярністю V .
3. Використання багатомірних матриць A і V , що містять інформацію про екстинкцію і концентрацію компонентів, що аналізуються, при різних експериментальних умовах. Це дає можливість здійснити синтез

ЛФА з розроблення у працях І.Г. Перькова із співпр. прийома модифікації спектрів адитивних властивостей.

4. Розробка наочної геометричної інтерпретації процедур ЛФА, що дозволяє змістовно використовувати методи матричної алгебри широким колом хіміків-аналітиків.

Подальший напрямок використання ЛФА у спектрофотометричному аналізі

1. Можливість за допомогою ЛФА зниження вимог до селективності реагентів дозволяє зменшити час підготовки проб до аналізу по вже відомим прописам за рахунок виключення процедур розділення. При відділенні основи не потребується повне відокремлення або маскування слідів останньої.

2. Відсутність у послідовності процедур ЛФА евристичних етапів дозволяє реалізувати ефективну автоматизацію ходу спектрофотометричного аналізу. При наявності відкаліброваної апаратури в комплексі з персональним комп'ютером або локальної обчислювальної сіті, багатокомпонентний аналіз зводиться до подачі розчину, що аналізується, в кювету спектрофотометра з автоматичною регистрацією спектрів.

Після 10-15 сек запису спектру і 1-2 хвилин розрахунків, принтер роздруковує протокол аналізу у вигляді таблиці вмісту всіх цільових компонентів у розчині. Використання борнотриоксифлуоронових комплексів дозволяє у цілому ряді випадків використовувати в якості розчину порівняння воду і тим самим уникнути необхідності точно контролювати кислотність розчину, що аналізується.

3. Великі можливості для екологічного моніторингу відкриває процедура факторного тестування присутності того чи іншого компонента у сумішах, що контролюються. Це необхідно, наприклад, при іонообмінних розділеннях РЗЕ, що мають близькі по властивостям розчини аналітичних форм.

4. Якісний ЛФА спектрів поглинання розчинів АФ може бути проведення у разі компонентів, для яких відома точна аналітична концентрація. Факторне відновлення спектрів поглинання дозволить визначити коефіцієнти активності ОР у вигляді різних іонних форм. Це необхідно для розрахунків термодинамічних параметрів хіміко-аналітичних процесів, на що неодноразово вказував у своїх працях Н.П. Колмарь.

5. ЛФА багатомірних матриць, що об'єднують різні оптичні властивості АФ елементів, які утворюють комплексні сполуки з ТОФ у водних лужних середовищах і володіють здатністю, окрім екстинкції, до флуоресценції, кругового дихроїзму і т.п., дозволить одержати вичерпну інформацію про властивості компонентів розчинів, недосягну при використанні кожного з названих оптичних властивостей окремо. Багатомірний аналіз при цьому можуть зазнавати різні оптичні властивості одного роду, наприклад, спектри поглинання електромагнітної енергії розчином, що аналізується, у вакуумному ультрафіолеті сумісно із спектром поглинання в інфрачервоному і мікрохвильовому діапазонах.

6. Слід враховувати, що застосування план-факторних методів обробки не покращує якості вихідних спектрофотометричних даних, а лише дозволяє видобути з останніх більшу кількість інформації про склад сумішей, що аналізуються, аніж це доступно класичному аналізу. При цьому лише нетрадиційно вимагачче відношення до попередньої обробки інформації хемометричними методами дозволяє одержати результати, що мають хімічний зміст.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Органічні сполуки, які мають гідроксильні групи в орто-положенні та розвинену π -електронну систему, у вигляді комплексів з слабкими неорганічними кислотами, є цінними спектрофотометричними реагентами на іони трьох- та двохвалентних металів у водних слабко-лужних середовищах. Найкращі результати досягаються при використанні сполук класу триоксифлуорона (ТОФ), які утворюють з названими металами інтенсивно забарвлені аналітичні форми (АФ), високої міцності, що мають постійний склад.

2. Недолік ТОФ - інтенсивне забарвлення аніонних форм у лужних середовищах, які близькі по забарвленню до утворених АФ металів, усувається використанням ТОФ у вигляді маломіцних слабкозабарвлених, що близькі по забарвленню молекулярним формам ТОФ, комплексів із слабкими неорганічними кислотами (СНК). Властивість ТОФ, що звичайно трактується як інший недолік ТОФ, - практично повна відсутність селективності в лужних середовищах, - є цінною властивістю

давати адитивні вклади кожного компоненту суміші у сумарну оптичну густину розчину, що аналізується.

3. Інформація про якісний і кількісний склад багатокомпонентних сумішей $A\Phi$, що утворюють $TO\Phi$ з іонами металів у лужних середовищах, може бути одержана без розділення компонентів за допомогою планфакторного аналізу ($ПФА$). $ПФА$, на відміну від інших хемометричних методів, у меншій степені підлягає впливу сингулярності матриці оптичної густини. Відсутність у послідовності процедур $ПФА$ евристичних етапів дозволяє повністю автоматизувати спектрофотометричний аналіз багатокомпонентних сумішей.

4. Для утворення стійких $A\Phi$ елементів у водних лужних середовищах у вигляді їх хелатних комплексів з органічними гідроксилвміщуючими реагентами (OP), в тому числі з $TO\Phi$, необхідне виконання, принаймні, наступних умов: (1) хелатні цикли безпосередньо, або разом з ароматичною частиною OP утворюють квазіароматичну конфігурацію; (2) частинки елементів повинні знаходитись у розчині у вигляді катіонних, або нейтральних аквагідроксокомплексів. Внаслідок цього, із зменшенням валентності металу, останні виявляють схильність до комплексоутворення з $TO\Phi$ в усе більш лужних середовищах, де вони починають гідролізуватися.

Названі вимоги реалізуються в утворенні $A\Phi$ у лужних середовищах за допомогою однократно іонізованого *орто*- або *пері*-дифенольного угруповання OP . Неможливість задовільнити цим вимогам пояснюється відсутністю комплексоутворення у ряді важливих аналітичних систем і дозволяє розрізнити близькі за властивостями сполуки: *моно*- і *біс*-похідні хромotropової кислоти, ізомери нітробензолазосаліцилової кислоти, аліфатичні та ароматичні кислоти, *моно*-окси- та *орто*-діоксидвтрахіони та ін.

5. Для одержання явного вигляду функціональних зв'язків між властивостями $A\Phi$, часток OP і металів, що їх утворюють, розроблено загальний прийом, що полягає у складанні на основі якісних розглядань диференціальних рівнянь до IV порядку, аналітичне рішення яких дає опис зв'язку, що шукається. Таким способом встановлено взаємозв'язок між: (1) константами гідролізу та спектрофотометричними характеристиками іонів металів; (2) положенням елемента у періодичній системі і підляганням їх іонів гідролізу; (3) контраст-

ністю спектрів поглинання розчинів OP і $A\Phi$ у ряду споріднених лігандів; (4) забарвленням $A\Phi$ та іоними радіусами елементів-комплексотворивачів; (5) оптичною густиною коллоїдного розчину і рівнем розсіювання світла останнім. Важливою властивістю одержаних таким чином співвідношень є можливість вирішення зворотних задач.

6. Встановлено, що при використанні $ЛФА$ повинні бути виконані нетрадиційні, що раніш не приймались до уваги, умови, зокрема: (1) матриця спектрів поглинання A розчинів, що аналізуються, з метою одержання правильної розмірності факторного простору, повинна реєструватися при використанні в якості розчину порівняння води; (2) результати факторизації матриць оптичної густини у ряді випадків необхідно контролювати екстраполяцією їх власних значень до великої матриці; (3) елементи калібрувальної матриці, багатомірного аналогу класичної калібрувальної функції, для кожної системи, що аналізується, повинні знаходитись по спеціальній процедурі, і не є елементами довільних масивів; при цьому найбільш точні результати аналізів одержують при використанні замість кожного трансформаційного вектора масиву векторів повороту координатних осей.

7. Встановлено новий аспект класичного поняття селективності, згідно з яким, при обробці спектрофотометричної інформації методами $ЛФА$, введення в систему, що аналізується, наступного компоненту, приводить до *зменшення точності* результатів визначення концентрації при *зберіганні правильності* оцінок.

8. Показана перспектива розробок методик спектрофотометричного кількісного визначення складу багатокомпонентних сумішей без поділу компонентів при їх одночасній присутності за допомогою обробки спектрофотометричної інформації методами $ЛФА$. Як приклад, розроблено експресні методики спектрофотометричного аналізу 23 сумішей аналітичних форм триоксидфлуоридів Al , Ca , In , Te , B , Pb , Cu за допомогою боротриоксидфлуоридів - аналітичних спектрофотометричних реагентів. Методики застосовані для аналізу складних напівпровідникових сполук, високочистих речовин, хімічних препаратів, сплавів, природних і біологічних об'єктів.

9. Поставлено задачі подальшого розвитку спектрофотометричного багатокомпонентного аналізу за допомогою боротриоксидфлуоридів, як неселективних реагентів, засновані на використанні багатомірних

матриць, що об'єднують спектри поглинання, флуоресценції, криві дисперсії оптичного обертання, кругового дихроїзму і т.п. при різних експериментальних умовах:

10. Хемометричний підхід дозволяє реалізувати нові можливості спектрофотометричного багатокомпонентного аналізу лише при використанні багатого арсеналу методів класичної аналітики, що нагромаджені за багаторічний період розвитку останньої.

Основний зміст дисертації викладено у таких роботах:

1. Федим А.В. Использование неселективного органического реагента п-нитрофенилфлуорона для одновременного определения Pb, Fe, Ca, In, Al и V без разделения компонентов с помощью план-факторного спектрофотометрического анализа. // Журн. аналит. химии. -1994. -Т. 49. - №2. -С. 209-225.

2. Федим А.В. О возможности использования методов математической спектрофотометрии для экспрессных определений количеств Ca, Pb, Fe, In, V, Cu, и Al с помощью неселективного органического реагента п-нитрофенилфлуорона. //Заводск. лаборатория. -1994. -Т.60. -№9. -С.1-9.

3. Федим А.В. План-факторный спектрофотометрический анализ водных слабощелочных растворов п-нитрофенилфлуоронатов В, Fe, Al, Ca и In. // Укр. хим. журн. -1993. -Т. 59. -№12. -С. 1308-1315.

4. Федим А.В. Систематический подход к автоматизации мокрой химической аналитики промышленных растворов методами план-факторного анализа. // Химическая промышленность. -1993. -№11. -С. 590-596.

5. Федим А.В. Анализ возможностей использования план-факторного анализа в спектрофотометрии методами вычислительного эксперимента. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1993. -Т. 36. -№3. -С. 71-80.

6. Федим А.В. О возможности автоматизации «мокрого» химического анализа при экспрессном контроле состава полупроводниковых пленок Fe-Ca-In методами план-факторного анализа. // Химическая промышленность. -1993. -№1-2. -С. 72-77.

7. Федим А.В. О возможности план-факторного спектрофотометрического анализа смесей Y, Lu и Nd в виде водных слабощелочных растворов их п-нитрофенилфлуоронатов в присутствии борной кислоты. // Химическая промышленность. -1995. -№7. -С. 562-570.

8. Федим А.В. Корреляция констант гидролиза со спектроскопическими индексами электронов атомов и ионов в основном состоянии. // Журн. общей химии. -1991. -Т. 61. -№3. -С. 566-571.

9. Федина Г.П., Федим А.В. Оптические экспресс-методы определения полноты очистки сточных вод от коллоидных и взвешенных частиц.

// Лакокрасочные материалы и их применение. -1987. -№1. -С. 66-69.

10. Федин А.В. Прогнозирование электронных спектров поглощения растворов комплексов нитропроизводных триоксифлуорона в водных щелочных средах. // Журн. прикл. спектроскопии. -1989. -Т. 60. -№3. -С. 431-436.

11. Федин А.В., Федина Г.П. Экспресс-анализ окрашенных сточных вод предприятий химической переработки древесины на содержание коллоидных и взвешенных частиц. // Лесной журнал. -1987. -№1. -С. 87-92.

12. Федин А.В., Федина Г.П. О возможности прогнозирования контрастности цветных аналитических реакций триоксифлуоренов с ионами элементов. // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. -1988. -Т. 31. -№1. -С. 97-99.

13. Федин А.В., Федина Г.П. Экспресс-метод определения коллоидных и мелких взвешенных частиц в окрашенных сточных водах целлюлозно-бумажной промышленности. // Бумажная промышленность. -1986. -№3. -С. 7-8.

14. Федина Г.П., Федин А.В. Сопоставление величин потенциалов ионизации неводородных атомов и ионов элементов, рассчитанных различными методами. // Изв. вузов. Физика. -1984. -№11. -С. 14-17.

15. Федин А.В., Федина Г.П. Закономерности в величинах констант гидролиза катионов. // Журн. физ. химии. -1983. -Т. 57. -№4. -С. 1034-1036.

16. Федин А.В. О применении лазера для регистрации коллоидных частиц в растворах триоксифлуоренатов металлов. // Коллоидный журн. -1983. -№1. -С. 174-176.

17. Федин А.В., Ягломский И.З. Сопоставление величин ионных радиусов элементов, рассчитанных по реперным максимумам и установленными известными методами. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1983. -Т. 26. -№1. -С. 82-85.

18. Федин А.В. Протолитическое равновесие в водных растворах моно- и дис-триоксифлуоренов. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1982. -Т. 25. -№11. -С. 1345-1349.

19. Федин А.В., Федина Г.П. Экспресс-методы проверки полноты очистки окрашенных сточных вод от коллоидных и взвешенных частиц. // Химия и технол. воды. -1982. -Т. 4. -№5. -С. 457-460.

20. Федин А.В. О закономерностях в величинах последовательных констант диссоциации кислородного образцового и метилтимолового сингса. // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. -1981. -Т. 27. -№2. -С. 107-109.

21. Федин А.В. Изучение рассеяния света растворами триоксифлуоренатов металлов в щелочной среде в присутствии борной кислоты. // Коллоидный журн. -1982. -№1. -С. 166-169.

22. Федин А.В. О положении максимума поглощения комплексов металлов с органическими красителями. // Изв. АН ЛатвССР. Серия хим. -1982. -№1. -С. 117-118.

23. Федин А.В., Япольский М.З. О закономерностях в величинах последовательных констант гидролиза катионов. // Журн. неорган. химии. - 1981. - Т. 26. - №9. - С. 2300-2303.

24. Федин А.В., Япольский М.З. Константы устойчивости комплексов некоторых металлов с органическими соединениями. // Журн. неорган. химии. - 1980. - Т. 25. - №11. - С. 2883-2886.

25. Федин А.В., Япольский М.З. Взаимодействие свинца и цинка с салицилфлуороном. // Журн. неорган. химии. - 1980. - Т. 25. - №3. - С. 2117-2122.

26. Федин А.В., Федина Г.П., Япольский М.З. Исследование равновесий процессов комплексообразования в системах триоксифлуорон - галогенид металла - борная кислота. // Журн. общей химии. - 1980. - Т. 50. - №7. - С. 1611-1620.

27. Федин А.В., Япольский М.З., Федина Г.П. Протонирование молекул 9-R-2,3,7-триокси-6-флуорона. // Изв. вузов. Химия и хим. техн. - 1980. - Т. 23. - №10. - С. 1229-1233.

28. Федин А.В., Федина Г.П., Япольский М.З. Исследование возможности димеризации комплексов металлов с триоксифлуороном и оксиантрахинонами. // Укр. хим. журн. - 1980. - Т. 46. - №2. - С. 160-168.

29. Федин А.В., Япольский М.З. Определение состава малопрочных комплексов хромотроповой и борной кислот, образовавшихся в щелочной среде. // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. - 1979. - Т. 24. - №3. - С. 665-666.

30. Федин А.В., Япольский М.З., Федина Г.П. Определение условий преобладания отдельных ионных форм аналитических реагентов. // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. - 1979. - Т. 24. - №2. - С. 200-201.

31. Федин А.В. О зависимости максимума поглощения комплексов металлов с ксиленоловым оранжевым и метилгимоловым синим от ионного радиуса элемента-комплексообразователя. // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. - 1979. - Т. 24. - №1. - С. 98-99.

32. Федин А.В., Япольский М.З. О некоторых закономерностях в положении полос поглощения комплексов металлов с п-нитрофенилфлуороном. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1978. - Т. 21. - №7. - С. 947-952.

33. Федин А.В., Федина Г.П., Япольский М.З. Реакция салицилфлуорона с некоторыми неорганическими кислотами. // Журн. общей химии. - 1977. - Т. 48. - №12. - С. 2751-2759.

34. Федин А.В. Спектрофотометрическое изучение реакций Ca и Li с п-нитрофенилфлуороном. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1977. - Т. 20. - №11. - С. 1607-1614.

35. Федин А.В., Ваксарь Г.П. Спектрофотометрическое изучение реакций In с фенилен-бис-флуороном. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1977. - Т. 20. - №5. - С. 645-649.

36. Федин А.В. Спектрофотометрическое изучение реакций образования трехкомпонентных комплексов в системе *p*-бромфенилфлуорон - борная кислота - оксикислота. // Журн. общей химии. -1976. -Т. 46. -№10. -С. 2171-2178.
37. Федин А.В., Вакаръ Г.П. Спектрофотометрическое определение алюминия фенилен-*оис*-флуороном. // Журн. аналит. химии. -1975. -Т. 30. -№11. -С. 2145-2130.
38. Федин А.В., Кушта Г.П., Паренюк И.А., Белко О.И., Макобейчук Е.И., Вакаръ Г.П. Кристаллографические характеристики производных 2,3,7-триокси-6-флуорона. // Кристаллография. -1975. -Т. 20. -№1. -С. 163-167.
39. Федин А.В. Вакаръ Г.П. Спектрофотометрическое влияние борной кислоты на растворы некоторых оксиантрахинонов. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1975. -Т. 18. -№4. -С. 557-561.
40. Федин А.В., Вакаръ Г.П. Реакция скандия с фенилборно-*p*-нитрофенилфлуороновым комплексом. // Журн. общей химии. - 1974. - Т. 44. - №10. - С. 2310-2314.
41. Федин А.В., Кравчук С.И. Спектрофотометрическое определение галлия с реагентом *p*-фенилен-*оис*-флуороном. // Журн. аналит. химии. -1974. -Т. 29. -№9. -С. 1734-1740.
42. Сердюк А.С., Новикова А.А., Федин А.В. Исследование кислотно-основного равновесия в растворах *p*-диметиламинофенилфлуорона. // Журн. аналит. химии. -1973. -Т. 28. -№7. -С. 1280-1284.
43. Федин А.В., Сердюк А.С. О структуре комплексов бора с некоторыми гидроксилсодержащими красителями. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1972. -Т. 15. -№2. -С. 168-173.
44. Савранский Л.И., Сердюк А.С., Федин А.В. Изучение кислотно-основного равновесия в растворе *p*-нитрофенилфлуорона. // Укр. хим. журн. -1971. -Т. 37. -№3. -С. 238-241.
45. Сердюк А.С., Федин А.В. Реакция галлия с *p*-нитрофенилфлуороном. // Журн. неорг. химии. -1971. -Т. 16. -№9. -С. 2362-2366.
46. Сердюк А.С., Федин А.В. Изучение структуры комплексов бора с пирокатехиновым фиолетовым и ализарином S. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1971. -Т. 14. -№7. -С. 980-982.
47. Савранский Л.И., Сердюк А.С., Федин А.В. О кислотно-основном равновесии в растворах некоторых производных триоксифлуорона. // Укр. хим. журн. -1971. -Т. 37. -№4. -С. 338-342.
48. Serdiuk L.S., Fedin A.V. A Coordination Compound of Boron with *p*-Nitrophenylfluorone. // Proc. 1st Nat. Conf. Anal. Chem., Bulgaria, Druzhba-Varna, 1971, p. A5-A6.
49. Бондарь В.К., Федин А.В. Способ определения винной кислоты в образцах технических продуктов. Авт. свид. №1314254(СССР). Булл.

изобр., 1987, №20.

50. Федин А.В. Способ определения нитрофенилазосалициловой кислоты в красителях. Авт. свид. №1067418 (СССР).

51. Федин А.В. Способ определения моноазопроизводных хромотроповой кислоты. Авт. свид. №911257 (СССР). *Болл. изобр.*, 1982, №9.

52. Федин А.В. Применение матричных методов план-факторного анализа в экологических задачах аналитической химии. // Матер. краткосрочн. семин. «Экология и аналит. химия». - Л., 1981. - С. 4-8.

53. Федин А.В., Ягольская Л.М., Ягольский И.З. Прогнозирование контрастности электронных спектров поглощения растворов комплексов органических реагентов методами нелинейного математического программирования и план-факторного анализа. // Тез; докл VI Всес. конф. «Органические реагенты в аналитической химии». - Саратов-М., изд. ГЕОХИ, 1989. - Часть I. - С. 82.

54. Федін О.В. Триоксидфлуоратів елементів III групи Періодичної системи - реагенти і аналітичні форми у спектрофотометричних план-факторних методах аналізу. // Тези доп. Всеукраїнської конф. з аналітичної хімії. - Київ: Київський ун-т, 1985. - С. 84.

АННОТАЦИЯ

№ 2

Федин А.В. Триоксидфлуораты элементов III группы Периодической системы - реагенты и аналитические формы в спектрофотометрических методах анализа. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 - «аналитическая химия». Украинский государственный химико-технологический университет. Днепропетровск, 1996.

Показана возможность спектрофотометрического анализа смесей ионов на примере систем, содержащих Al, Ca, In, B, Fe, Pb, Cu в слабощелочных средах при одновременном присутствии без предварительного разделения. Установлено, что в качестве реагентов для анализа многокомпонентных систем следует использовать неселективные органические реагенты класса триоксидфлуораз в виде малопрочных слабоскрашенных комплексов со слабыми неорганическими кислотами - борной, теллуровой и подобными. Для получения точных результатов анализов обработку спектрофотометрической информации следует производить методами план-факторного анализа, которые, в отличие от других хемометрических методов, в

меньшей степени подвержен влиянию сингулярности исходных матриц данных. Установлен новый аспект классического понятия селективности химико-аналитических определений, в соответствии с которым при обработке спектрофотометрической информации методами *план-факторного анализа* введение в анализируемую систему последнего компонента приводит к уменьшению *точности* определений при сохранении *правильности*. Показана перспектива дальнейшего развития спектрофотометрического многокомпонентного анализа, состоящая в использовании *факторизации многомерных матриц*, объединяющих различные оптические свойства анализируемых смесей.

Ключевые слова: *спектрофотометрия, многокомпонентный анализ, план-факторный анализ, теллуридика, многомерные матрицы, селективность.*

Fedin A.V. Trioxyfluoronates of elements III group of Periodic system - reagents and analytical forms in the spectrophotometric methods of analysis. Dissertation for the degree of doctor of chemical science on speciality 02.00.02 - "analytical chemistry". The Ukrainian State Chemical Technology University. Dnipropetrovsk, 1996.

The possibility of spectrophotometric analysis of ions' mixture was shown on the example of systems, containing Al, Ca, In, B, Fe, Pb, Cu in the weakly-alkali media under simultaneous presence without preliminary separation. It was established, that as the reagents for the multi-component systems' analysis non selective organic reagents of trioxyfluoron class are to be used in the form of low-strength poorly coloured complexes with the weak acids - boric, telluric and the similar ones. To obtain the precise results of the analysis, processing of the spectrophotometric information should be performed by the methods of target-factor analysis, which is subject to lesser influence of the data initial matrices' singularity, in comparison with the other chemometric methods. New aspect was established for the classic conception of the chemical-analy-

tical definitions' selectivity, according to which, under the spectrophotometric information processing with target-factor analysis methods, the introduction of the subsequent component into the system being analysed leads to the reduction of definitions' accuracy with the correctness preserved. The perspective of the further development of spectrophotometric multicomponent analysis was shown, consisting in the usage of multi-measured matrices' factorization, with the combination of different optical properties of the mixtures analysed.

Key words: *spectrophotometric, multicomponent analysis, target-factor analysis, chemometric methods, multi-measured matrices, definitions' selectivity.*

тип. СГУ зак. 1339-100



AB 35.357