

НОВЫЕ КНИГИ

РЕЦЕНЗИЯ НА МОНОГРАФИЮ И. М. ДУБРОВКИНА “MATHEMATICAL PROCESSING OF SPECTRAL DATA IN ANALYTICAL CHEMISTRY: A GUIDE TO ERROR ANALYSIS”,

by Joseph Dubrovkin, Cambridge Scholars Publishing, 2018

<http://www.cambridgescholars.com/mathematical-processing-of-spectral-data-in-analytical-chemistry>

М. А. Ходасевич,

кандидат физ.-мат. наук,

зам. зав. лабораторией систем преобразования световых полей

Института физики НАН Беларуси, Минск

(Поступила 3 августа 2018)

Книга “Mathematical Processing of Spectral Data in Analytical Chemistry: A Guide to Error Analysis” Иосифа Дубровкина отражает современное состояние области знаний, где соперничают и сотрудничают классические аналитические методы определения физико-химических параметров исследуемых объектов и базирующиеся на компьютерном подходе многопараметрические методы, получившие устоявшееся название хемометрики.

Основная цель книги — анализ ошибок при различных видах математической обработки спектральных данных и описание проблем, возникающих из-за наличия шумовой составляющей измерений. Первая вступительная часть книги так и называется: “Introduction to Error Analysis”. В ней проведена классификация шума по видам источников, охарактеризованы этапы и цели предварительной обработки спектральных данных, читатели ознакомлены с однопараметрической и многопараметрической калибровкой. Вторая часть книги посвящена однопараметрической калибровке как наиболее часто используемому в химии методу калибровки, берущему начало еще в “докомпьютерную эру”. Иллюстрирующие примеры рассматривают определение концентраций веществ (аналитов) в сложных растворах. Проведен анализ влияния случайной и систематической ошибок на качество калибровки. Третья, наиболее близкая автору рецензии по области научных интересов, часть книги рассматривает многопараметрическую калибровку. Широкое применение методов компьютерной обработки информации стало стандартным путем решения проблемы определения индивидуальных вкладов веществ в перекрывающиеся спектры смесей. Более чем 30-летний период развития хемометрики привел к появлению огромного количества многопараметрических методов обработки самых разнообразных видов информации. Автор описывает метод наименьших квадратов (Least Squares — LS), уделяя особое внимание случаю плохо определенных матриц спектральных данных, и на примерах показывает зависимость среднеквадратичной ошибки предсказания концентраций веществ от стандартного отклонения калибровочного набора спектров и количества используемых аналитических отсчетов. Анализируется влияние перекрытия чистых спектров на ошибку определения концентраций и возможность добавления шума в спектры чистых компонент для повышения точности калибровки за счет усреднения данных. Далее дается представление о регрессии на главные компоненты (Principal Component Regression — PCR) и ее применении для решения проблемы коллинеарности спектров калибровочного набора. Показано влияние выбора количества главных компонент на компромисс между систематической ошибкой и дисперсией предсказанной величины. Основным недостатком PCR является то, что применение этого метода позволяет объяснить только сами исходные спектры, без их привязки к калибровочной величине. Поэтому далее в книге описан метод, позволяющий преодолеть этот недостаток — регрессия на латентные структуры (у автора — Partial Least Squares Regression — PLSR, часто также встречается Projection to Latent Structures). Автор справедливо отмечает, что применение PLSR при увеличении размеров калибровочной матрицы спектров требует проведения полного перерасчета, что является весьма затратной по времени процедурой. В ка-

честве альтернативного подхода применяется трансформирование общеупотребительных координат. Так, например, в спектроскопии зависимость поглощения от длины волны трансформируют в зависимость коэффициентов обобщенного фурье-преобразования (обобщенных дискретных гармоник — Generalized Discrete Harmonics — GDH) от их порядкового номера. Недостатком метода GDH является потеря полезной информации за счет высокой степени сжатия данных. Автор проанализировал применимость метода GDH на основе фурье- и вейвлет-преобразования для многопараметрической калибровки по данным спектроскопии ближнего ИК диапазона. Проанализированы условия на вид спектров смеси и чистых веществ, шум и приборная погрешность длины волны измерений для уменьшения погрешности многооточечного метода отношений спектров (Mean Centering in Ratio Spectra — MCRS) по сравнению с методом LS. Также для метода MCRS показана критичность выбора длин волн проведения аналитических измерений. Глава 7 третьей части книги посвящена оценке минимальных ошибок при проведении многопараметрического анализа на примере идеальной модели заданной многокомпонентной смеси в отсутствие систематической погрешности. Четвертая часть монографии описывает актуальную для ученых самых различных направлений науки, в том числе специалистов в области спектроскопии оптически активных сред и лазерной физики, декомпозицию перекрывающихся пиков. Заслуживают внимания попытка преодолеть неоднозначность терминов, присущую при решении этой задачи, и рассмотрение как симметричных, так и несимметричных контуров. Спектроскопистам следует обратить внимание на главы, описывающие проведение декомпозиции с помощью фиттирования кривых и аналитическую аппроксимацию сильно перекрывающихся полос флуоресценции.

В целом монография несомненно полезна ученым, специализирующимся в применении спектрметрических измерений в аналитической химии и других прикладных и фундаментальных областях знаний, практикам, занимающимся аналитической технологией на производстве (Process Analytical Technology — PAT). Особое внимание книга может привлечь у студентов, самостоятельно повышающих уровень своих знаний, вследствие большого количества удачно подобранных примеров с графическими иллюстрациями и наличия значительного количества ссылок не только на исследования, проведенные в последние годы, но и на работы, ставшие классическими.

Хотелось бы поблагодарить автора за труд, затраченный на изложение в монографии современного состояния области математической обработки спектральных данных, и пожелать включить в следующее издание книги часть, посвященную интервальным методам регрессии, являющимся компромиссом между одно- и многопараметрическими методами.