

# ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА СОСТАВОТ НА УРИНАРНИ КАЛКУЛУСИ СО РЕГРЕСИЈА НА КАРАКТЕРИСТИЧНИТЕ ВЕКТОРИ НА ФУРИЕ ТРАНСФОРМНИТЕ ИНФРАЦРВЕНИ СПЕКТРИ

Игор Кузмановски, Мира Трпковска, Бојан Шоптрајанов и Виктор Стефов

*Институт за хемија, ПМФ, Универзитет "Св. Кирил и Методиј",*

*П. фах 162, 91001 Скопје, Македонија*

**Апстракт.** Испитана е можноста хеометриската техника *карактеристична векторска анализа* да биде применета за определување на составот на уринарните калкулуси. Меѓутоа, пред да биде применет врз реални примероци (конкременти), методот беше тестиран врз вештачки смеси што содржеа некои од најчестите конституенти на уролитите – веделит,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , веделит,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , витлокит,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и мочна киселина. Задоволителните резултати што притоа беа добиени укажуваат дека методот може да биде применет и врз реални примероци.

**Клучни зборови:** карактеристична векторска анализа; уринарни калкулуси, веделит, веделит, витлокит, мочна киселина, Фурие трансформни инфрацрвени спектри.

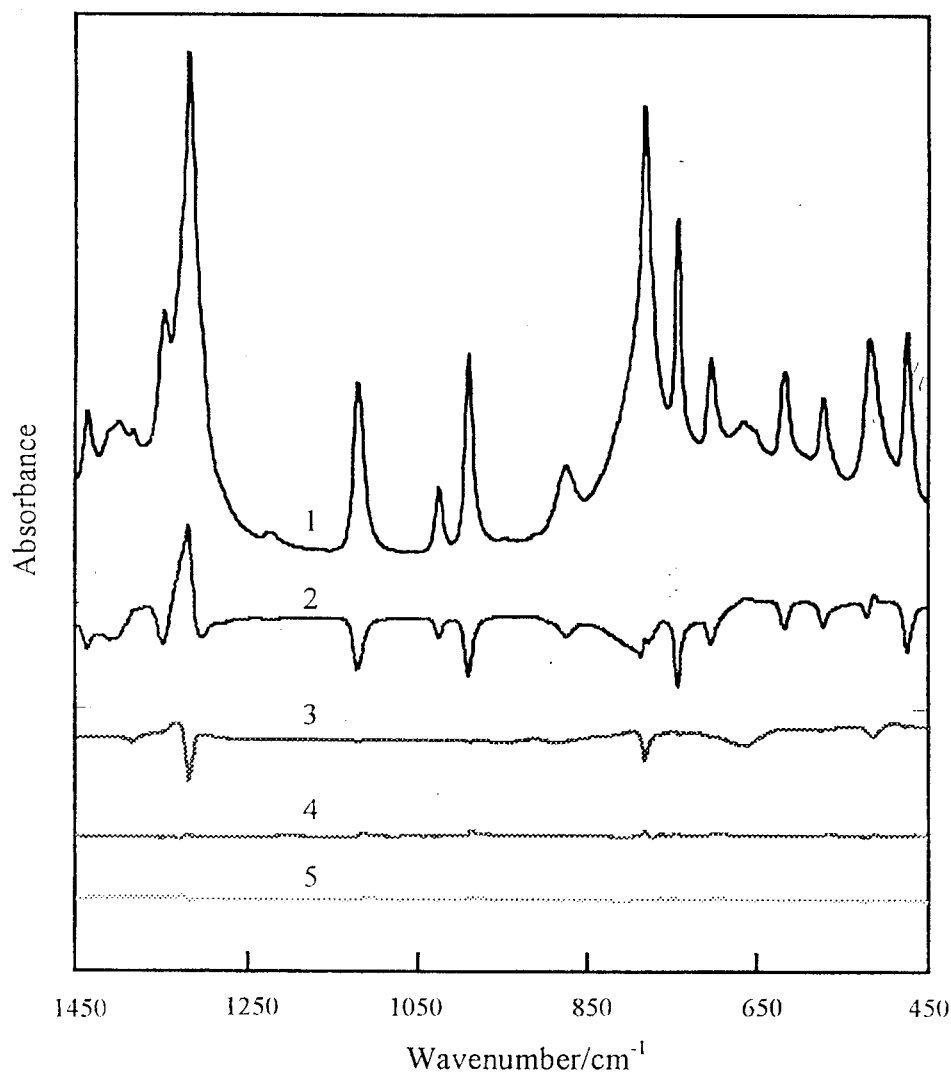
## 1. Вовед

Методите за определување на составот на уринарните калкулуси со пребарување низ библиотека од спектри се широко распространети. Меѓутоа, тоа бара претходно создавање библиотека од спектри на смеси на конституентите со различни удели на секој од нив или, пак, користење на скап комерцијален софтвер [1, 2]. За определување на составот на уринарните калкулуси развиени се и се користат повеќе хеометриски методи [3-5].

Ние се обидовме да ја примениме хеометриската техника *карактеристична векторска анализа* за определување на составот на уринарните калкулуси. Главните предности на оваа техника во однос на користењето на методот на најмали квадрати се следниве: (1) разложувањето на матрицата на податоци овозможува редуцирање на димензионалноста на аналитичкиот проблем така што, во случај на обработка на високо корелирани податоци, овој метод ќе даде подобри резултати во случај на практично сингуларна матрица; (2) за разлика од користењето на факторната анализа за квалитативна хемиска анализа [5] со дополнителни карактеристични вектори може да се моделираат дополнителни фактори што може да ја подобрат калибрацијата.

Подобрен опис на методот може да се најде на други места [6, 7], а тука ќе дадеме само кус опис на постапките што тој ги вклучува. Прв чекор во разложувањето на матрицата на податоци  $\mathbf{D}$  е добивањето на корелационата матрица  $\mathbf{Z}$ , со множење на  $\mathbf{D}$  одлево со нејзината транспонирана матрица ( $\mathbf{Z} = \mathbf{D}^T\mathbf{D}$ ). Следниот чекор е разложување на корелационата матрица на сопствени вредности

( $\lambda_i$ ) и сопствени вектори ( $\mathbf{E}_i$ ). По елиминацијата на сопствените вектори што во себе не носат информации со кои калибрацијата би била значително подобрена, се пресметуваат регресионите коефициенти  $\Xi$ :  $\Xi = (\mathbf{E}^T \mathbf{E})^{-1} \mathbf{E}^T \mathbf{C}$ . Откако тоа ќе се направи, потребно е, по методот на најмали квадрати, од матрицата на податоци на примерокот  $\mathbf{D}_s$  и апстрактните сопствени спектри  $\mathbf{R}$  (види сл. 1), да се пресмета матрицата на  $\mathbf{E}_s$  за примерокот:  $\mathbf{E}_s = (\mathbf{R}^T \mathbf{R})^{-1} \mathbf{R}^T \mathbf{D}_s$ . Проценката на концентрацијата на компонентите во примерок се врши според равенството  $\mathbf{C} = \Xi \mathbf{E}_s$ . Лесно е, инаку, да се види дека најмногу информации носат сопствените апстрактни спектри што соодветствуваат на најголемата сопствена вредност (крива 1 на сл. 1).



Сл. 1. Апстрактни сопствени спектри на една репрезентативна смеса (бројот на кривата соодветствува на бројот на сопствената вредност : 1 – на најголемата итн.)

## 2. Експериментален дел

За снимање на примероците и стандардите беше користена техниката на приготвување таблетки во KBr, со одмерување на 1 mg проба и 250 mg KBr.

Спектрите беа снимани, на собна температура, на Фурие трансформниот инфрацрвен спектрометар Perkin-Elmer System 2000 со резолуција од  $4 \text{ cm}^{-1}$ , во однос на слепа проба (атмосфера + KBr). Сите пресметки се извршени со користење на програма изработена во програмскиот пакет Mathcad 7.0 Professional [8].

## 3. Резултати и дискусија

За изведување на анализата најпогодна, како што претходно покажавме [5], е областа од  $1450$  до  $450 \text{ cm}^{-1}$ . Минималната вредност на апсорбанцата во спектрите беше дотерувана на нула и потоа тие беа обработувани.

Валидноста на методот беше тестирана со негова примена врз вештачки приготвени смеси. Беа приготвени повеќе бинарни и тернарни смеси од супстанции кои се познати како најчести конституенти на уринарните калкулуси [2, 9–12]. Уделот на конституентите во секоја од смесите е различен и точно познат. По изборот на потребниот број сопствени вектори за определување на вредностите во регресионата матрица, анализиравме извесен број смеси, чиј состав се обидовме да го предвидиме.

Во Табела 1 се дадени податоци за пресметаните и најдените вредности на масените удели на компонентите во вештачки приготвените смеси третирани како примероци.

Табела 1. Споредба на експерименталните и проценетите вредности за масените удели на вевелит,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , веделит,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , витлокит,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и мочна киселина (означена како м.к.)

Експериментални вредности			Проценети вредности		
w(вевелит)	w(веделит)	w(м.к)	w(вевелит)	w(веделит)	w(м.к.)
0,45320	0,24631	0,30049	0,41833	0,27180	0,30987
0,48714	0,20069	0,31218	0,51375	0,17762	0,30863
w(вевелит)	w(веделит)	w(витлокит)	w(вевелит)	w(веделит)	w(витлокит)
0,32234	0,28936	0,38832	0,32672	0,28946	0,38382
0,26540	0,38270	0,35191	0,27505	0,39240	0,33255

Охрабрувачките резултати од анализата на приготвените смеси укажува дека методот може успешно да се применува и во анализата на реални примероци.

## Литература

- [1] Hasse A., Sanders G., Döring R., Olechmann J., *Fresenius Z. Anal. Chem.* **330** (1988) 372.
- [2] Berthelot M., Corny G., Daudon M., Helbert M., Laurence C., *Clin. Chem.* **33** (1987) 2070.
- [3] Volmer M., Block A., Wolthers B.G., de Ruiter A.J., Doornbos D.A., van der Slik W. *Clin. Chem.* **39** (1993) 948.
- [4] Volmer M., Block A., Wolthers B.G., Meeting H.J., de Haan T.H.Y., Coenegracht M.J., van der Slik W. *Clin. Chem.* **40** (1994) 1692.
- [5] Kuzmanovski I., Trpkovska M., Šoptrajanov B., Stefov V., *Vib. Spectrosc.* **19** (1999) 249.
- [6] Otto M. *Chemometrics*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 206.
- [7] Fredricks, P.M., Lee J.B., Osborn P.R., Swinkels D.A.J., *Appl. Spectrosc.* **39** (1985) 311.
- [8] MATHCAD 7.0 Professional, 1986-1997, MathSoft.
- [9] Kandil S.H., Abou El Azim T.A., Gad A.M., Abrou M.M. *Comput. Enhanced Spectrosc.* **3** (1986) 171.
- [10] Petrov I., Šoptrajanov B., Stojanova K., *Experientia* **25** (1969) 693.
- [11] Stojanova K., Petrov I., Šoptrajanov B., *Maked. Med. Pregled.* **24** (1969) 71.
- [12] Stojanova K., Petrov I., Šoptrajanov B., *Jugoslav. Physiol. Pharmacol. Acta* **5** (1969) 137.

**Abstract.** The possibility to apply the chemometric technique known as *characteristic vector analysis* for the determination of the composition of urinary calculi was studied. However, before we could apply it to real samples (concrements) the method was tested on artificially prepared mixtures of some common constituents of urolithes – whewellite,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , weddellite,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , whitlockite,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  and uric acid. The satisfactory results obtained in these tests indicate that the method could be applied to real samples.