

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет радіоелектроніки

Факультет Комп'ютерних наук
(повна назва)

Кафедра Штучного інтелекту
(повна назва)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА Пояснювальна записка

рівень вищої освіти другий (магістерський)

Ідентифікація аналітів в багатокомпонентних зразках шляхом аналізу
вольтамперограм з використанням методів машинного навчання
(тема)

Виконав:
студент 2 курсу, групи СШМ-22-3
Горбаньов Р.В.
(прізвище, ініціали)

Спеціальність 122 Комп'ютерні науки
(код і повна назва спеціальності)

Тип програми освітньо-наукова
(освітньо-професійна або освітньо-наукова)

Освітня програма Системи штучного інтелекту
(повна назва спеціалізації)

Керівник проф. Жолудов Ю.Т.
(посада, прізвище, ініціали)

Допускається до захисту

Зав. кафедри _____
(підпис)

В.О. Філатов
(прізвище, ініціали)

2024 р.

Харківський національний університет радіоелектроніки

Факультет Комп'ютерних наук
(повна назва)
Кафедра Штучного інтелекту
(повна назва)
Рівень вищої освіти другий (магістерський)
Спеціальність 122 Комп'ютерні науки
(код і повна назва)
Тип програми освітньо-наукова
(освітньо-професійна або освітньо-наукова)
Освітня програма Системи штучного інтелекту
(повна назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедри _____

(підпис)

«» _____ 20 ____ р.

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

студентові Горбаньову Руслану Валерійовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Ідентифікація аналітів в багатокомпонентних зразках шляхом аналізу вольтамперограм з використанням методів машинного навчання

затверджена наказом університету від 1 квітня 20 24 р. № 260Ст

2. Термін подання студентом роботи до екзаменаційної комісії 14 червня 20 24 р.

3. Вихідні дані до роботи Науково-технічні публікації, Інтернет-ресурси по темі, публікації в наукових журналах, джерело даних – вольтамперограми багатокомпонентних систем

4. Перелік питань, що потрібно опрацювати в роботі _____

1) Аналіз предметної галузі

2) Методи електроаналітичної хімії

3) Вибір оптимального методу обробки вольтамперограм

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 94 с., 65 рис., 3 дод., 28 джерел.

АНАЛІЗ ВОЛЬТАМПЕРОГРАМ, БАГАТОКОМПОНЕНТНІ ЗРАЗКИ, ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ, ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ, ІДЕНТИФІКАЦІЯ АНАЛІТІВ, МЕТОДИ МАШИННОГО НАВЧАННЯ, НЕЙРОННІ МЕРЕЖІ.

Об'єкт дослідження: вольтамперограми багатоконпонентних зразків.

Предмет дослідження: методи ідентифікації аналітів в багатоконпонентних зразках на основі вольтамперограм з використанням методів машинного навчання.

Мета роботи: розробка методики ідентифікації аналітів в багатоконпонентних зразках шляхом аналізу вольтамперограм з використанням методів машинного навчання.

Методи дослідження:

- аналіз літератури;
- вольтамперометрія;
- методи машинного навчання;
- математичні та статистичні методи.

ABSTRACT

Master's thesis contains: 94 pp., 65 fig., 3 ann., 28 references.

ANALYTE IDENTIFICATION, ELECTROCHEMICAL PROCESSES,
MACHINE LEARNING METHODS, MULTICOMPONENT SAMPLES,
NEURAL NETWORKS, VOLTAMMOGRAM ANALYSIS,
VOLTAMMETRY.

The target of the research is a voltammetry of multicomponent samples.

Subject of research is a methods for identifying analytes in multicomponent samples based on voltammetry using machine learning methods.

The goal of the work is a to develop a methodology for the identification of analytes in multicomponent samples by analyzing voltammetry using machine learning methods.

Research methods:

- literature review;
- voltammetry;
- machine learning methods;
- mathematical and statistical methods.

ЗМІСТ

Вступ.....	8
1 Аналіз предметної галузі	10
1.1 Огляд сучасних методів електрохімічного аналізу	10
1.2 Розвиток та застосування вольтамперометрії	14
1.3 Використання машинного навчання в аналітичній хімії	15
2 Електрохімічний аналіз	20
2.1 Основи електрохімічного аналізу.....	20
2.1.1 Визначення та значення електрохімічного аналізу	20
2.1.2 Історія розвитку електрохімічного аналізу	21
2.1.3 Основні принципи роботи електрохімічних сенсорів.....	21
2.2 Типи електрохімічних методів	25
2.2.1 Вольтамперометрія	25
2.2.2 Потенціометрія	26
2.2.3 Кулонометрія	27
2.2.4 Кондуктометрія	28
2.3 Переваги та обмеження електрохімічних методів у аналізі складних зразків	30
2.3.1 Порівняння з іншими методами аналізу	30
2.3.2 Висока чутливість і селективність	31
2.3.3 Обмеження та виклики	32
3 Вольтамперограми	34
3.1 Основні принципи вольтамперометрії.....	34
3.1.1 Визначення та принцип дії.....	34
3.1.2 Робочий електрод, допоміжний електрод, референс-електрод.	35
3.2 Типи вольтамперограм	37
3.2.1 Циклічна вольтамперометрія.....	37
3.2.2 Диференціальна імпульсна вольтамперометрія	38
3.2.3 Квадратно-хвильова вольтамперометрія.....	40

3.3	Інтерпретація вольтамперограм	42
3.3.1	Аналіз піків та їх значення.....	42
3.3.2	Визначення концентрації аналітів.....	44
4	Машинне навчання.....	45
4.1	Основи машинного навчання.....	45
4.1.1	Визначення та класифікація машинного навчання	45
4.1.2	Історія та розвиток машинного навчання.....	49
4.2	Застосування машинного навчання в аналітичній хімії	51
4.2.1	Використання машинного навчання для аналізу хімічних даних	51
4.2.2	Приклади успішного застосування	53
5	Програмна реалізація моделі	55
5.1	Порівняння нейронних мереж з іншими методами машинного навчання	55
5.2	Інструменти реалізації.....	56
5.3	Оцінка результатів	57
5.3.1	Використані дані	57
5.3.2	Звіт про класифікацію	59
5.3.3	Точність і ефективність моделі	61
5.4	Підсумки реалізації та роботи моделі.....	61
	Висновки	63
	Перелік джерел посилання	65
	Додаток А Повний лістинг проекту	68
	Додаток Б Графічні зразки	74
	Додаток В Відомість кваліфікаційної роботи	94

ВСТУП

Ідентифікація аналітів у багатокомпонентних зразках є критично важливим завданням у багатьох галузях науки та техніки, зокрема в хімії, біології, медицині, екології та харчовій промисловості. З огляду на складність сучасних зразків, які можуть містити десятки або навіть сотні різних компонентів, традиційні методи аналізу часто є недостатньо ефективними. Вони можуть бути повільними, трудомісткими і вимагати дорогих реагентів та обладнання.

Вольтамперометрія є однією з найбільш чутливих та універсальних електрохімічних методик, яка дозволяє здійснювати кількісний і якісний аналіз аналітів [1]. Проте, аналіз даних вольтамперограм для багатокомпонентних зразків є складним завданням, яке потребує застосування сучасних обчислювальних методів.

Використання методів машинного навчання для аналізу вольтамперограм відкриває нові можливості для автоматизації процесу ідентифікації аналітів, підвищення точності та швидкості аналізу. Машинне навчання дозволяє виявляти приховані закономірності в даних, що значно покращує результати аналізу складних зразків [2].

Метою даної роботи є розробка методології для ідентифікації аналітів у багатокомпонентних зразках шляхом аналізу вольтамперограм з використанням методів машинного навчання.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- провести аналіз предметної області з електрохімічного аналізу та вольтамперометрії, а також застосування машинного навчання в аналітичній хімії;
- розробити методику збору та обробки вольтамперометричних даних для подальшого використання у машинному навчанні;

- підібрати та обґрунтувати вибір алгоритмів машинного навчання для аналізу вольтамперометричних даних;
- провести навчання та валідацію моделей машинного навчання;
- здійснити порівняння ефективності різних алгоритмів машинного навчання у задачі ідентифікації аналітів;
- проаналізувати отримані результати, визначити переваги та обмеження запропонованого підходу.

Наукова новизна роботи полягає у розробці та апробації нової методики ідентифікації аналітів у багатокomпонентних зразках на основі аналізу вольтамперограм з використанням машинного навчання.

Практичне значення даної роботи полягає у можливості використання розробленої методики для автоматизації процесу ідентифікації аналітів у різних галузях, таких як:

- медична діагностика: визначення концентрації лікарських засобів та біомаркерів у крові та інших біологічних рідинах;
- екологічний моніторинг: виявлення та кількісне визначення забруднюючих речовин у воді, ґрунті та повітрі;
- харчова промисловість: аналіз складу харчових продуктів для контролю якості та безпеки;
- хімічна промисловість: контроль технологічних процесів та ідентифікація продуктів реакцій.

Запропонована методика може значно підвищити точність, швидкість та ефективність аналізу складних зразків, що сприятиме розвитку аналітичної хімії та суміжних галузей.

1 АНАЛІЗ ПРЕДМЕТНОЇ ГАЛУЗІ

1.1 Огляд сучасних методів електрохімічного аналізу

Електрохімічний аналіз є важливою галуззю аналітичної хімії, що використовує електричні властивості речовин для їх визначення та кількісного аналізу [3]. Сучасні методи електрохімічного аналізу мають ряд переваг, таких як висока чутливість, швидкість і можливість автоматизації.

Основними методами є:

– амперометрія: метод, при якому вимірюється струм, що протікає через електрохімічну комірку при постійному потенціалі (рисунок 1.1) Застосовується для визначення концентрацій розчинених речовин, які можуть бути окислені або відновлені на електродах [4];

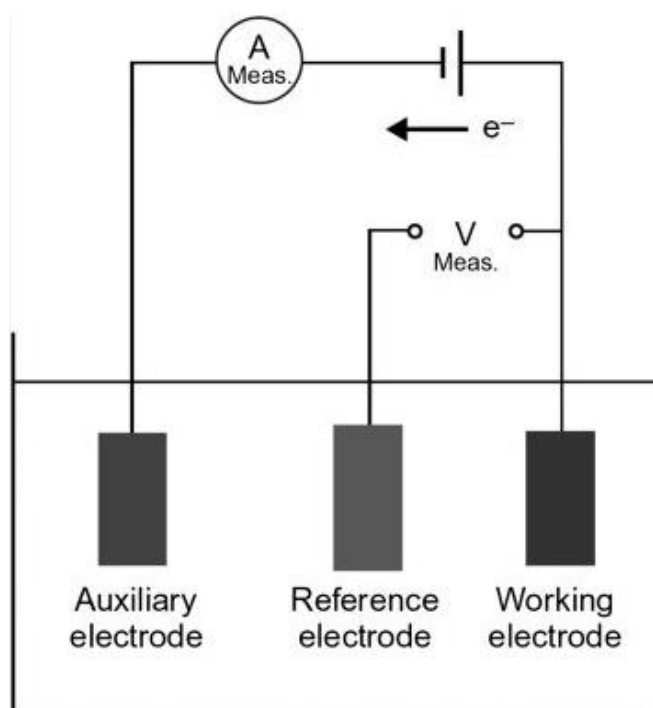


Рисунок 1.1 – Схема амперометричного вимірювання – електрохімічна комірка з електродами, на які подається постійний потенціал

– кулонометрія: вимірювання кількості електрики, витраченої на повне проведення електрохімічної реакції. Цей метод дозволяє визначати кількість речовини з високою точністю і використовується для аналізу чистих зразків [5]. Формула для кулонометрії:

$$Q = n * F * z, \quad (1.1)$$

де Q – кількість електрики (Кулон);

n – кількість моль речовини;

F – число Фарадея (96485 Кулон/моль);

z – заряд іону;

– потенціометрія: вимірювання потенціалу електрода у відсутності значного струму [6]. Використовується для визначення концентрації іонів у розчинах, наприклад, для вимірювання рН, іон-селективними електродами (рисунок 1.2);

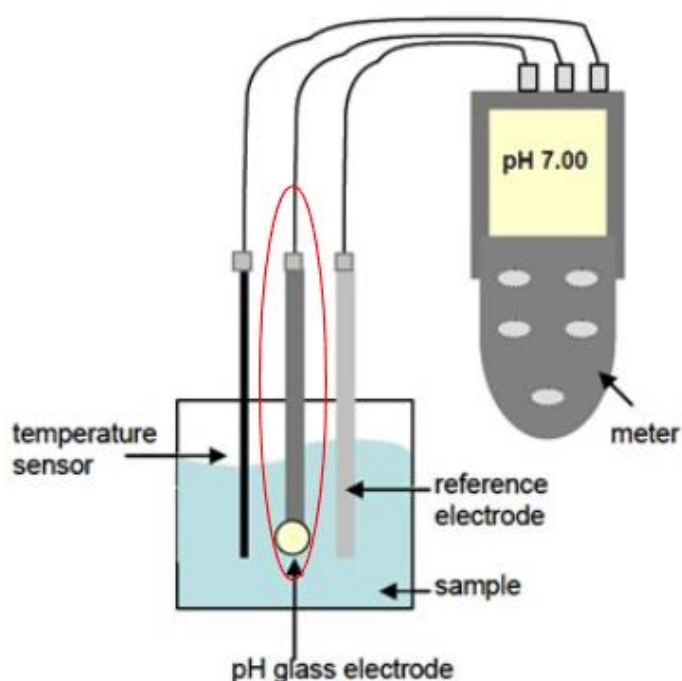


Рисунок 1.2 – Схема потенціометричного вимірювання рН

– кондуктометрія: метод, заснований на вимірюванні електричної провідності розчину, що змінюється зі зміною концентрації іонів. Застосовується для визначення загальної кількості іонів у розчинах та для моніторингу хімічних реакцій [4]. Схема кондуктометричного вимірювання наведено на рисунку 1.3.

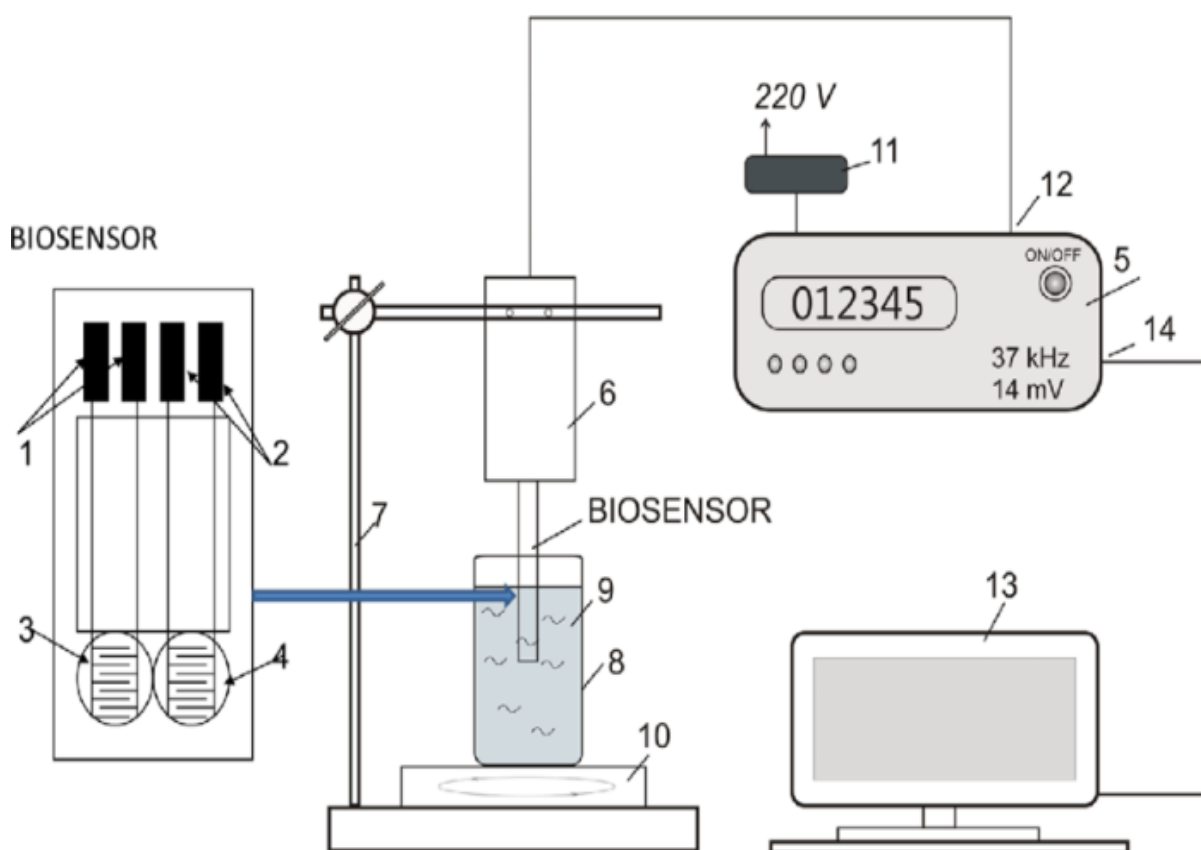


Рисунок 1.3 – Схема кондуктометричного вимірювання

Розглянемо схему кондуктометричного вимірювання детальніше:

- 1) робочий електрод – електрод, на який наноситься зразок;
- 2) довідковий електрод – електрод для порівняння та стабілізації потенціалу;
- 3) AUX електрод – допоміжний електрод;
- 4) біосенсорний модуль – модуль, що включає електроди та інші компоненти біосенсора;

- 5) перемикач живлення (ON/OFF) – кнопка для включення та вимкнення приладу;
- 6) маніпулятор – пристрій для точного розташування біосенсора;
- 7) з'єднувальний кабель – кабель для з'єднання біосенсора з приладом;
- 8) пробірка з зразком – контейнер зі зразком для вимірювання;
- 9) зонд – інструмент, що контактує з зразком для вимірювання;
- 10) платформа для пробірки – тримає пробірку у стабільному положенні;
- 11) блок живлення – пристрій для електричного живлення приладу;
- 12) вимірювальний прилад - основний пристрій для вимірювання;
- 13) комп'ютер – для аналізу та обробки даних;
- 14) інтерфейс підключення – з'єднання для передачі даних на комп'ютер.

Вольтамперометрія: вимірювання струму у відповідь на зміну потенціалу електрода [4]. Цей метод є дуже чутливим і може бути використаний для визначення концентрації дуже малих кількостей речовин. Різні модифікації вольтамперометрії, такі як циклічна, імпульсна та квадратно-хвильова вольтамперометрія, дозволяють розширити можливості цього методу.

Сучасні електрохімічні методи аналізу постійно вдосконалюються завдяки розвитку нових матеріалів для електродів, покращенню електронної апаратури та інтеграції з комп'ютерними технологіями для обробки та аналізу даних. Це дозволяє підвищити точність, чутливість та швидкість аналізу, а також забезпечити можливість аналізу складних багатокомпонентних зразків.

1.2 Розвиток та застосування вольтамперометрії

Вольтамперометрія є одним з найважливіших методів електрохімічного аналізу, що базується на вимірюванні струму, який протікає через електрод у відповідь на зміну потенціалу. Цей метод дозволяє отримати вольтамперограми, які містять інформацію про кількість та типи речовин у зразку. Історія розвитку вольтамперометрії включає кілька ключових етапів.

Початковий розвиток: перші дослідження у галузі вольтамперометрії були проведені на початку 20-го століття. Одним з основоположників цього методу був Ярослав Гейровський, який розробив полярографію – першу форму вольтамперометрії, що отримала широке визнання завдяки своїй ефективності у визначенні концентрації іонів металів.

Вдосконалення методів: з часом було розроблено різні модифікації вольтамперометрії, такі як циклічна вольтамперометрія, диференціальна імпульсна вольтамперометрія та квадратно-хвильова вольтамперометрія. Ці методи дозволяють підвищити чутливість та специфічність аналізу, а також забезпечити більш детальну інформацію про електрохімічні процеси. Формула для опису процесу в циклічній вольтамперометрії (рисунок 1.4).

Нові матеріали для електродів: розвиток матеріалознавства призвів до створення нових типів електродів, таких як скло-вуглецеві, платинові, золоті та інші електроди, які мають кращі електрохімічні властивості та дозволяють проводити аналіз у ширшому діапазоні умов.

Автоматизація та комп'ютеризація: сучасна вольтамперометрія інтегрується з комп'ютерними системами, що дозволяє автоматизувати процес збору, обробки та аналізу даних. Це значно прискорює процес аналізу та підвищує його точність.

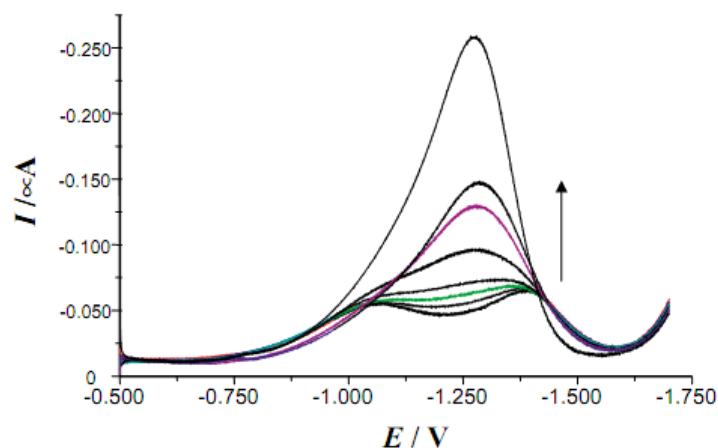


Рисунок 1.4 – Циклічна вольтамперограма

Застосування вольтамперометрії є дуже широким і охоплює різні галузі науки та техніки:

- медична діагностика: вольтамперометрія використовується для визначення концентрації біомаркерів, лікарських засобів та інших важливих речовин у біологічних рідинах;
- екологічний моніторинг: цей метод дозволяє визначати концентрацію токсичних речовин та забруднювачів у навколишньому середовищі, що є важливим для контролю якості води, ґрунту та повітря;
- харчова промисловість: вольтамперометрія застосовується для аналізу складу харчових продуктів, контролю якості та безпеки харчових продуктів;
- хімічна промисловість: метод використовується для контролю технологічних процесів, визначення складу продуктів реакцій та моніторингу якості сировини.

1.3 Використання машинного навчання в аналітичній хімії

Машинне навчання (ML) є потужним інструментом для аналізу великих обсягів даних, що набуває все більшого значення в аналітичній хімії. ML дозволяє автоматизувати процеси аналізу, покращити точність та

ефективність досліджень, а також виявляти приховані закономірності в даних, які важко виявити за допомогою традиційних методів.

Основні етапи використання машинного навчання в аналітичній хімії включають:

– перші дослідження: на початковому етапі машинне навчання використовувалося для аналізу спектральних даних з метою зниження впливу шумів і покращення точності вимірювань. Використовувалися прості регресійні моделі, які дозволяли виявляти лінійні залежності між змінними;

– розвиток складніших алгоритмів: з розвитком обчислювальної техніки стало можливим використовувати більш складні алгоритми, такі як нейронні мережі, методи опорних векторів (SVM) та випадкові ліси. Ці методи дозволяють обробляти великі обсяги даних та знаходити нелінійні залежності між змінними (рисунок 1.5).

Інтеграція з аналітичними методами: сучасні дослідження фокусуються на інтеграції машинного навчання з різними аналітичними методами, такими як вольтамперометрія, мас-спектрометрія, ядерно-магнітний резонанс (ЯМР) та інші. Це дозволяє автоматизувати процес аналізу, знижувати вплив людського фактора та покращувати точність результатів.

Застосування машинного навчання в аналітичній хімії охоплює різні аспекти. Аналіз спектральних даних: ML використовується для аналізу спектральних даних, таких як інфрачервона (ІЧ), ультрафіолетова (УФ) та флуоресцентна спектроскопія. Це дозволяє автоматизувати процес ідентифікації та кількісного визначення аналітів, знижувати вплив шумів та покращувати точність вимірювань (рисунок 1.6).

$$y = f\left(\sum_{i=1}^n w_i x_i + b\right), \quad (1.2)$$

де y – вихідний сигнал;

f – активаційна функція;

w_i – ваги;

x_i – вхідні сигнали;

b – зміщення.

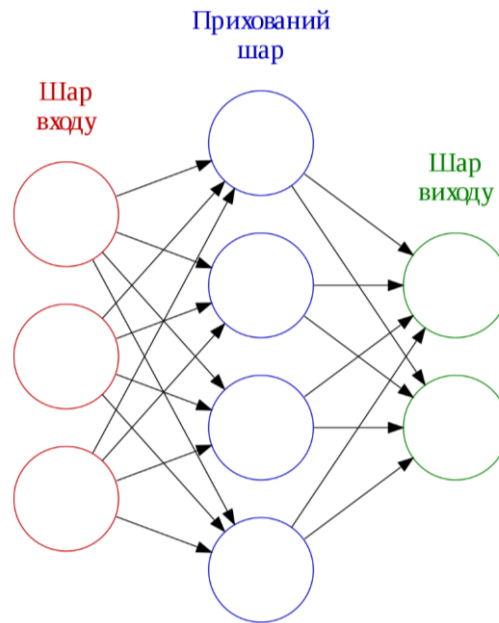


Рисунок 1.5 – Архітектура нейронної мережі

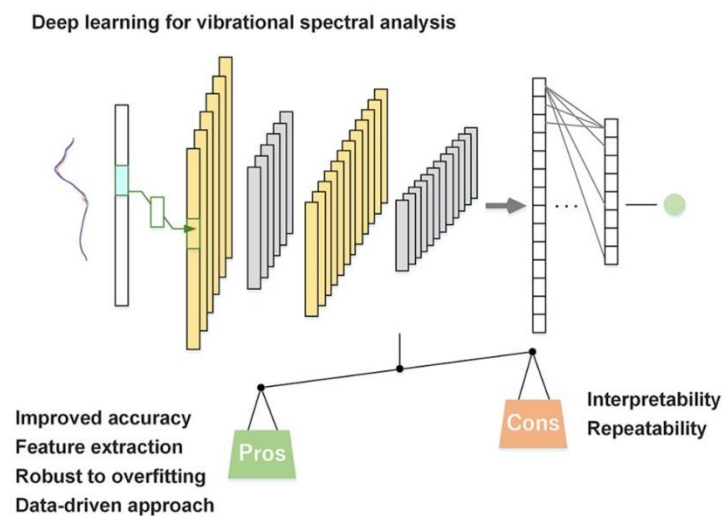


Рисунок 1.6 – Застосування машинного навчання для аналізу спектральних даних

Класифікація зразків: алгоритми машинного навчання застосовуються для класифікації хімічних зразків, що дозволяє автоматизувати процес ідентифікації компонентів у складних сумішах. Наприклад, методи кластерного аналізу використовуються для групування схожих зразків, що дозволяє виявляти приховані закономірності та структуру в даних.

Прогнозування хімічних властивостей: ML використовується для прогнозування хімічних властивостей сполук на основі їх структурних характеристик.

Це дозволяє значно спростити процес розробки нових матеріалів і лікарських засобів, оскільки дозволяє оцінювати їхні властивості без проведення дорогих і тривалих експериментів (рисунок 1.7).

Аналіз вольтамперометричних даних: використання ML для аналізу вольтамперограм дозволяє автоматизувати процес ідентифікації аналітів у багатокомпонентних зразках. Алгоритми машинного навчання можуть бути використані для вилучення характеристик (features) з вольтамперометричних даних, навчання моделей для класифікації та прогнозування концентрацій аналітів, а також для виявлення прихованих закономірностей у даних.

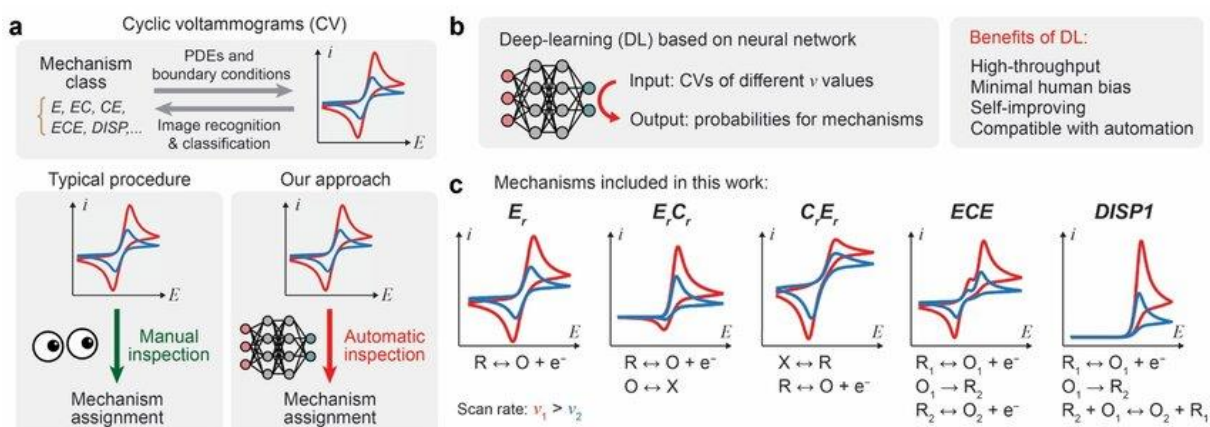


Рисунок 1.7 – Приклад аналізу вольтамперометричних даних за допомогою машинного навчання

Використання машинного навчання у поєднанні з електрохімічними методами, зокрема з вольтамперометрією, відкриває нові можливості для аналітичної хімії. Це дозволяє підвищити точність і швидкість аналізу, автоматизувати процеси ідентифікації та кількісного визначення аналітів, а також виявляти нові закономірності у складних багатокomпонентних зразках.

2 ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ

2.1 Основи електрохімічного аналізу

2.1.1 Визначення та значення електрохімічного аналізу

Електрохімічний аналіз є важливою галуззю аналітичної хімії, яка досліджує взаємодії між електричними та хімічними явищами. Основна мета електрохімічного аналізу полягає у визначенні хімічного складу зразків шляхом вимірювання електричних параметрів, таких як потенціал, струм, заряд та провідність [7].

Електрохімічний аналіз має кілька ключових переваг:

- висока чутливість: дозволяє виявляти і кількісно визначати дуже малі концентрації речовин;
- швидкість: електрохімічні методи часто дозволяють отримувати результати аналізу швидко, що є важливим для багатьох застосувань;
- доступність та простота обладнання: обладнання для електрохімічного аналізу зазвичай є компактним і відносно недорогим;
- можливість автоматизації: електрохімічні методи легко інтегруються з автоматизованими системами, що спрощує аналіз великих кількостей зразків.

Основними застосуваннями електрохімічного аналізу є:

- визначення концентрацій різних іонів у розчинах;
- моніторинг забруднювачів у навколишньому середовищі;
- контроль якості води та харчових продуктів;
- медична діагностика, включаючи аналіз біологічних рідин.

2.1.2 Історія розвитку електрохімічного аналізу

Історія електрохімічного аналізу розпочалася з вивчення основних електрохімічних явищ та розвитку перших методів електрохімічного вимірювання.

У 18 столітті: Алессандро Вольт та Гальвані започаткували вивчення електрохімічних явищ. Відкриття електролізу стало ключовим кроком у розвитку електрохімії.

У 19 столітті: Майкл Фарадей сформулював закони електролізу, які описують залежність між кількістю електрики та кількістю речовини, що бере участь у реакції. Ці закони стали основою для кількісного електрохімічного аналізу.

Початок 20 століття: розвиток полярографії Ярославом Гейровським, який створив першу ефективну методику для кількісного електрохімічного аналізу. Це стало важливим кроком у розвитку аналітичної хімії.

Середина 20 століття: з'явилися нові методи, такі як циклічна вольтамперометрія, що дозволили більш детально досліджувати електрохімічні реакції.

Кінець 20 століття: автоматизація та комп'ютеризація електрохімічного аналізу призвели до значного підвищення точності та ефективності аналізу, а також до можливості аналізу складних багатокомпонентних зразків.

2.1.3 Основні принципи роботи електрохімічних сенсорів

Електрохімічні сенсори є ключовими інструментами для проведення електрохімічного аналізу. Вони працюють на основі вимірювання електричних параметрів, що змінюються внаслідок електрохімічних реакцій між аналізованими речовинами та електродами.

Типи електрохімічних сенсорів:

– амперометричні сенсори: вимірюють струм, що протікає через електрод під дією постійного потенціалу [8]. Струм пропорційний концентрації аналіту в розчині (рисунок 2.1);

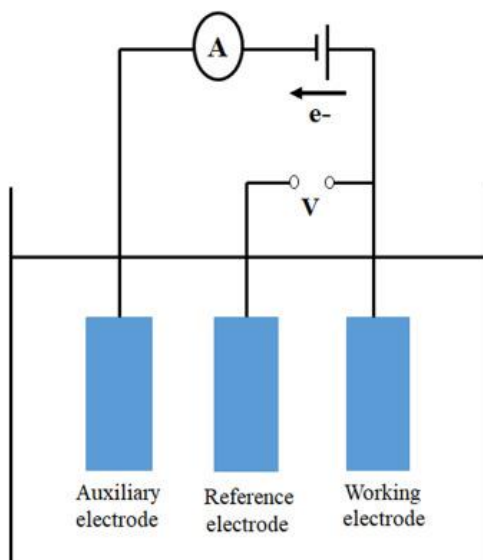


Рисунок 2.1 – Схема амперометричного сенсора

– потенціометричні сенсори: вимірюють потенціал електрода у відсутності значного струму (рисунок 2.2). Використовуються для визначення концентрації іонів, наприклад, іон-селективними електродами:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \quad (2.1)$$

де E – електродний потенціал;

E^0 – стандартний електродний потенціал;

R – газова стала;

T – температура;

n – кількість електронів;

F – число Фарадея;

a – активність іону;

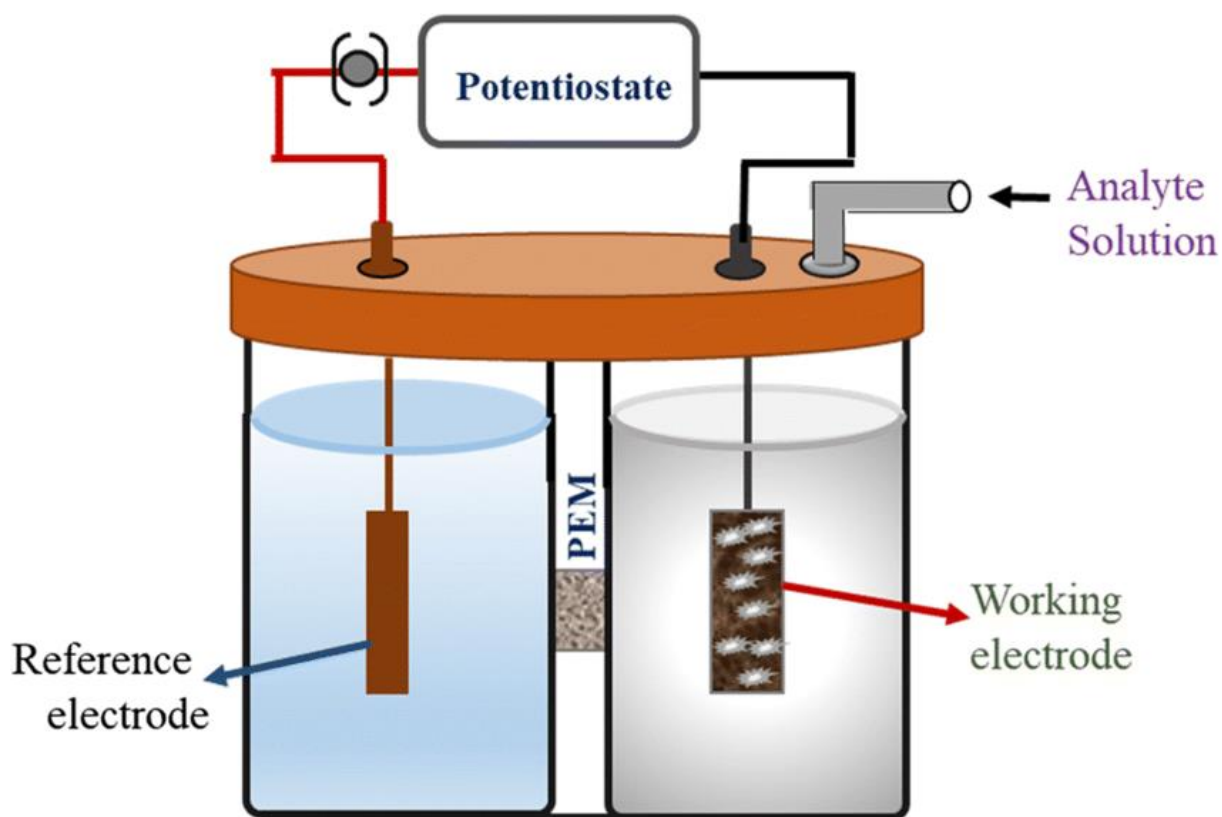


Рисунок 2.2 – Схема потенціометричного сенсора

– кондуктометричні сенсори: вимірюють електричну провідність розчину, яка змінюється зі зміною концентрації іонів (рисунок 2.3). Використовуються для визначення загальної іонної концентрації у розчинах:

$$k = \frac{1}{R} * L, \quad (2.2)$$

де k – електрична провідність;

R – опір розчину;

L – відстань між електродами;

A – площа перерізу електродів.

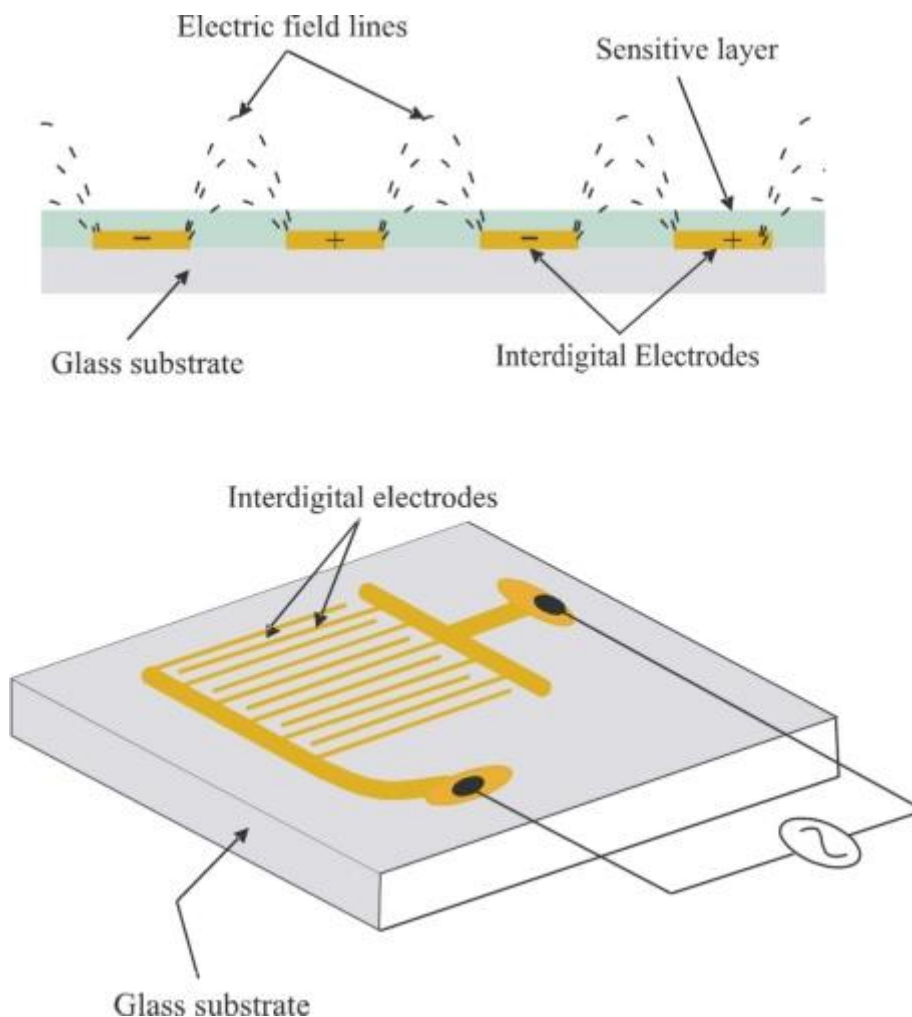


Рисунок 2.3 – Схема кондуктометричного сенсора

Основні компоненти електрохімічного сенсора:

- робочий електрод: основний елемент, на якому відбуваються електрохімічні реакції;
- допоміжний електрод: забезпечує замикання електричного кола і підтримання постійного потенціалу на робочому електроді;
- референтний електрод: забезпечує стабільний і відомий потенціал для точного вимірювання потенціалу робочого електрода;
- електрохімічний комірка: містить розчин з аналізованим зразком та всі електроди.

Електрохімічні сенсори використовуються в різних галузях, включаючи медицину, екологію, харчову промисловість та хімічні

технології. Вони дозволяють отримувати точні та швидкі результати аналізу, що робить їх незамінними інструментами у багатьох сферах.

2.2 Типи електрохімічних методів

2.2.1 Вольтамперометрія

Вольтамперометрія – це метод електрохімічного аналізу, який базується на вимірюванні струму, що протікає через робочий електрод під час зміни потенціалу. Цей метод дозволяє досліджувати електрохімічні реакції, визначати концентрацію аналітів та вивчати кінетику реакцій [4].

Вольтамперометрія включає кілька основних типів:

- лінійна вольтамперометрія: потенціал змінюється лінійно з часом, що дозволяє спостерігати зміну струму в реальному часі. Використовується для базових досліджень електрохімічних властивостей речовин;

- циклічна вольтамперометрія: потенціал змінюється циклічно, що дозволяє досліджувати зворотні та незворотні електрохімічні реакції. Цей метод особливо корисний для вивчення механізмів реакцій та ідентифікації проміжних продуктів;

- диференціальна імпульсна вольтамперометрія: накладає імпульси потенціалу на лінійно зростаючий потенціал. Використовується для кількісного визначення малих концентрацій аналітів, забезпечуючи високу чутливість;

- квадратно-хвильова вольтамперометрія: використовує квадратні хвилі потенціалу для зниження впливу шуму та підвищення чутливості. Цей метод дозволяє отримувати більш чіткі сигнали, що важливо для аналізу складних зразків.

Застосування вольтамперометрії. Вольтамперометрія широко використовується в різних галузях науки і техніки, включаючи:

- медичну діагностику: аналіз біологічних рідин для виявлення біомаркерів та ліків;
- екологічний моніторинг: виявлення та кількісний аналіз забруднювачів у воді та повітрі;
- харчову промисловість: контроль якості харчових продуктів та виявлення добавок;
- хімічну промисловість: вивчення кінетики та механізмів хімічних реакцій, аналіз якості сировини та продуктів.

2.2.2 Потенціометрія

Потенціометрія – це метод електрохімічного аналізу, заснований на вимірюванні електродного потенціалу без значного струму. Потенціал вимірюється відносно стабільного референс-електрода і залежить від концентрації іонів у розчині [6].

Основні типи потенціометричних вимірювань:

- іон-селективні електроди (ISE): вимірюють потенціал, чутливий до певного типу іонів, наприклад, скляний електрод для вимірювання рН або іон-селективні електроди для натрію, калію, кальцію;
- редокс-електроди: використовуються для вимірювання окислювально-відновних потенціалів у розчинах, що дозволяє вивчати рівновагу та кінетику окисно-відновних реакцій.

Потенціометрія знаходить застосування в багатьох областях:

- вимірювання рН: використання скляного електрода для визначення кислотності або лужності розчинів;
- аналіз іонів: визначення концентрації іонів у водних розчинах, важливе для контролю якості води та харчових продуктів;
- окислювально-відновні реакції: вивчення електрохімічних властивостей різних речовин.

2.2.3 Кулонометрія

Кулонометрія – це метод, який базується на вимірюванні кількості електрики, витраченої на проведення електрохімічної реакції. Кількість речовини, що бере участь у реакції, прямо пропорційна кількості заряду, що протікає через систему [6]. Основні підходи до кулонометрії:

– кулонометрія з постійним струмом: вимірюється кількість електрики при постійному струмі, що дозволяє визначити кількість аналіту в розчині;

– кулонометрія з постійним потенціалом: вимірюється кількість заряду, що протікає через систему при постійному потенціалі, що дозволяє визначити кінетику реакцій.

Кулонометрія використовується для точного визначення кількості речовини у зразках, особливо коли потрібна висока точність (рисунок 2.4). Аналіз чистих речовин: визначення кількості речовини з високою точністю. Дослідження кінетики реакцій: вивчення швидкостей електрохімічних реакцій.

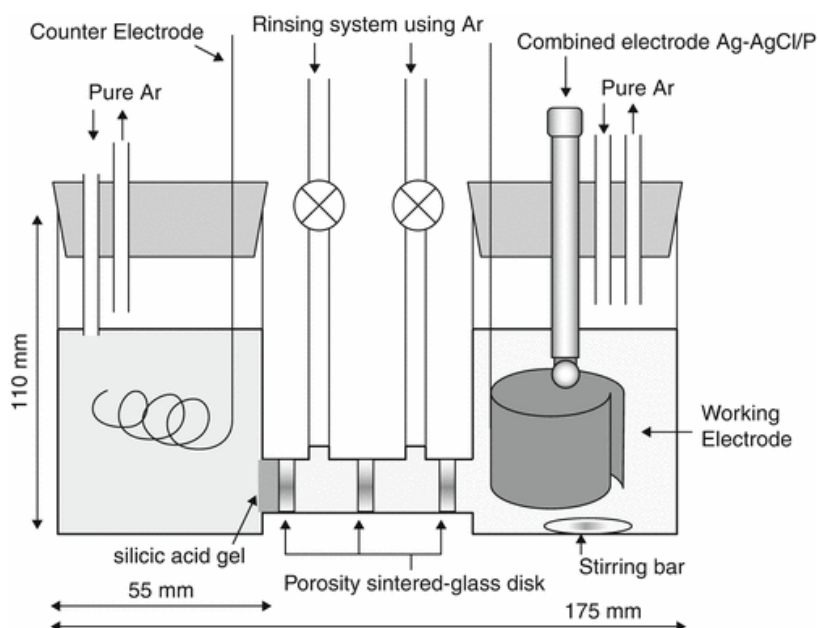


Рисунок 2.4 – Схема кулонометричного вимірювання.

2.2.4 Кондуктометрия

Кондуктометрия – це метод аналізу, заснований на вимірюванні електричної провідності розчину, яка залежить від концентрації іонів у розчині. Провідність вимірюється за допомогою електродів, занурених у розчин [4].

У кондуктометрії вимірюється провідність (κ), яка визначається як обернена величина опору (R). Провідність залежить від кількості та рухливості іонів у розчині.

Формула провідності:

$$k = \frac{L}{RA}, \quad (2.3)$$

де k – електрична провідність;

R – опір розчину;

L – відстань між електродами;

A – площа перерізу електродів.

Кондуктометрия використовується для різних завдань:

– аналіз іонів у водних розчинах: визначення загальної концентрації іонів, що важливо для контролю якості води;

– моніторинг чистоти води: вимірювання провідності для визначення рівня забруднення води;

– аналіз хімічних реакцій: вивчення змін провідності під час хімічних реакцій, що дозволяє контролювати процеси у реальному часі.

Кондуктометричний аналіз забезпечує швидкий та надійний спосіб визначення концентрації іонів у розчинах, що робить його незамінним у багатьох лабораторних та промислових застосуваннях (рисунок 2.5).

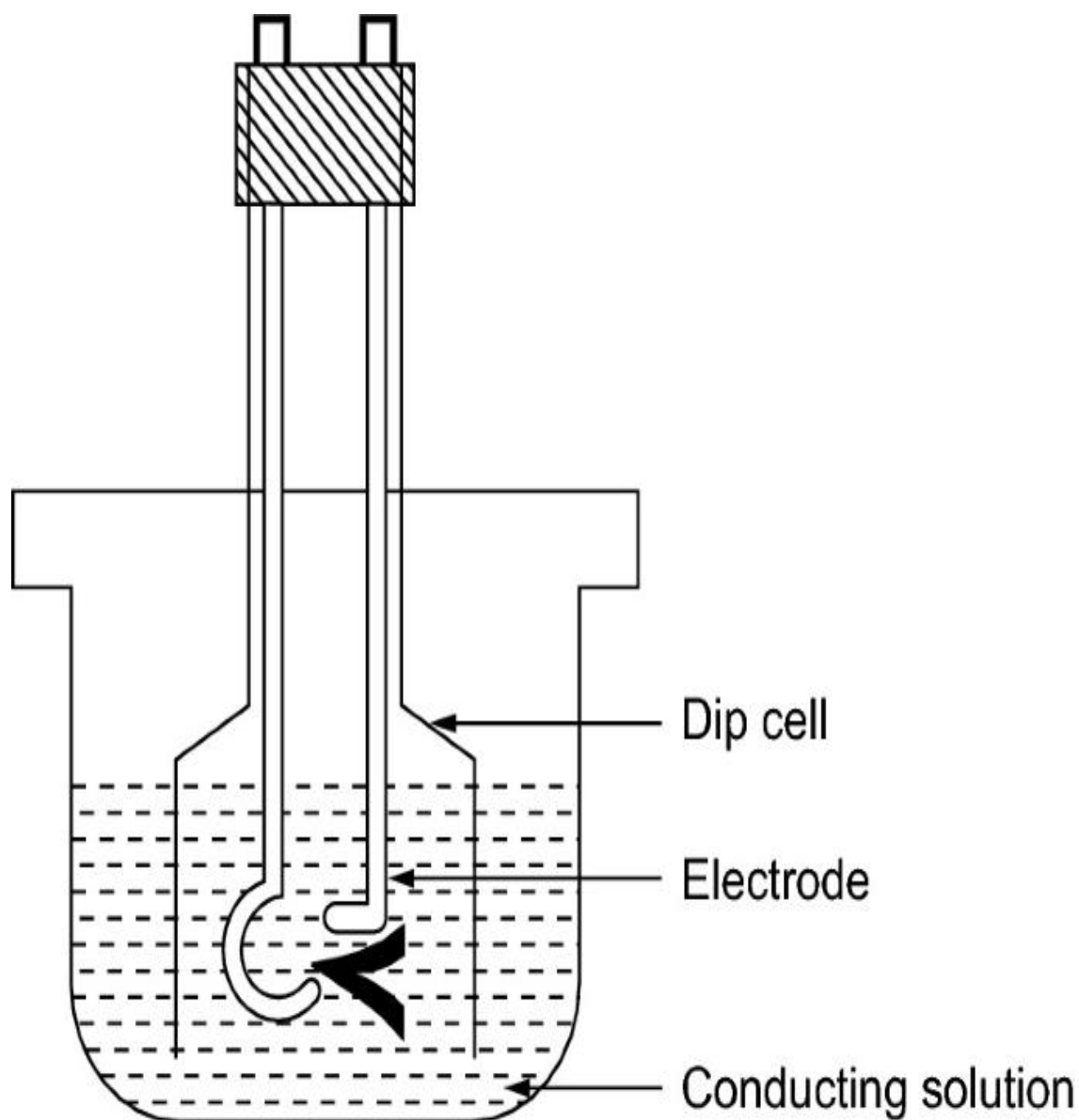


Рисунок 2.5 – Схема кондуктометричного вимірювання з електродами, зануреними у розчин

Ці електрохімічні методи забезпечують широкий спектр можливостей для аналізу різних зразків та дослідження хімічних реакцій. Кожен метод має свої особливості, переваги та обмеження, що визначає його застосування в конкретних аналітичних завданнях. Вибір методу залежить від типу аналіту, вимог до точності та чутливості аналізу, а також від специфіки досліджуваного зразка.

2.3 Переваги та обмеження електрохімічних методів у аналізі складних зразків

2.3.1 Порівняння з іншими методами аналізу

Електрохімічні методи:

– чутливість: висока чутливість до малих концентрацій аналітів, дозволяє виявляти навіть слідові кількості речовин;

– селективність: використання специфічних електродів та потенціалів дозволяє селективно визначати певні речовини у складних матрицях;

– обладнання: компактне та відносно недороге обладнання;

– витратні матеріали: мінімальні витрати на реагенти та допоміжні матеріали;

– швидкість аналізу: можливість швидкого отримання результатів.

Спектроскопічні методи (наприклад, ІЧ, УФ-ВІС, ЯМР):

– чутливість: залежить від конкретного методу, але зазвичай також висока;

– селективність: може бути проблематичною у складних матрицях, вимагає використання додаткових методів для покращення селективності;

– обладнання: дорогівартісне та громіздке обладнання;

– витратні матеріали: високі витрати на спеціальні реагенти та підготовку зразків;

– швидкість аналізу: зазвичай швидко, але може вимагати значної підготовки зразків.

Хроматографічні методи (наприклад, ГХ, ВЕРХ):

– чутливість: дуже висока, особливо при використанні мас-спектрометрії як детектора;

- селективність: висока, дозволяє розділяти складні суміші на окремі компоненти;
- простота використання: вимагає ретельної підготовки зразків та оптимізації методики;
- обладнання: дороговартісне, потребує технічного обслуговування та витратних матеріалів.

Біохімічні методи (наприклад, ELISA, Western Blot):

- чутливість: дуже висока, особливо для специфічних біомаркерів;
- селективність: висока за рахунок використання антитіл та інших специфічних реагентів;
- обладнання: може бути дороговартісним та вимагати спеціалізованого обладнання;
- швидкість аналізу: вимагає тривалої підготовки зразків та проведення аналізу.

Висновок: електрохімічні методи мають переваги у чутливості, простоті використання та доступності обладнання, що робить їх ідеальними для багатьох аналітичних задач. Однак у випадках, коли потрібна дуже висока селективність або розділення складних сумішей, хроматографічні та біохімічні методи можуть бути більш підходящими.

2.3.2 Висока чутливість і селективність

Електрохімічні методи відомі своєю високою чутливістю і селективністю, що є однією з їх головних переваг у порівнянні з іншими аналітичними техніками.

Висока чутливість:

- виявлення слідових кількостей речовин: електрохімічні методи здатні виявляти дуже малі концентрації аналітів, що робить їх незамінними для аналізу слідових кількостей речовин у складних матрицях;

– низький рівень шуму: використання сучасних технологій дозволяє зменшити рівень шуму, що підвищує точність вимірювань.

Селективність:

– специфічні електроди: використання іон-селективних електродів або електродів з модифікованою поверхнею дозволяє підвищити селективність аналізу;

– налаштування потенціалу: вибір відповідного потенціалу для аналізу дозволяє селективно визначати певні аналіти навіть у присутності інших речовин.

Приклади: аналіз важких металів: використання вольтамперометрії для визначення важких металів у водних розчинах дозволяє виявляти дуже низькі концентрації таких елементів, як свинець, кадмій та ртуть. Біомедичний аналіз: використання електрохімічних методів для виявлення біомаркерів у крові або сечі дозволяє діагностувати захворювання на ранніх стадіях.

2.3.3 Обмеження та виклики

Незважаючи на численні переваги, електрохімічні методи мають деякі обмеження та виклики, які потрібно враховувати при їх використанні.

Обмеження:

– матрицеві ефекти: присутність великої кількості інших іонів або молекул у зразку може впливати на точність вимірювань. це особливо важливо при аналізі складних матриць, таких як біологічні рідини або природні води;

– стабільність електродів: деякі електроди можуть деградувати з часом або втрачати активність, що впливає на відтворюваність результатів;

– інтерференції: інші речовини, присутні у зразку, можуть взаємодіяти з електродами, створюючи інтерференційні сигнали, які ускладнюють інтерпретацію результатів.

Виклики:

– оптимізація умов аналізу: необхідно ретельно підбирати параметри аналізу (потенціал, час, електроліт) для забезпечення максимальної чутливості та селективності;

– мініатюризація: розробка мініатюрних та портативних електрохімічних сенсорів, які можуть використовуватись у польових умовах або для домашнього моніторингу;

– автоматизація та інтеграція: створення автоматизованих систем для аналізу, які можуть працювати в режимі реального часу та інтегруватись з іншими аналітичними методами.

Приклади викликів:

– аналіз складних біологічних зразків: при аналізі крові або сечі необхідно враховувати велику кількість потенційних інтерферентів, що вимагає додаткової підготовки зразків та використання спеціалізованих електродів;

– екологічний моніторинг: при моніторингу забруднюючих речовин у навколишньому середовищі важливо забезпечити стабільність та надійність вимірювань протягом тривалого часу, що може бути складним у змінних умовах навколишнього середовища.

Електрохімічні методи мають численні переваги, такі як висока чутливість та селективність, простота використання та доступність обладнання. Водночас, вони мають свої обмеження та виклики, які потрібно враховувати при їх застосуванні. Порівняння з іншими аналітичними методами показує, що електрохімічні методи є потужним інструментом для аналізу складних зразків, але вимагають ретельної оптимізації умов аналізу та врахування можливих інтерференцій.

3 ВОЛЬТАМПЕРОГРАМИ

3.1 Основні принципи вольтамперометрії

3.1.1 Визначення та принцип дії

Вольтамперометрія – це метод електрохімічного аналізу, який базується на вимірюванні струму, що протікає через робочий електрод у відповідь на зміну потенціалу. Цей метод дозволяє досліджувати електрохімічні властивості різних речовин, визначати їх концентрацію, а також вивчати кінетику та механізми електрохімічних реакцій.

Вольтамперометрія широко використовується в аналітичній хімії, біохімії, медичній діагностиці, екологічному моніторингу та багатьох інших галузях науки та техніки. Основні переваги вольтамперометрії включають високу чутливість, точність та можливість аналізу складних багатокомпонентних зразків.

Принцип дії вольтамперометрії базується на взаємодії між електродом і аналітом, що призводить до окисно-відновних реакцій на поверхні електрода. В результаті цих реакцій виникає електричний струм, величина якого залежить від концентрації аналіту, потенціалу електрода та інших факторів [10].

Основні етапи вольтамперометричного аналізу:

- підготовка зразка: зразок розчиняється в електроліті, який забезпечує необхідну провідність для електрохімічної реакції;
- встановлення потенціалу: на робочий електрод подається потенціал, який лінійно змінюється з певною швидкістю. Це дозволяє створити умови для окислення або відновлення аналіту;
- вимірювання струму: вимірюється струм, що протікає через робочий електрод у відповідь на зміну потенціалу. Струм реєструється як функція потенціалу, утворюючи вольтамперограму;

– аналіз вольтамперограми: вольтамперограма аналізується для визначення потенціалів піків, їх висоти та ширини, що дозволяє ідентифікувати аналіт та визначити його концентрацію.

Формула Рандлеса-Севчика для опису струму в циклічній вольтамперометрії [9]:

$$I_p = (2.69 * 10^5) n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C_0 v^{\frac{1}{2}}, \quad (3.1)$$

де I_p – висота піку (максимальний струм);

n – кількість електронів;

A – площа електрода;

D – коефіцієнт дифузії;

C_0 – концентрація аналіту;

v – швидкість зміни потенціалу.

3.1.2 Робочий електрод, допоміжний електрод, референс-електрод

Для проведення вольтамперометричного аналізу необхідно використовувати три електроди: робочий електрод, допоміжний електрод та референс-електрод. Кожен з них має свою специфічну функцію у процесі вимірювання [7].

Робочий електрод є основним електродом, на поверхні якого відбуваються окисно-відновні реакції аналіту. Вибір матеріалу для робочого електрода залежить від типу аналізованих речовин та умов проведення вимірювань.

Найпоширенішими матеріалами для робочих електродів є:

– платина: використовується для аналізу багатьох неорганічних та органічних сполук завдяки високій хімічній стійкості та каталізаторним властивостям;

– вуглецеві електроди: мають високу хімічну стійкість і низьку вартість. Вуглецеві електроди можуть бути зроблені з графіту, скло-вуглецю або композитних матеріалів;

– золоті електроди: використовуються для аналізу біологічних зразків та дослідження електрохімічних процесів завдяки своїм відмінним електрохімічним властивостям (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 – Різні типи дискових робочих електродів

Допоміжний електрод забезпечує замикання електричного кола та підтримання постійного потенціалу на робочому електроді. Він виготовляється з інертних матеріалів, які не вступають в реакцію з аналітом або електролітом. Найпоширенішими матеріалами для допоміжних електродів є платина та графіт.

Функції допоміжного електрода:

- забезпечення стабільності потенціалу робочого електрода;
- підтримка постійного струму в електрохімічній комірці;
- мінімізація впливу поляризації електродів.

Референс-електрод використовується для забезпечення стабільного та відомого потенціалу, відносно якого вимірюється потенціал робочого електрода. Важливо, щоб потенціал референс-електрода залишався незмінним протягом усього експерименту. Найбільш поширеними референс-електродами є:

- хлорсрібний електрод (Ag/AgCl): має стабільний потенціал та широко використовується у водних розчинах;
- каломельний електрод (SCE): використовується для неводних систем і має дуже стабільний потенціал;
- електрод порівняння (RE): використовується для спеціальних досліджень, де необхідна висока точність вимірювань.

Референс-електроди забезпечують точність і надійність вимірювань, що є критично важливим для проведення якісного електрохімічного аналізу. Вибір електродів залежить від конкретних умов експерименту та типу аналізованих речовин.

Узагальнюючи, робочий, допоміжний та референс-електроди є невід'ємними компонентами електрохімічної комірки для проведення вольтамперометрії. Кожен з них виконує свою специфічну функцію, що дозволяє отримувати точні та надійні результати аналізу.

3.2 Типи вольтамперограм

3.2.1 Циклічна вольтамперометрія

Циклічна вольтамперометрія є потужним методом електрохімічного аналізу, який широко використовується для вивчення механізмів електрохімічних реакцій та для кількісного визначення аналітів. Метод заснований на записі струмо-потенціальних кривих при циклічному зміні потенціалу робочого електрода у визначеному діапазоні [11].

Основні етапи циклічної вольтамперометрії включають:

– лінійне збільшення потенціалу: потенціал робочого електрода збільшується лінійно з певною швидкістю (v) до досягнення заданого верхнього потенціалу;

– зворотний хід потенціалу: потенціал зменшується до початкового значення з тією ж швидкістю.

На графіку циклічної вольтамперограми струм (I) відкладається по вертикальній осі, а потенціал (E) – по горизонтальній осі. При наявності електрохімічно активної речовини на вольтамперограмі з'являються анодні (окислення) і катодні (відновлення) піки.

Основні застосування циклічної вольтамперометрії:

- вивчення кінетики електрохімічних реакцій;
- визначення механізмів реакцій;
- аналіз стабільності проміжних продуктів реакцій;
- кількісне визначення концентрації аналітів.

Циклічна вольтамперограма для розчину, що містить аналіт. Циклічна вольтамперометрія дозволяє отримати цінну інформацію про електрохімічні процеси, що відбуваються на поверхні електрода, завдяки детальному аналізу піків на вольтамперограмі. Вона є незамінним інструментом у багатьох дослідженнях, пов'язаних з електрохімією.

3.2.2 Диференціальна імпульсна вольтамперометрія

Диференціальна імпульсна вольтамперометрія є високочутливим методом електрохімічного аналізу, який дозволяє кількісно визначати дуже малі концентрації аналітів. Метод базується на накладанні імпульсів потенціалу на лінійно зростаючий потенціал робочого електрода і вимірюванні струму в кінці кожного імпульсу [12].

Основні етапи диференціальної імпульсної вольтамперометрії включають:

- лінійне збільшення потенціалу: потенціал робочого електрода збільшується лінійно з певною швидкістю;
- накладання імпульсів потенціалу: на лінійно зростаючий потенціал накладаються імпульси потенціалу;
- вимірювання струму: струм вимірюється в кінці кожного імпульсу.

На графіку диференціальної імпульсної вольтамперограми струм (ΔI) відкладається по вертикальній осі, а потенціал (E) – по горизонтальній осі. При наявності електрохімічно активної речовини на вольтамперограмі з'являються виражені піки (рисунок 3.4).

Формула для опису диференціальної імпульсної вольтамперометрії:

$$I = I_f - I_i, \quad (3.2)$$

де: ΔI – зміна струму;

I_f – струм в кінці імпульсу;

I_i – струм на початку імпульсу.

Основні застосування диференціальної імпульсної вольтамперометрії:

- кількісний аналіз аналітів у дуже малих концентраціях;
- визначення електрохімічних властивостей речовин;
- моніторинг реакцій, що проходять з участю малих кількостей речовин.

Диференціальна імпульсна вольтамперометрія забезпечує високу чутливість і точність, що робить її незамінною для аналізу слідових кількостей речовин у різних зразках. Цей метод широко використовується в хімічному аналізі, біології та медицині.

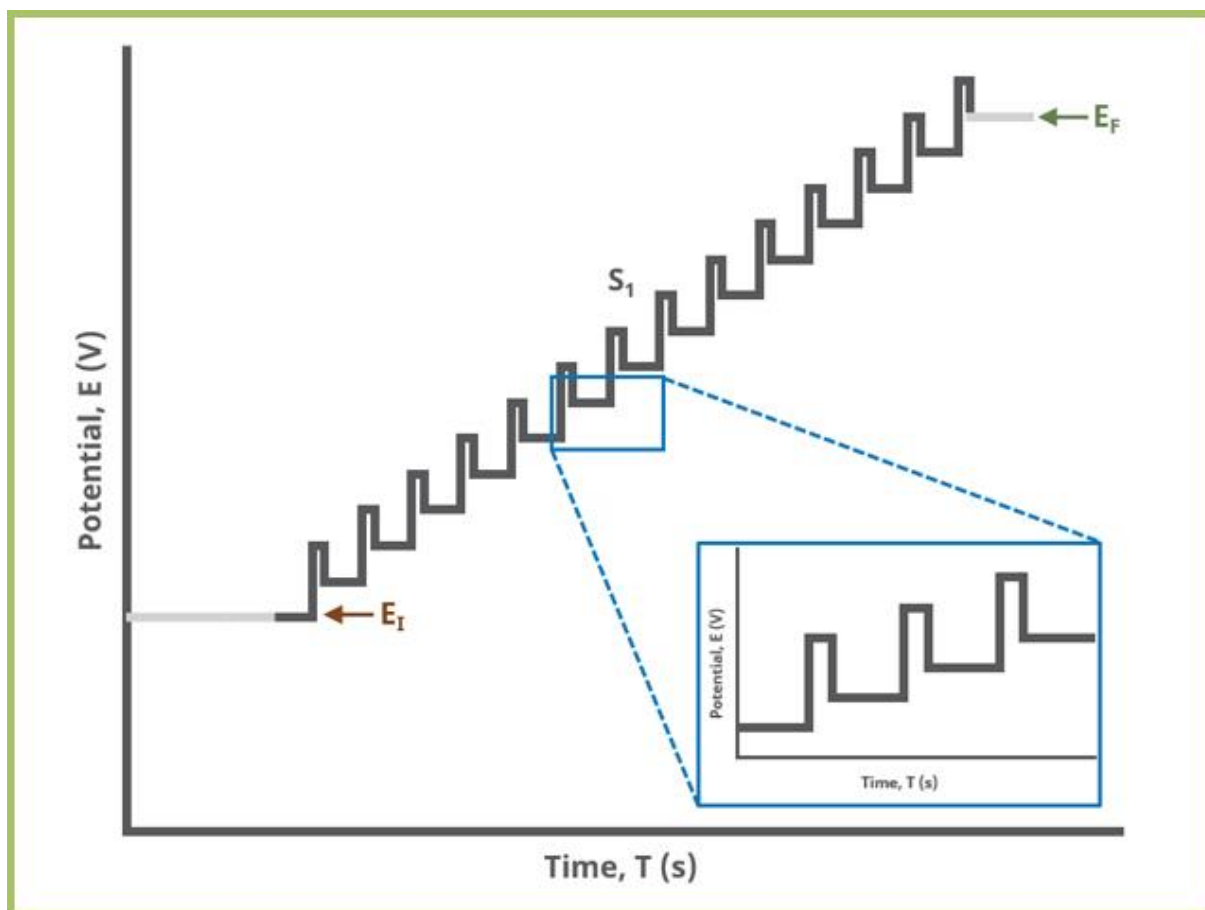


Рисунок 3.4 – Диференціально-імпульсна вольтамперограма

3.2.3 Квадратно-хвильова вольтамперометрія

Квадратно-хвильова вольтамперометрія (КХВ) є ефективним методом електрохімічного аналізу, який дозволяє отримувати високоякісні результати з мінімальним впливом шуму. Метод базується на застосуванні квадратних хвиль потенціалу до робочого електрода і вимірюванні струму на різних етапах хвилі [13].

Основні етапи квадратно-хвильової вольтамперометрії включають:

- застосування квадратних хвиль потенціалу: потенціал змінюється по квадратній хвилі з чергуванням високого та низького рівня;
- вимірювання струму: струм вимірюється на кінцевих точках кожного рівня квадратної хвилі.

На графіку квадратно-хвильової вольтамперограми струм (I) відкладається по вертикальній осі, а потенціал (E) Диференціальна імпульсна вольтамперометрія забезпечує високу чутливість і точність, що робить її незамінною для аналізу слідових кількостей речовин у різних зразках. Цей метод широко використовується в хімічному аналізі, біології та медицині. по горизонтальній осі. В результаті аналізу з'являються піки, які відповідають окисно-відновним процесам.

Формула для опису квадратно-хвильової вольтамперометрії:

$$I = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}C_0}{(\pi\tau)^{\frac{1}{2}}}, \quad (3.3)$$

де I – струм,

n – кількість електронів у реакції,

F – число Фарадея,

A – площа електрода,

D – коефіцієнт дифузії,

C_0 – концентрація аналіту,

τ – період квадратної хвилі.

Основні застосування квадратно-хвильової вольтамперометрії:

- визначення концентрації аналітів у складних сумішах;
- вивчення кінетики електрохімічних реакцій;
- аналіз стабільності електрохімічно активних речовин.

Квадратно-хвильова вольтамперометрія (рисунок 3.5) є високо чутливим методом, який дозволяє проводити аналіз з мінімальним впливом зовнішніх завад. Цей метод є корисним для аналізу складних зразків і дослідження електрохімічних властивостей речовин.

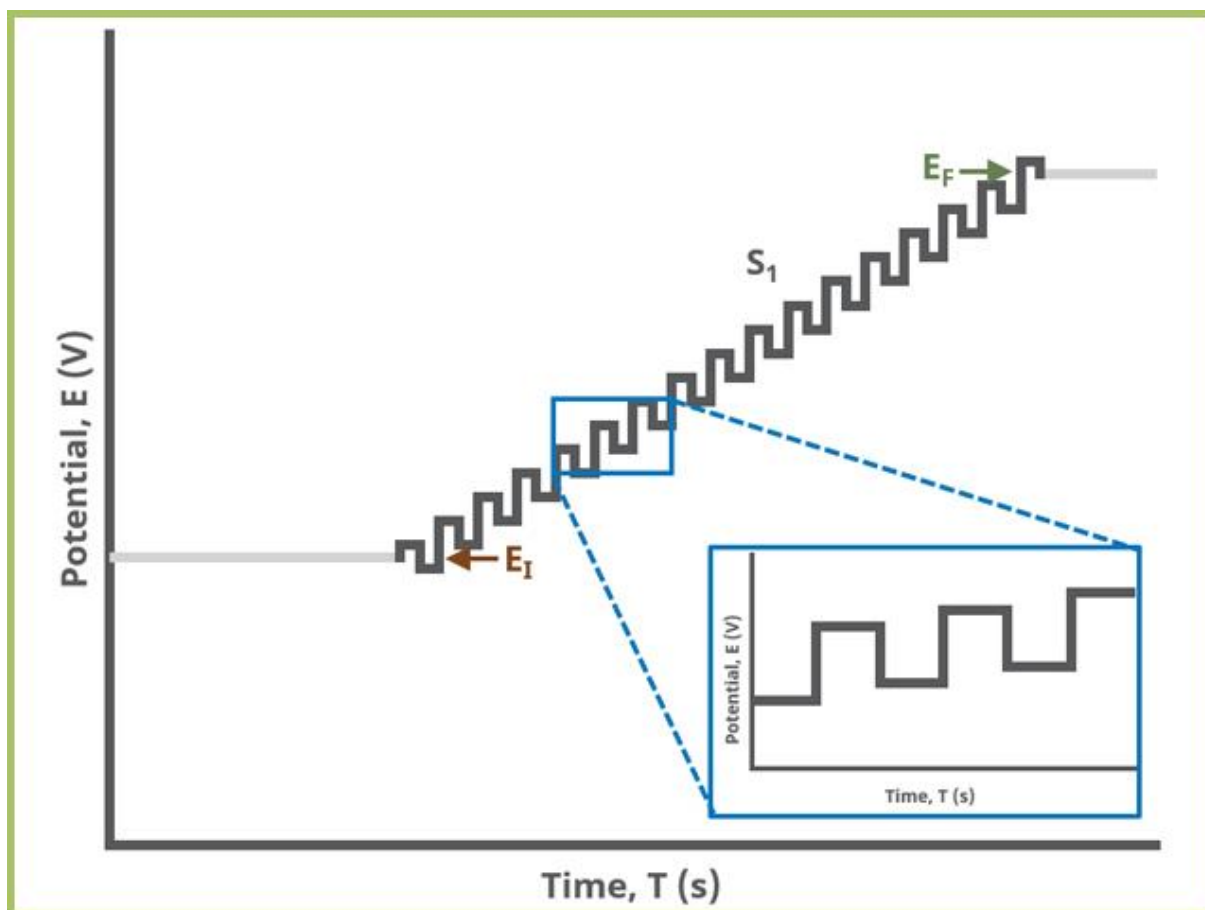


Рисунок 3.5 – Квадратно-хвильова вольтамперограма

3.3 Інтерпретація вольтамперограм

3.3.1 Аналіз піків та їх значення

Вольтамперограми є графічними залежностями струму від потенціалу, які надають цінну інформацію про електрохімічні властивості аналізованих речовин. Одним з основних елементів, що інтерпретуються на вольтамперограмах, є піки. Піки виникають в результаті окисно-відновних процесів, що відбуваються на поверхні робочого електрода. Аналіз піків дозволяє визначити важливі параметри, такі як потенціал піку, висота піку та ширина піку.

Потенціал піку (E_p) визначає потенціал, при якому відбувається максимальне окислення або відновлення аналіту. Потенціал піку є

характеристичною величиною для кожного виду аналіту і використовується для його ідентифікації. Наприклад, для визначення концентрації метануолу (формальдегіду) потенціал піку може становити приблизно -0.6 В.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[O]}{[R]} \right), \quad (3.4)$$

де E – потенціал;

E^0 – стандартний потенціал;

R – газова стала;

T – температура;

n – кількість електронів, що беруть участь у реакції;

F – число Фарадея;

$[O]$ – концентрація окисленої форми;

$[R]$ – концентрація відновленої форми.

Висота піку (I_p): визначає максимальний струм, який виникає під час окислення або відновлення аналіту. Висота піку є пропорційною до концентрації аналіту в розчині. Високий пік свідчить про високу концентрацію аналіту, тоді як низький пік вказує на низьку концентрацію.

Висота піку в циклічній вольтамперометрії описується рівнянням Рандлеса-Севчика:

$$I_p = (2.69 * 10^5) n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C_0 v^{\frac{1}{2}}. \quad (3.5)$$

Ширина піку (ΔE_p) на половині висоти дає інформацію про кінетику електрохімічної реакції. Вузькі піки вказують на швидкі реакції, тоді як широкі піки свідчать про повільніші процеси. Це є важливим параметром для розуміння механізмів реакцій.

Інтерпретація піків на вольтамперограмах дозволяє не тільки ідентифікувати аналізовані речовини, але й дослідити кінетичні та термодинамічні властивості електрохімічних процесів.

3.3.2 Визначення концентрації аналітів

Визначення концентрації аналітів за допомогою вольтамперометрії базується на аналізі висоти піків на вольтамперограмах. Висота піку прямо пропорційна концентрації аналіту в розчині, що дозволяє здійснити кількісний аналіз.

Один з методів для точного визначення концентрації аналіту в розчині є метод стандартних додавань. Цей метод включає додавання відомої кількості стандартного розчину аналіту до досліджуваного розчину і запис вольтамперограм до і після додавання.

Процедура визначення концентрації:

- записати вольтамперограму для вихідного розчину та визначити висоту піку (i_0);
- додати відому кількість стандартного розчину аналіту (c_{std}) і записати нову вольтамперограму;
- визначити нову висоту піку (i_1);
- повторити кроки 2–3 для кількох концентрацій стандарту;
- побудувати графік залежності висоти піку від концентрації стандартного розчину;
- екстраполювати лінію на графіку до перетину з віссю концентрацій для визначення концентрації аналіту в вихідному розчині.

4 МАШИННЕ НАВЧАННЯ

4.1 Основи машинного навчання

4.1.1 Визначення та класифікація машинного навчання

Машинне навчання – це галузь штучного інтелекту, яка фокусується на розробці алгоритмів і моделей, що дозволяють комп'ютерам навчатися з даних та приймати рішення або робити прогнози на основі цього навчання. Основною метою машинного навчання є створення систем, які можуть автоматично покращувати свою продуктивність з досвідом [14].

Машинне навчання можна класифікувати на кілька основних типів залежно від типу задачі та способу навчання.

Контрольоване навчання (Supervised Learning) – модель навчається на основі міток (відомих значень виходу) для набору тренувальних даних. Мета полягає у створенні функції, яка буде передбачати вихідні значення для нових, невідомих даних [15].

Приклади задач: класифікація (classification), регресія (regression).

Формула для лінійної регресії [16]:

$$y = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + \dots + B_nx_n + \epsilon, \quad (4.1)$$

де y – передбачене значення;

β – коефіцієнти моделі;

x – вхідні змінні;

ϵ – похибка.

Неконтрольоване навчання (Unsupervised Learning).

У неконтрольованому навчанні модель намагається виявити структури або шаблони в даних без використання міток. Це навчання застосовується для задач, де немає відомих вихідних значень [17].

Приклади задач: кластеризація (clustering), зниження розмірності (dimensionality reduction).

Формула для алгоритму k-means [18]:

$$J = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n \left\| x_j^{(i)} - \mu_i \right\|^2, \quad (4.2)$$

де J – функція втрат;

k – кількість кластерів;

$x_j^{(i)}$ – точка даних, що належить кластеру i ;

μ_i – центр кластера.

Напівконтрольоване навчання (Semi-Supervised Learning).

Поєднує елементи контрольованого і неконтрольованого навчання. Використовується, коли є невелика кількість міток і велика кількість неміткових даних [19].

Приклад задачі: навчання з використанням невеликого набору міток і великого набору неміткових даних.

Підкріплювальне навчання (Reinforcement Learning).

У підкріплювальному навчанні модель навчається через взаємодію з навколишнім середовищем, отримуючи винагороди або покарання за свої дії. Мета – максимізувати сумарну винагороду за певний період часу [20].

Приклад задачі: навчання агентів у грі, управління роботами, автономне керування транспортними засобами.

Формула для визначення сумарної винагороди в підкріплювальному навчанні [21]:

$$R_t = \sum_{k=0}^{\infty} \gamma^k r_{t+k}, \quad (4.3)$$

де R_t – сумарна винагорода в момент часу t ;

γ – коефіцієнт дисконтування ($0 < \gamma \leq 1$);

r_{t+k} – винагорода в момент часу $t + k$.

Основні алгоритми машинного навчання:

– лінійна регресія (Linear Regression): використовується для передбачення безперервних вихідних значень на основі вхідних змінних.

Формула лінійної регресії [16]:

$$y = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + \dots + B_nx_n + \epsilon; \quad (4.4)$$

– логістична регресія (Logistic Regression): використовується для задач класифікації, де вихідне значення є категоріальним [22]. Формула логістичної регресії:

$$P(y = 1|x) = \frac{1}{1 + e^{-(B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + \dots + B_nx_n)}}, \quad (4.5)$$

де $P(y = 1|x)$ – ймовірність того, що вихід y дорівнює 1 при заданих значеннях;

β – коефіцієнти моделі;

x – вхідні змінні;

– метод опорних векторів (Support Vector Machines, SVM): використовується для задач класифікації та регресії, знаходячи гіперплощину, яка максимізує розділення між класами [23]. Формула для визначення гіперплощини:

$$f(x) = w \cdot x + b, \quad (4.6)$$

де w – вектор вагів;

x – вектор ознак;

b – зміщення;

– нейронні мережі (Neural Networks): використовуються для задач, де традиційні алгоритми можуть не впоратися, включаючи розпізнавання образів, обробку природної мови та багато інших [24]. Основна формула нейронної мережі:

$$y = f \left(\sum_{i=1}^n w_i x_i + b \right), \quad (4.7)$$

де f – активаційна функція;

w_i – ваги;

x_i – вхідні сигнали;

b – зміщення;

– методи ансамблів (Ensemble Methods): включають комбінацію кількох базових моделей для покращення загальної продуктивності (рисунок 4.1). Приклади включають випадкові ліси (Random Forests) та бустинг (Boosting).

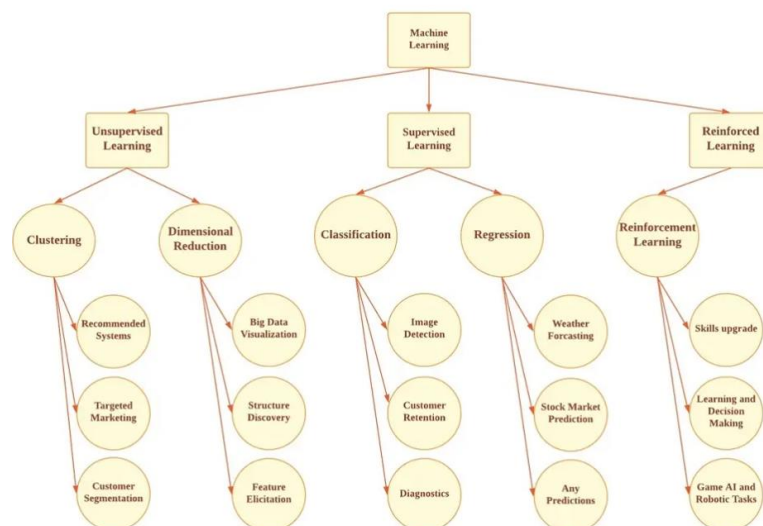


Рисунок 4.1 – Схема класифікації машинного навчання за типами задач (контрольоване, неконтрольоване, підкріплювальне навчання)

4.1.2 Історія та розвиток машинного навчання

Початкові етапи (1950-ті – 1970-ті роки).

Історія машинного навчання починається з середини 20 століття, коли було зроблено перші кроки в розвитку штучного інтелекту. У 1950-х роках Алан Тюрінг запропонував тест Тюрінга, який став однією з перших концепцій оцінки інтелектуальних здібностей машин. У цей період також було створено перші алгоритми навчання на основі градієнтного спуску та лінійної регресії [25].

Ранні моделі та алгоритми (1980-ті – 1990-ті роки).

У 1980-х і 1990-х роках розвиток комп'ютерної техніки та алгоритмів сприяв появі більш складних моделей машинного навчання. Було створено перші нейронні мережі, такі як багатошаровий персептрон (Multilayer Perceptron, MLP), та алгоритми навчання, включаючи зворотне поширення помилки (backpropagation). У цей період також розвивалися алгоритми SVM та дерева рішень [26].

Епоха великих даних і глибокого навчання (2000-ті – 2010-ті роки):

У 2000-х роках зростання обчислювальної потужності та доступність великих обсягів даних (Big Data) сприяли значному прогресу в області машинного навчання. З'явилися методи глибокого навчання (Deep Learning), такі як згорткові нейронні мережі (Convolutional Neural Networks, CNN) та рекурентні нейронні мережі (Recurrent Neural Networks, RNN). Ці моделі дозволили досягти значних успіхів у задачах розпізнавання образів, обробки природної мови та автоматичного перекладу [27].

Сучасний стан та майбутні перспективи.

На сьогоднішній день машинне навчання є однією з найдинамічніших галузей науки і техніки. Сучасні моделі, такі як трансформери (Transformers) та глибокі нейронні мережі, використовуються у багатьох сферах, включаючи медицину, фінанси,

автономні транспортні засоби, робототехніку та багато інших. Основними викликами залишаються етичні аспекти, інтерпретованість моделей та питання безпеки (рисунок 4.2).

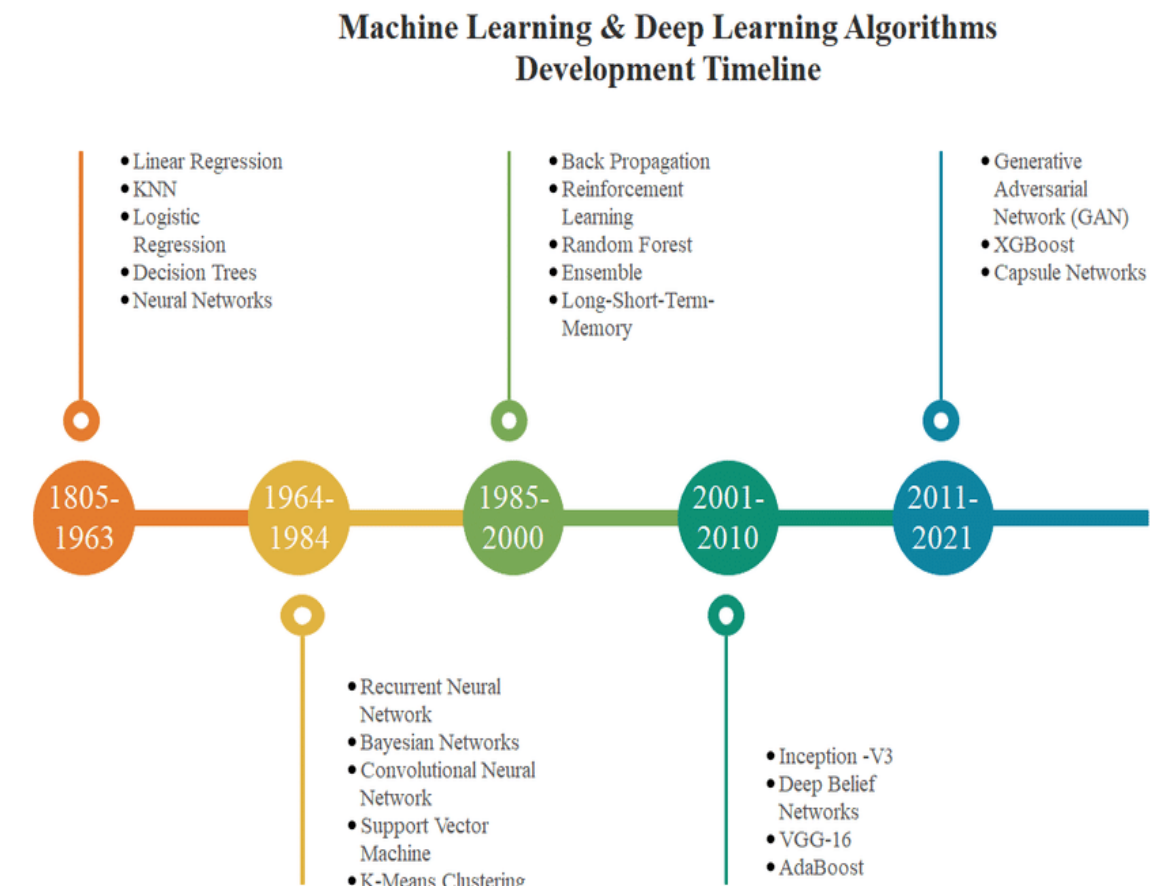


Рисунок 4.2 – Хронологія розвитку машинного навчання: від перших алгоритмів до сучасних моделей глибокого навчання.

Машинне навчання пройшло довгий шлях від простих алгоритмів до складних моделей глибокого навчання. Завдяки розвитку обчислювальної техніки та доступності великих обсягів даних, сучасні моделі машинного навчання демонструють високу продуктивність та знаходять застосування у багатьох сферах. Проте, залишається багато викликів, які потребують вирішення, що робить цю галузь ще більш захоплюючою та перспективною для майбутніх досліджень.

4.2 Застосування машинного навчання в аналітичній хімії

4.2.1 Використання машинного навчання для аналізу хімічних даних

Машинне навчання (МН) стає потужним інструментом в аналітичній хімії, де велика кількість даних і складність аналітичних завдань вимагають ефективних методів аналізу. Машинне навчання дозволяє автоматизувати процеси аналізу, виявляти приховані залежності та робити точні прогнози на основі великої кількості хімічних даних. Основні етапи застосування машинного навчання для аналізу хімічних даних:

- збір даних: збирання великої кількості хімічних даних з різних джерел, таких як лабораторні експерименти, сенсори, спектроскопічні та хроматографічні методи;

- попередня обробка даних: очищення та нормалізація даних, усунення пропусків та аномалій, перетворення даних у придатний формат для моделювання;

- вибір ознак: вибір важливих ознак (факторів), які найбільш впливають на результати аналізу;

- розподіл даних: розподіл даних на тренувальні, валідаційні та тестові набори для навчання та оцінки моделей;

- навчання моделей: використання різних алгоритмів машинного навчання для побудови моделей, які можуть передбачати результати на основі вхідних даних;

- оцінка моделей: оцінка продуктивності моделей за допомогою метрик точності, чутливості, специфічності та інших;

- інтерпретація результатів: аналіз результатів моделей для отримання корисної інформації та прийняття рішень.

Методи машинного навчання в аналітичній хімії. Регресійні методи:

– лінійна регресія: використовується для передбачення кількісних значень на основі вхідних ознак;

– ПЛС-регресія (Partial Least Squares Regression): використовується для побудови моделей, що враховують кореляцію між вхідними та вихідними даними.

Класифікаційні методи:

– метод опорних векторів (SVM): використовується для класифікації хімічних зразків на основі їх ознак;

– дерева рішень та випадкові ліси: використовуються для класифікації та побудови інтерпретованих моделей.

Нейронні мережі:

– глибокі нейронні мережі (DNN): використовуються для аналізу складних хімічних даних, таких як спектри або зображення;

– рекурентні нейронні мережі (RNN): використовуються для аналізу тимчасових рядів та послідовних даних у хімічних експериментах.

Кластеризаційні методи:

– K-means кластеризація: використовується для групування хімічних зразків на основі їх схожості;

– ієрархічна кластеризація: використовується для створення ієрархічних структур кластерів.

Приклади застосування. Спектроскопічний аналіз:

– використання машинного навчання для обробки та інтерпретації спектроскопічних даних, таких як ІЧ-спектроскопія, ЯМР-спектроскопія та УФ-ВІС-спектроскопія. Моделі можуть використовуватися для ідентифікації хімічних сполук та кількісного визначення їх концентрацій.

Хроматографічний аналіз: використання моделей машинного навчання для оптимізації хроматографічних умов та передбачення часу утримання компонентів у складних сумішах. Це дозволяє підвищити ефективність аналізу та знизити витрати на реагенти.

Моніторинг якості повітря та води: використання сенсорних даних для моніторингу забруднення повітря та води. Моделі машинного навчання дозволяють виявляти та кількісно оцінювати концентрації забруднювачів, прогнозувати їх поширення та оцінювати ризики для здоров'я.

4.2.2 Приклади успішного застосування

У фармацевтичній індустрії машинне навчання використовується для аналізу складних багатокомпонентних зразків. Наприклад, нейронні мережі можуть бути використані для аналізу спектроскопічних даних фармацевтичних препаратів з метою ідентифікації активних інгредієнтів та домішок. Моделі можуть також використовуватися для оптимізації процесів виробництва та контролю якості продукції.

Використання глибоких нейронних мереж для аналізу ІЧ-спектрів фармацевтичних зразків дозволяє точно ідентифікувати активні інгредієнти та домішки навіть у складних матрицях. Це підвищує точність і надійність контролю якості та знижує витрати на аналіз.

Машинне навчання широко використовується для моніторингу стану навколишнього середовища. Наприклад, моделі машинного навчання можуть аналізувати дані, отримані з сенсорів, для виявлення та кількісного визначення забруднювачів у повітрі та воді. Це дозволяє оперативно виявляти джерела забруднення та вживати заходів для їх усунення.

Використання методів класифікації та регресії для аналізу даних з сенсорів моніторингу якості повітря дозволяє точно оцінювати концентрації шкідливих речовин, таких як діоксид азоту, озон та частинки PM_{2.5}. Моделі машинного навчання також можуть прогнозувати зміни якості повітря в залежності від погодних умов та антропогенних факторів.

У біомедицині машинне навчання використовується для аналізу даних, отриманих з різних аналітичних методів, таких як мас-

спектрометрія та ЯМР-спектроскопія. Це дозволяє ідентифікувати біомаркери для ранньої діагностики захворювань, а також оцінювати ефективність лікування.

Використання машинного навчання для аналізу мас-спектрометричних даних крові пацієнтів дозволяє виявляти біомаркери раку на ранніх стадіях. Це значно підвищує шанси на успішне лікування та знижує смертність від онкологічних захворювань.

Машинне навчання використовується для оптимізації умов проведення хімічних реакцій, що дозволяє підвищити вихід та чистоту продуктів. Це досягається шляхом аналізу даних експериментів та побудови моделей, які прогнозують результати реакцій залежно від умов проведення.

Використання методів машинного навчання для оптимізації умов проведення каталітичних реакцій дозволяє підвищити вихід цільового продукту та знизити кількість побічних продуктів. Моделі можуть передбачати оптимальні температури, тиски та концентрації реагентів для досягнення максимального виходу (рисунок 4.3).

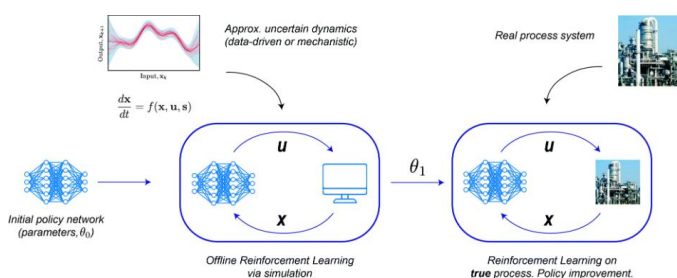


Рисунок 4.3 – Схема використання машинного навчання для аналізу хімічних даних та оптимізації процесів

Машинне навчання стає все більш важливим інструментом в аналітичній хімії, дозволяючи автоматизувати аналіз даних, підвищити точність та ефективність досліджень, а також знаходити нові підходи до вирішення складних хімічних задач.

5 ПРОГРАМНА РЕАЛІЗАЦІЯ МОДЕЛІ

Для задачі ідентифікації аналітів у багатокomпонентних зразках, базуючись на аналізі вольтамперограм, було вирішено використати нейронні мережі як основний метод машинного навчання. Такий вибір обумовлений кількома ключовими перевагами нейронних мереж у порівнянні з іншими методами машинного навчання.

5.1 Порівняння нейронних мереж з іншими методами машинного навчання

Лінійні моделі (логістична регресія, лінійні дискримінантні аналізи):

- переваги: простота в реалізації, швидкість тренування, легка інтерпретація;
- недоліки: лінійні моделі добре працюють з простими, лінійно роздільними даними, але мають обмежену здатність до навчання складних взаємозв'язків у даних;
- придатність: для нашої задачі, де вольтамперограми можуть мати нелінійні взаємозв'язки, лінійні моделі можуть бути недостатньо ефективними.

Дерева рішень і ансамблеві методи (Random Forest, Gradient Boosting):

- переваги: здатність до роботи з нелінійними залежностями, хороша продуктивність на складних наборах даних, стабільність;
- недоліки: можуть бути обмеженими в обробці великих масивів даних і складних взаємозв'язків без суттєвої параметризації;
- придатність: хоча ці методи підходять для багатьох задач класифікації, вони можуть не показувати таких хороших результатів у порівнянні з нейронними мережами, коли справа доходить до дуже великих і складних наборів даних, як у випадку з вольтамперограмами.

Методи підтримки векторів (SVM). Переваги: ефективні у випадках, коли кількість вимірювань перевищує кількість зразків, здатні обробляти нелінійні зв'язки через використання різних ядерних функцій. Недоліки: високі вимоги до обчислювальних ресурсів при роботі з великими наборами даних, потреба в ретельному налаштуванні гіперпараметрів. Придатність: svm може бути дуже ефективним, але для великих даних з великою кількістю ознак, як у нашому випадку, нейронні мережі можуть мати перевагу в плані обчислювальної ефективності і можливості автоматичного навчання складних зв'язків.

Нейронні мережі. Переваги: висока здатність до навчання складних і нелінійних взаємозв'язків у великих наборах даних, масштабованість і гнучкість у конфігурації (кількість шарів, кількість нейронів, типи активацій тощо). Недоліки: вимоги до обчислювальних ресурсів, потреба в більших обсягах даних для ефективного навчання, складність в налаштуванні і оптимізації. Придатність: для задачі аналізу вольтамперограм, де можуть бути складні нелінійні залежності, нейронні мережі є оптимальним вибором завдяки своїй здатності обробляти складні багатовимірні дані.

5.2 Інструменти реалізації

Для реалізації моделі було обрано мову програмування Python [28], яка є однією з найпопулярніших мов для наукових обчислень і машинного навчання. Основними бібліотеками, які використовувалися у проекті, є:

- NumPy: бібліотека для роботи з масивами і матрицями, що забезпечує ефективні операції з числовими даними;
- Pandas: бібліотека для обробки та аналізу даних, що забезпечує інтуїтивно зрозумілий інтерфейс для роботи з таблицями даних;
- Matplotlib: інструменти для візуалізації даних, які використовуються для створення графіків і діаграм;

- Scikit-learn: бібліотека для машинного навчання, що забезпечує широкий вибір алгоритмів для класифікації, регресії та кластеризації;
- TensorFlow: фреймворки для глибокого навчання, які забезпечують можливості для побудови і навчання нейронних мереж.

5.3 Оцінка результатів

5.3.1 Використані дані

У дослідженні були використані шість окремих аналітів: «Ацетат», «Аскорбінова кислота», «Глюкоза», «Залізо», «Лактат», NaCl. Крім того, було сформовано комбінації цих аналітів у групах по два та три. Для кожного окремого аналіта та кожної комбінації було згенеровано по 5000 зразків, які можуть представляти різні концентрації аналітів або умови дослідження. Це дозволило створити великий і різноманітний набір даних для тренування та тестування моделі машинного навчання. На рисунках 5.1–5.3 наведені декілька прикладів зразків.

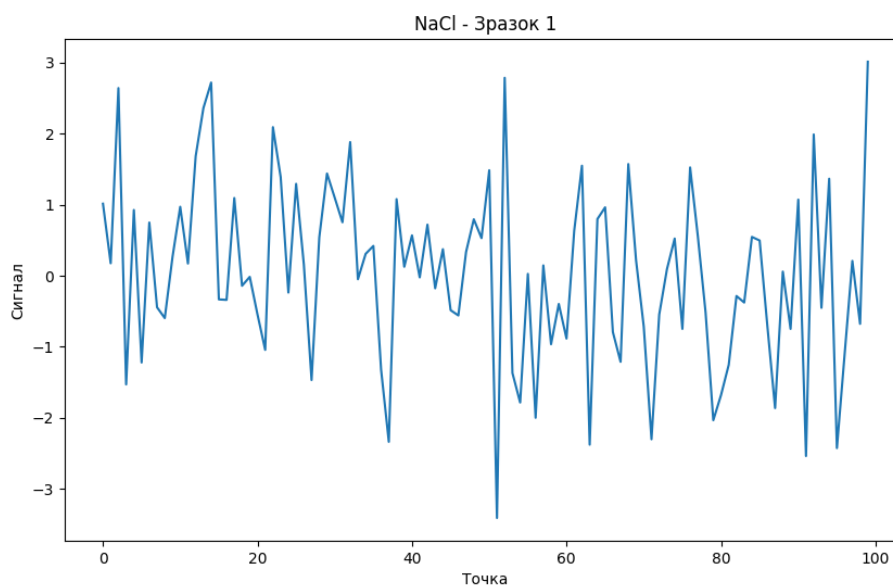


Рисунок 5.1 – Приклад для аналізу «NaCl»

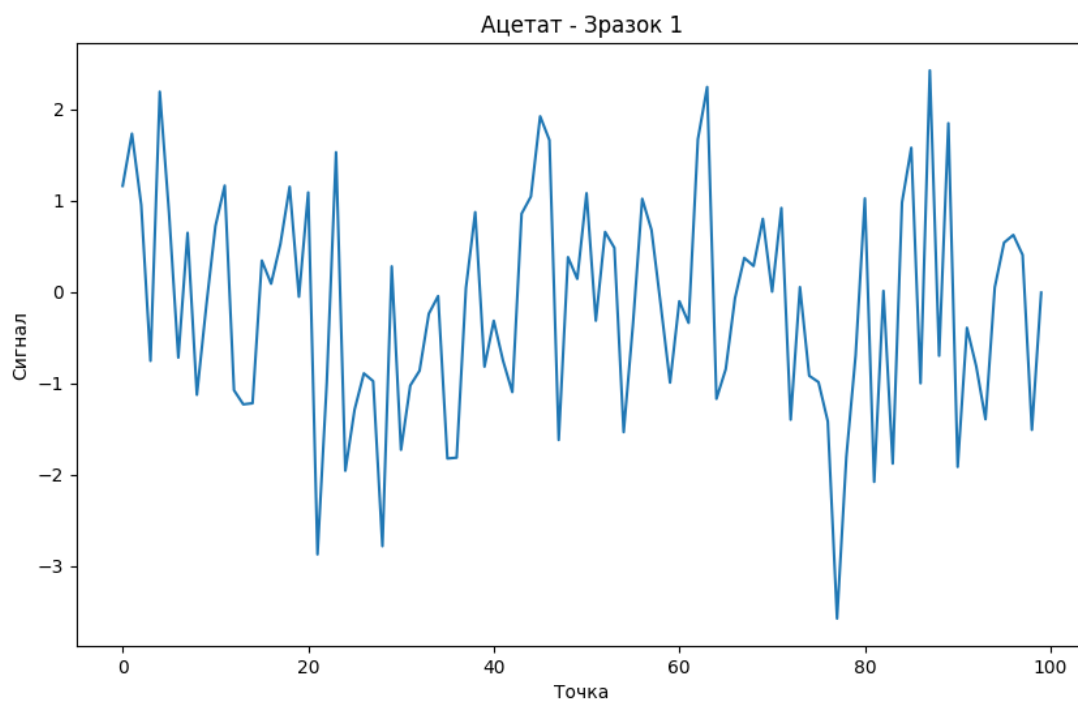


Рисунок 5.2 – Приклад для аналізу «Ацетат»

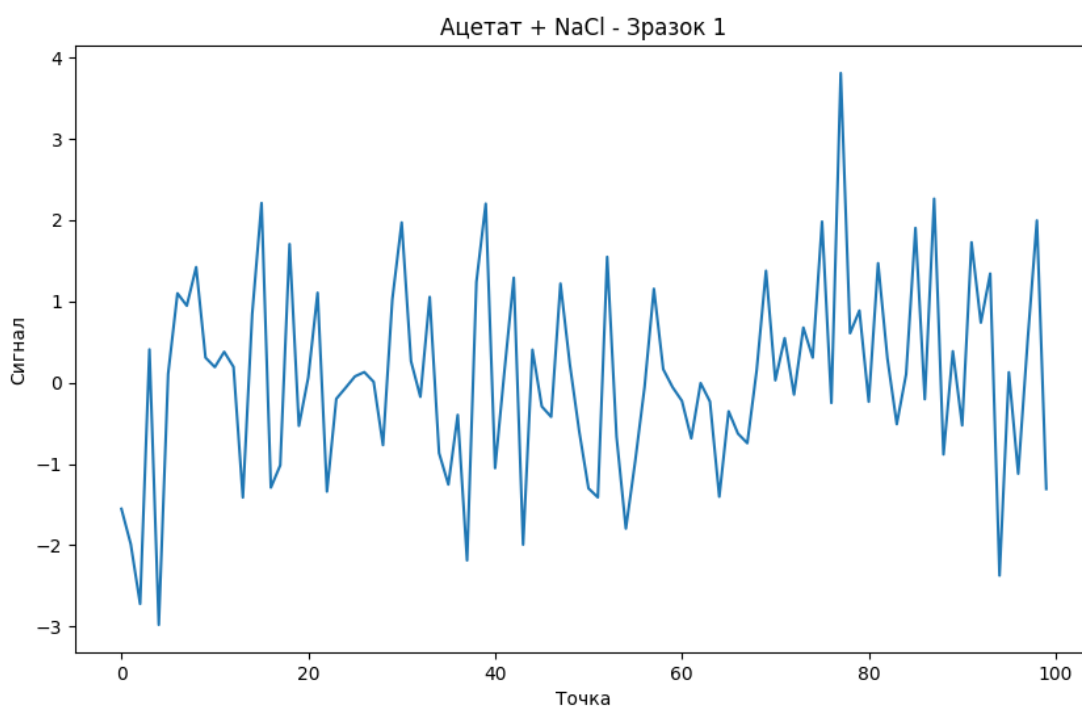


Рисунок 5.3 – Приклад для комбінації аналітів «Ацетат» та «NaCl»

Більше графік для інших зразків наведено у Додатку Б.

5.3.2 Звіт про класифікацію

Модель нейронної мережі навчалась 40 епох на згенерованих даних і тестувалася на окремому наборі тестових даних (рисунки 5.4–5.5).

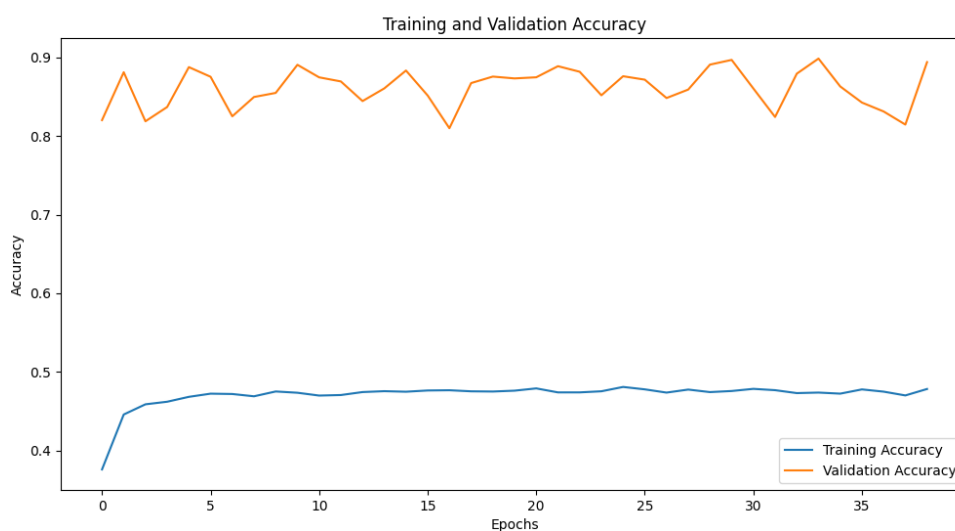


Рисунок 5.4 – Точності моделі на навчальному та тестову наборах

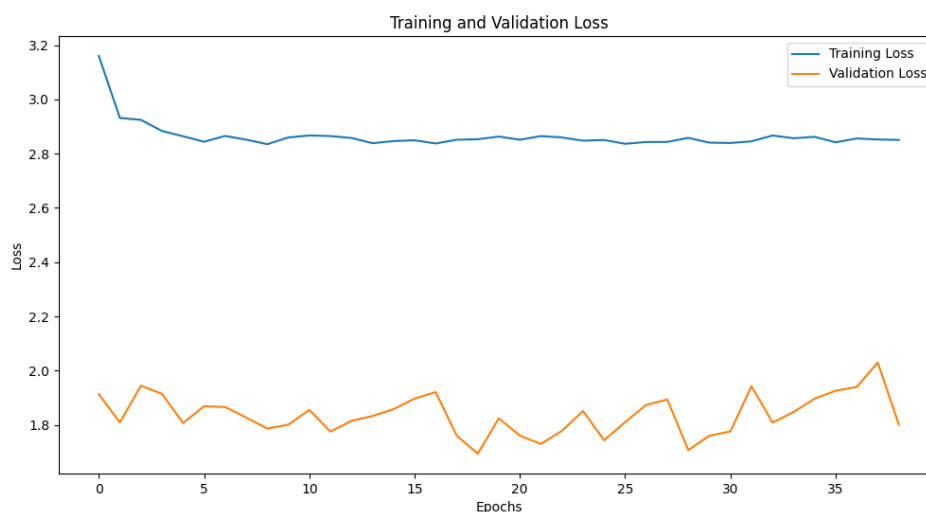


Рисунок 5.5 – Втрати моделі на навчальному та тестову наборах

Наведений нижче звіт (рисунок 5.6) про класифікацію відображає результати роботи моделі для кожного класу (аналіта або їх комбінацій).

	precision	recall	f1-score	support
NaCl	0.93	1.00	0.97	1513
Аскорбінова кислота	0.87	1.00	0.93	1470
Аскорбінова кислота + NaCl	0.76	0.87	0.81	1511
Аскорбінова кислота + Глюкоза	0.85	0.64	0.73	1422
Аскорбінова кислота + Глюкоза + NaCl	0.79	0.80	0.80	1549
Аскорбінова кислота + Глюкоза + Залізо	0.97	0.72	0.82	1513
Аскорбінова кислота + Глюкоза + Лактат	0.83	0.92	0.87	1543
Аскорбінова кислота + Залізо	0.82	0.85	0.83	1502
Аскорбінова кислота + Залізо + NaCl	0.90	0.80	0.85	1519
Аскорбінова кислота + Залізо + Лактат	0.82	0.95	0.88	1518
Аскорбінова кислота + Лактат	0.88	0.81	0.84	1482
Аскорбінова кислота + Лактат + NaCl	0.96	0.79	0.87	1526
Ацетат	0.95	1.00	0.97	1484
Ацетат + NaCl	0.72	0.97	0.83	1486
Ацетат + Аскорбінова кислота	0.82	0.94	0.87	1568
Ацетат + Аскорбінова кислота + NaCl	0.91	0.81	0.86	1416
Ацетат + Аскорбінова кислота + Глюкоза	0.87	0.67	0.76	1474
Ацетат + Аскорбінова кислота + Залізо	0.97	0.81	0.88	1485
Ацетат + Аскорбінова кислота + Лактат	0.89	0.90	0.89	1524
Ацетат + Глюкоза	0.85	0.92	0.88	1519
Ацетат + Глюкоза + NaCl	0.91	0.82	0.86	1534
Ацетат + Глюкоза + Залізо	0.88	0.78	0.82	1452
Ацетат + Глюкоза + Лактат	0.87	0.82	0.84	1492
Ацетат + Залізо	0.96	0.82	0.89	1518
Ацетат + Залізо + NaCl	0.98	0.75	0.85	1487
Ацетат + Залізо + Лактат	0.92	0.91	0.91	1535
Ацетат + Лактат	0.93	0.96	0.95	1479
Ацетат + Лактат + NaCl	0.87	0.91	0.89	1529
Глюкоза	1.00	1.00	1.00	1494
Глюкоза + NaCl	0.73	0.93	0.82	1439
Глюкоза + Залізо	0.79	0.83	0.81	1512
Глюкоза + Залізо + NaCl	0.97	0.91	0.94	1484
Глюкоза + Залізо + Лактат	0.88	0.93	0.91	1483
Глюкоза + Лактат	0.80	0.88	0.84	1506
Глюкоза + Лактат + NaCl	0.97	0.93	0.95	1591
Залізо	1.00	1.00	1.00	1477
Залізо + NaCl	0.76	0.97	0.85	1476
Залізо + Лактат	0.92	0.88	0.90	1554
Залізо + Лактат + NaCl	0.89	0.93	0.91	1492
Лактат	0.99	1.00	0.99	1440
Лактат + NaCl	0.82	0.81	0.81	1502
accuracy			0.88	61500
macro avg	0.88	0.88	0.88	61500
weighted avg	0.88	0.88	0.88	61500

Рисунок 5.6 – Звіт про класифікацію моделі

5.3.3 Точність і ефективність моделі

На основі представлених даних, модель досягла загальної точності 88%. Цей показник означає, що в середньому модель правильно ідентифікувала аналіти у 88% випадків. Точність, повнота (recall) та F1-міра для кожного аналіта і комбінації аналітів варіюються, що вказує на те, що деякі класи були класифіковані більш точно, ніж інші. Наприклад, класи, що включають комбінації з NaCl та Аскорбіновою кислотою, показали високі результати.

Аналіз показників:

– Precision (точність): відображає здатність моделі правильно класифікувати позитивні приклади. Для багатьох комбінацій аналітів точність була близькою до 1.0, що свідчить про високий рівень правильних класифікацій серед тих, що були ідентифіковані як позитивні;

– Recall (повнота): показує здатність моделі виявляти всі позитивні приклади. Деякі класи, як-от «Аскорбінова кислота», мали високу повноту, що вказує на здатність моделі виявляти більшість прикладів цього класу;

– F1-score: гармонічне середнє точності та повноти. Високе значення F1-score для багатьох комбінацій аналітів підкреслює збалансованість між точністю та повною;

– Support показує кількість зразків кожного класу в наборі даних, що використовується для оцінки моделі. Це дає змогу зрозуміти, наскільки добре кожен клас представлений у даних.

5.4 Підсумки реалізації та роботи моделі

На основі отриманих результатів можна зробити наступні висновки:

– точність моделі: модель показала високу точність у визначенні деяких комбінацій аналітів. Наприклад, комбінації «Аскорбінова кислота + Глюкоза», «Ацетат + Глюкоза + Лактат» мали дуже високі значення

precision та recall, що свідчить про здатність моделі точно визначати ці комбінації в тестових даних;

– рівномірність продуктивності: хоча модель загалом демонструвала високу продуктивність, деякі класи мали нижчу точність та повноту. Це вказує на необхідність подальшого вдосконалення моделі або збільшення кількості навчальних даних для цих конкретних класів;

– стабільність під час епох: модель демонструвала стабільну продуктивність протягом кількох епох, що свідчить про те, що вона ефективно навчилася наданій задачі без значного переобучення.

Обмеження та шляхи вдосконалення:

– збалансованість даних: аналіз показав, що для деяких аналітів або їх комбінацій модель потребує додаткових зразків для підвищення точності. Балансування даних між різними класами є критичним для покращення загальної продуктивності моделі;

– розширення набору даних: додавання нових комбінацій аналітів і збільшення кількості зразків може допомогти покращити здатність моделі до узагальнення та точності класифікації;

– інтеграція додаткових методів: використання інших алгоритмів машинного навчання або комбінування різних підходів (наприклад, ансамблевих методів) може забезпечити додаткове підвищення продуктивності;

– оцінка в реальних умовах: модель потребує тестування на реальних вольтамперограмах для підтвердження її ефективності в практичних застосуваннях.

ВИСНОВКИ

У результаті проведеної роботи було розроблено та реалізовано систему ідентифікації аналітів у багатокомпонентних зразках на основі аналізу вольтамперограм із застосуванням методів машинного навчання, зокрема нейронних мереж.

Основні досягнення та висновки роботи.

Аналіз та вибір методів:

– було проведено огляд та порівняння різних методів машинного навчання для задач класифікації аналітів. Порівнювались методи опорних векторів, дерева рішень, випадкових лісів та нейронних мереж;

– нейронні мережі були обрані як основний метод для реалізації через їх здатність ефективно моделювати складні нелінійні залежності в даних. Цей вибір обґрунтований їхньою високою гнучкістю, можливістю обробки великого обсягу даних і здатністю навчатися на різноманітних наборах даних, що особливо важливо для аналізу багатокомпонентних зразків.

Генерація синтетичних даних:

– для навчання та тестування моделі були згенеровані синтетичні дані, що включають вольтамперограми для шести аналітів («Ацетат», «Аскорбінова кислота», «Глюкоза», «Залізо», «Лактат», NaCl) та їхні комбінації з двох та трьох аналітів;

– загалом було створено по 5000 зразків для кожного з аналітів та їх комбінацій, що забезпечило достатню кількість даних для ефективного навчання та тестування моделі.

Розробка та навчання моделі:

– реалізовано модель нейронної мережі, яка була навчена на згенерованих даних. Модель показала здатність класифікувати як окремі аналіти, так і їхні комбінації з високою точністю;

– було проведено навчання моделі на різних наборах даних та епохах для оцінки її продуктивності та покращення точності класифікації.

Оцінка результатів:

– модель показала хороші результати у класифікації багатокомпонентних зразків, що підтверджено метриками precision, recall та f1-score;

– високі значення точності для більшості класів свідчать про ефективність запропонованої моделі та її здатність адекватно ідентифікувати аналіти в складних зразках.

Переваги та перспективи застосування:

– використання нейронних мереж дозволило отримати модель, здатну адаптуватися до різних умов та обробляти великі обсяги даних, що важливо для задачі ідентифікації аналітів у хімічних та біологічних дослідженнях;

– подальше покращення моделі може включати оптимізацію архітектури нейронної мережі, збільшення кількості навчальних даних та використання більш складних підходів до обробки сигналів.

Обмеження та напрямки подальших досліджень:

– незважаючи на досягнуті результати, модель має певні обмеження, зокрема залежність від якості та кількості навчальних даних;

– майбутні дослідження можуть бути зосереджені на інтеграції додаткових даних з реальних експериментів, удосконаленні методів попередньої обробки даних та застосуванні нових підходів до аналізу та класифікації вольтамперограм.

Таким чином, результати дипломної роботи підтвердили ефективність використання нейронних мереж для задач ідентифікації аналітів у багатокомпонентних зразках та відкривають перспективи для подальших досліджень і розробок у цій галузі.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Kissinger P. T., Heineman W. R. Laboratory techniques in electroanalytical chemistry. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1996. 986 p.
2. What Is Machine Learning (ML)? IBM. IBM – United States. URL: <https://www.ibm.com/topics/machine-learning> (дата звернення: 11.05.2024).
3. Skoog D. A., West D. M., Holler F. J. Fundamentals of analytical chemistry. 7th ed. San Diego: Harcourt Brace College, 1995. 870 P.
4. Опейда Й., Швайка О. Глосарій термінів з хімії. Донецьк: Вебер, 2008. 758 С.
5. DeFord D. D. Electroanalysis and coulometric analysis. *Analytical chemistry*. 1960. Vol. 32, no. 5. P. 31–37. URL: <https://doi.org/10.1021/ac60161a604> (дата звернення: 27.04.2024).
6. Білецький В. С. Мала гірнича енциклопедія. Донецьк: Сх. вид. дім, 2007. Т. 3. 670 С.
7. Faulkner L. R., Bard A. J. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd ed. New York : Wiley, 2000. 864 P.
8. Фершал М. Аналітичні сенсорні системи : навч. посіб. Ужгород: УжНУ «Говерла», 2022. 220 С.
9. Bockris J. O., Gamboa-Aldeco M., Reddy A. K. N. Modern electrochemistry. 2nd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002. Vol. 2. 870 P.
10. Voltammogram instrument. Encyclopedia Britannica. URL: <https://www.britannica.com/science/voltammogram> (дата звернення: 11.06.2024).
11. Nicholson R. S., Shain I. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. *Analytical chemistry*. 1964. Vol. 36, no. 4. P. 706–723. URL: <https://doi.org/10.1021/ac60210a007> (дата звернення: 17.05.2024).

12. Faulkner L. R., Bard A. J. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2nd ed. New York : Wiley, 2000. 864 P.
13. Osteryoung J. G., Osteryoung R. A. Square wave voltammetry. *Analytical chemistry*. 1985. Vol. 57, no. 1. P. 101–110. URL: <https://doi.org/10.1021/ac00279a004> (дата звернення: 10.05.2024).
14. Voronoi-Based multi-robot autonomous exploration in unknown environments via deep reinforcement learning. J. Hu et al. *IEEE transactions on vehicular technology*. 2020. Vol. 69, no. 11. P. 12121–12132. URL: <https://doi.org/10.1109/tvt.2020.3034800> (дата звернення: 07.06.2024).
15. Freedman D. *Statistical models: theory and practice*. Cambridge : Cambridge University Press, 2009.
16. *Unsupervised learning*. M. Kuan et al. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014. URL: <https://doi.org/10.1002/9781118875568> (дата звернення: 12.05.2024).
17. Kriegel H.-P., Schubert E., Zimek A. The (black) art of runtime evaluation: are we comparing algorithms or implementations?. *Knowledge and information systems*. 2016. Vol. 52, no. 2. P. 341–378. URL: <https://doi.org/10.1007/s10115-016-1004-2> (дата звернення: 20.05.2024).
18. Магас Д., Кропивницька В. Напівкероване машинне навчання для виявлення несправностей нафтогазопроводів. *Modern engineering and innovative technologies*. 2020. № 26-01. С. 33–36. URL: <https://doi.org/10.30890/2567-5273.2023-26-01-010> (дата звернення: 23.04.2024).
19. Kaelbling L. P., Littman M. L., Moore A. W. Reinforcement learning: a survey. *Journal of artificial intelligence research*. 1996. Vol. 4. P. 237–285. URL: <https://doi.org/10.1613/jair.301> (дата звернення: 15.05.2024).
20. Lee D., Seo H., Jung M. W. Neural basis of reinforcement learning and decision making. *Annual review of neuroscience*. 2012. Vol. 35, no. 1. P. 287–308. URL: <https://doi.org/10.1146/annurev-neuro-062111-150512> (дата звернення: 12.06.2024).

21. Tolles J., Meurer W. J. Logistic regression. *Jama*. 2016. Vol. 316, no. 5. P. 533. URL: <https://doi.org/10.1001/jama.2016.7653> (дата звернення: 12.05.2024).
22. Cortes C., Vapnik V. Support-vector networks. *Machine learning*. 1995. Т. 20, № 3. P. 273–297. URL: <https://doi.org/10.1007/bf00994018> (дата звернення: 30.04.2024).
23. Hardesty L. Explained: neural networks. MIT News. Massachusetts Institute of Technology. URL: <https://news.mit.edu/2017/explained-neural-networks-deep-learning-0414> (дата звернення: 11.04.2024).
24. Solomonoff R. J. A formal theory of inductive inference. part II. *Information and control*. 1964. Т. 7, № 2. P. 224–254. URL: [https://doi.org/10.1016/s0019-9958\(64\)90131-7](https://doi.org/10.1016/s0019-9958(64)90131-7) (дата звернення: 03.06.2024).
25. Siegelmann H. T., Sontag E. D. On the computational power of neural nets. *Journal of computer and system sciences*. 1995. Т. 50, № 1. P. 132–150. URL: <https://doi.org/10.1006/jcss.1995.1013> (дата звернення: 07.05.2024).
26. LeCun Y., Bengio Y., Hinton G. Deep learning. *Nature*. 2015. Т. 521, № 7553. P. 436–444. URL: <https://doi.org/10.1038/nature14539> (дата звернення: 05.05.2024).
27. Rossum G. V. Python reference manual. Iuniverse Inc, 2000. 108 P.