

ОБРАБОТКА ИНФОРМАЦИИ

УДК 519.23

DOI: 10.17212/2307-6879-2019-1-71-84

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА LS–SVM ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ТИОМОЧЕВИНЫ В ВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ*

Ш.А. БОБОЕВ

630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, соискатель кафедры теоретической и прикладной информатики. E-mail: shboboev@mail.ru

В работе рассматривается способ определения констант устойчивости комплексов серебра. Процесс образования тиокарбогидразидных комплексов серебра(I) в водно-спиртовых растворах, содержащих 25, 50 и 75 объемн. % метилового и этилового спирта, при 298 К исследуется методом потенциометрического титрования. Приведено подробное описание данного процесса и определение констант устойчивости комплексов серебра с использованием метода наименьших квадратов (МНК). Целью данной работы явилось исследование процесса комплексообразования Ag(I) с тиокарбогидразидом (ТКЗ) в водно-спиртовых растворах, содержащих 25, 50 и 75 объемн. % метанола и этанола при 321, 325 и 335 К. В работе рассмотрено сравнение полученных методами МНК и LS–SVM результатов исследования комплексообразования серебра в водных и водно-органических растворах. Проведены соответствующие вычислительные эксперименты. В качестве ядерной функции для метода LS–SVM было использовано полиномиальное ядро. Вычислительный эксперимент проводился на основе выборок, полученных в результате метода титрования. Приведены результаты критерия детерминации, полученные методами МНК и LS–SVM, в виде таблиц, а также зависимость ΔE от $-\lg[L]$ для тиокарбогидразидных комплексов серебра(I) в водно-метанольных растворах, содержащих 1-25, 2-50 и 3-75 объемн. % спирта при 298 К. Делаются выводы об использовании метода LS–SVM для определения констант устойчивости образования комплексов переходных металлов с производными тиомочевины в водных и водно-органических растворах.

Ключевые слова: регрессия, метод LS–SVM, ядерная функция, параметр регуляризации, комплексообразование переходных металлов, водно-органические растворы, производные тиомочевины, титрование

* Статья получена 06 декабря 2018 г.

ВВЕДЕНИЕ

Практическая значимость водно-органических растворителей определяется важностью варьирования их физико-химических свойств с целью создания сред для благоприятного протекания различных реакций, в том числе и реакций комплексообразования.

Одним из наиболее распространенных методов оценки термодинамических функций процесса образования комплексных частиц считается метод температурного коэффициента. С использованием этого метода были рассчитаны термодинамические функции процесса комплексобразования.

Как известно, на устойчивость комплексных соединений влияет не только природа раствора, но и другие факторы, связанные с природой органического лиганда. Координационные соединения ионов различных металлов с серосодержащими лигандами имеют большое практическое значение. К этому числу лигандов относят и производные тиомочевина. Тиомочевина и ее производные широко используются в аналитической химии и в настоящее время составляют основу многих лекарственных и биологически активных веществ. Известно, что тиомочевина и некоторые ее производные [1, 2] окисляются до соответствующих дисульфидов по уравнению $2R = SR - S - S - R$. Эта система широко используется для изучения процесса комплексообразования тиомочевины с переходными металлами. Введение в молекулу тиомочевины этильных радикалов может оказать влияние на ее восстановительную способность, количественной характеристикой которой является значение электродного потенциала системы.

Целью работы явилось исследование процесса комплексообразования $Ag(I)$ с тиокарбогидразидом (ТКЗ) в водно-спиртовых растворах, содержащих 25, 50 и 75 объемн. % метанола и этанола при 321, 325 и 335 К.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Равновесную концентрацию иона серебра определяем по уравнению

$$\lg[Ag^+] = \lg C_{Ag^+} - \frac{\Delta E}{1.985 \cdot 10^{-4} T},$$

где $[Ag^+]$ – равновесная концентрация ионов серебра в каждой точке титрования; $\Delta E = E_1 - E_2$, E_1 – начальный потенциал системы, E_2 – потенциал системы в каждой точке титрования; C_{Ag^+} – концентрация серебра в каждой точке титрования с учетом разбавления.

Равновесную концентрацию тиокарбогидразида определяем по уравнению

$$L = C_L - n(C_{\text{Ag}^+} - [\text{Ag}]) ,$$

где C_L – концентрация тиокарбогидразида в каждой точке титрования; n – число молекул тиокарбогидразида, присоединенных серебром (I); C_{Ag^+} – концентрация серебра (I) в каждой точке титрования; $[\text{Ag}^+]$ – равновесная концентрация ионов серебра в каждой точке титрования.

Исследование проводились в водно-спиртовых растворах при температуре 298 К и ионной силе 0,1 моль/л, создаваемой NaNO_3 . Начальная концентрация AgNO_3 была равна $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Начальная концентрация тиокарбогидразида составляла $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Для потенциометрического титрования использовалась ячейка с переносом. Индикаторным электродом служила пластинка из серебра, электрод сравнения – хлорсеребряный. Потенциал системы при потенциометрическом титровании измерялся с помощью pHMeterpH-150МП. Равновесное значение потенциала на индикаторном электроде устанавливалось в течение 10...15 минут.

В табл. 1 в качестве примера приводятся данные по определению равновесной концентрации иона серебра(I), равновесной концентрации тиокарбогидразида и функции Ладена в растворе, содержащем 25 объемн. % метанола при температуре 298 К по данным потенциометрического титрования.

Таблица 1

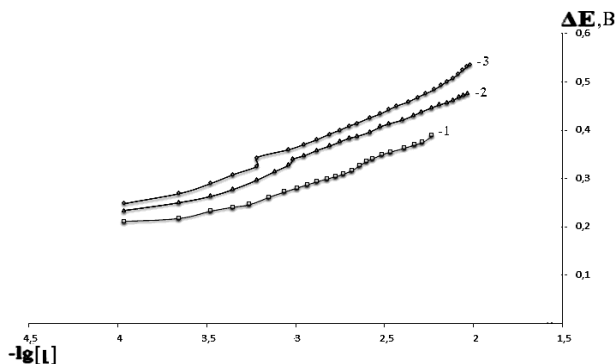
Данные по определению равновесной концентрации иона серебра(I), тиокарбогидразида и функции Ледена (F) в растворе, содержащем 25 объемн. % метанола при температуре 298 К по данным потенциометрического титрования с $\text{TKЗ} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Ag}^+} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

$\Delta E_{\text{прак}}, \text{В}$	$\Delta E_{\text{теор}}, \text{В}$	$\text{TKЗ} \cdot 10^{-3}$ моль/л	$[\text{Ag}] \cdot 10^{-12}$ моль/л	$[\text{L}] \cdot 10^{-3}$ моль/л	$\lg F_0$
0,212	0,193	4	25380,75	0,108636	7,559
0,219	0,217	5,2	19178,5	0,221293	7,372
0,234	0,232	6,3	10573,87	0,332216	7,454
0,242	0,243	7,4	7715,83	0,441468	7,468
0,248	0,253	8,4	6181,93	0,549075	7,469
0,263	0,265	10	3343,75	0,707473	7,626
0,274	0,275	11,6	2180,39	0,862368	7,726

Окончание табл. 1

$\Delta E_{\text{прак}}, \text{В}$	$\Delta E_{\text{теор}}, \text{В}$	$\text{TK3} \cdot 10^{-3}$ моль/л	$[\text{Ag}] \cdot 10^{-12}$ моль/л	$[\text{L}] \cdot 10^{-3}$ моль/л	$\lg F0$
0,282	0,283	1,3,1	1561,19	1,013873	7,801
0,289	0,29	14,6	1175,99	1,162097	7,864
0,295	0,297	16	935,55	1,307146	7,913
0,301	0,305	17,9	718,99	1,495777	7,968
0,305	0,312	19,7	597,41	1,679168	7,999
0,311	0,318	21,5	473,83	1,857536	8,055
0,319	0,324	23,7	347,92	2,073738	8,142
0,329	0,33	25,8	231,84	2,282782	8,276
0,337	0,336	27,8	163,83	2,485017	8,39
0,342	0,341	29,8	131,67	2,68077	8,452
0,351	0,349	33,5	90,58	3,054038	8,558
0,356	0,356	37	71,47	3,404819	8,614
0,364	0,368	43,4	49,76	4,046591	8,696
0,371	0,377	49,1	36,42	4,619355	8,774
0,376	0,384	54,3	28,12	5,133674	8,841
0,39	0,393	61,1	15,15	5,813744	9,055
0,397	0,4	67	10,94	6,40354	9,155
0,405	0,407	7,37	7,33	7,078049	9,285
0,41	0,411	7,81	5,62	7,516092	9,374
0,414	0,416	8,32	4,5	8,027402	9,442
0,417	0,421	8,87	3,65	8,572549	9,504
0,422	0,424	9,31	2,79	9,018182	9,6
0,424	0,428	9,71	2,4	9,41831	9,646

Для определения количества частиц, образующихся при действии серебра в водно-спиртовых растворах, был использован метод Яцимирского [1]. На рисунке представлена зависимость ΔE от $-\lg[\text{L}]$ для тиокарбогидразидных комплексов серебра(I) в водно-метанольных растворах при содержании спирта, равном 25 (1), 50 (2) и 75 (3) объемн. % при температуре 321, 325 и 335 К. Угол наклона зависимостей ΔE от $-\lg[\text{L}]$ при избытке тиокарбогидразида в растворе при вышеуказанных соотношениях (рисунок) равняется $0,180 \text{ В} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ (1), $0,182 \text{ В} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ (2) и $0,183 \text{ В} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ (3), что свидетельствует о присоединении трех молекул тиокарбогидразида к иону серебра(I).



Зависимость ΔE от $-\lg[L]$ для тиокарбонгидразидных комплексов серебра (I) в водно-метанольных растворах, содержащих 1-25, 2-50 и 3-75 объемн. % спирта при температуре 298 К

Проведенные исследования показали, что комплексообразование серебра(I) с тиокарбонгидразидом в водно-этанольных растворах, содержащих 1-25, 2-50 и 3-75 объемн. % спирта при температуре 298 К, близко по характеру комплексообразования, которое протекает в водно-метанольных растворах. Проведенные исследования показали, что состав смешанного раствора не влияет на количество комплексных частиц, образующихся в системе Ag(I)-ТКЗ-Р, где Р – смешанный раствор [2–4].

2. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Для определения общих констант устойчивости комплексов серебра(I) с тиокарбонгидразидом, по данным потенциометрического титрования, использовали нелинейный метод наименьших квадратов, основные положения которого изложены в работе [5], и метод LS-SVM.

Переходим к определению констант устойчивости образования комплексов серебра методом LS-SVM. Для этой цели воспользуемся алгоритмами, приведенными в работах [6–21].

Во время проведения экспериментов в качестве ядерной функции метода LS-SVM использовалось полиномиальное ядро. Значение параметра регуляризации было установлено фиксированным, и оно равно 1000. В качестве данных использовались выборки объемом 30, 31, 32, 33, 34 точки.

Далее, в табл. 2–4, приведены полученные значения критерия детерминации R^2 по методам МНК и LS-SVM.

Т а б л и ц а 2

Значение R^2 при температуре 335 К

Тип модели	Критерий	Вариант разбиения	Количество точек в тестовой части в %									
			5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
МНК		без разбиения	0,562	0,562	0,562	0,562	0,562	0,562	0,562	0,562	0,562	0,562
Обычный LS-SVM	LOO	без разбиения	0,828	0,828	0,828	0,828	0,828	0,828	0,828	0,828	0,828	0,828
	K-FOLD	без разбиения	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
Робастный LS-SVM	LTS	без разбиения, псевдонаблюдения, обычная функция потерь	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991
	RLOO-P		0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	RLOO		0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991
	REG		0,999	0,999	0,999	0,991	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,994
	LTS	без разбиения, взвешивание, обычная функция потерь	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987
	RLOO-P		0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	RLOO		0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992
	REG		0,999	0,999	0,999	0,994	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,993
	LTS	без разбиения, псевдонаблюдения, адаптивная функция потерь	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991
	RLOO-P		0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	RLOO		0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998
	REG		0,999	0,999	0,999	0,987	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,994
	LTS	без разбиения, взвешивание, адаптивная функция потерь	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988
	RLOO-P		0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	RLOO		0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992
	REG		0,987	0,993	0,993	0,998	0,989	0,993	0,995	0,995	0,998	0,999
Разреженный LS-SVM	регулярности	D-опт. план	0,999	0,999	0,999	0,995	0,999	0,998	0,989	0,994	0,981	0,982
		замена	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,989	0,999	0,999	0,999
		исключение	0,999	0,999	0,999	0,995	0,999	0,998	0,989	0,994	0,981	0,982
		включение	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
		Add/Del	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,982
		Del/Add	0,999	0,999	0,999	0,995	0,999	0,998	0,989	0,994	0,981	0,982
	стабильности	вирт. опорные векторы	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,993	0,996	0,998	0,995
		D-опт. план	0,998	0,992	0,975	0,967	0,951	0,973	0,928	0,911	0,774	0,498
		замена	0,999	0,999	0,983	0,987	0,983	0,980	0,989	0,989	0,701	0,277
		исключение	0,998	0,992	0,975	0,967	0,951	0,973	0,928	0,911	0,774	0,498
		включение	0,999	0,992	0,975	0,967	0,999	0,999	0,928	0,911	0,774	0,498
		Add/Del	0,999	0,992	0,975	0,967	0,999	0,973	0,928	0,911	0,774	0,498
		Del/Add	0,998	0,992	0,975	0,967	0,951	0,973	0,928	0,911	0,774	0,498
	согласованности	вирт. опорные векторы	0,998	0,992	0,975	0,967	0,957	0,983	0,928	0,911	0,813	0,498
		D-опт. план	0,999	0,999	0,985	0,921	0,549	0,383	0,984	0,919	0,859	0,992
		замена	0,680	0,991	0,986	0,999	0,914	0,998	0,967	0,234	0,168	0,675
		исключение	0,999	0,988	0,999	0,565	0,999	0,383	0,984	0,919	0,859	0,992
		включение	0,999	0,999	0,985	0,921	0,549	0,383	0,984	0,991	0,985	0,992
		Add/Del	0,999	0,999	0,985	0,921	0,549	0,383	0,984	0,919	0,859	0,992
		Del/Add	0,999	0,988	0,999	0,565	0,741	0,994	0,984	0,919	0,859	0,992

Таблица 3

Значение R^2 при температуре 325 К

Тип модели	Критерий	Вариант разбиения	Количество точек в тестовой части в %										
			5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	
МНК			без разбиения	0,935	0,935	0,935	0,935	0,935	0,935	0,935	0,935	0,935	0,935
Обычный LS-SVM	LOO	без разбиения	0,828	0,828	0,828	0,828	0,828	0,828	0,828	0,828	0,828	0,828	0,828
	K-FOLD	без разбиения	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
Робастный LS-SVM	LTS	без разбиения,	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991
	RLOO-P	псевдонаблюдения,	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	RLOO	обычная функция потерь	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991
	REG		0,999	0,999	0,999	0,991	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,994
	LTS	без разбиения,	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987
	RLOO-P	взвешивание,	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	RLOO	обычная функция потерь	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992
	REG		0,999	0,999	0,999	0,994	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,993
	LTS	без разбиения,	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991	0,991
	RLOO-P	псевдонаблюдения,	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	RLOO	адаптивная функция потерь	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998
	REG		0,999	0,999	0,999	0,987	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,994
	LTS	без разбиения,	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988
	RLOO-P	взвешивание,	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	RLOO	адаптивная функция потерь	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992
	REG		0,987	0,993	0,993	0,998	0,989	0,993	0,995	0,995	0,998	0,999	
Разреженный LS-SVM	регулярности	D-опт. план	0,999	0,999	0,999	0,995	0,999	0,998	0,989	0,994	0,981	0,982	
		замена	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,989	0,999	0,999	0,999	
		исключение	0,999	0,999	0,999	0,995	0,999	0,998	0,989	0,994	0,981	0,982	
		включение	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	
		Add/Del	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,982	
		Del/Add	0,999	0,999	0,999	0,995	0,999	0,998	0,989	0,994	0,981	0,982	
		вирт. опорные векторы	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,993	0,996	0,998	0,995	
	стабильности	D-опт. план	0,998	0,992	0,975	0,967	0,951	0,973	0,928	0,911	0,774	0,498	
		замена	0,999	0,999	0,983	0,987	0,983	0,980	0,989	0,989	0,701	0,277	
		исключение	0,998	0,992	0,975	0,967	0,951	0,973	0,928	0,911	0,774	0,498	
		включение	0,999	0,992	0,975	0,967	0,999	0,999	0,928	0,911	0,774	0,498	
		Add/Del	0,999	0,992	0,975	0,967	0,999	0,973	0,928	0,911	0,774	0,498	
		Del/Add	0,998	0,992	0,975	0,967	0,951	0,973	0,928	0,911	0,774	0,498	
		вирт. опорные векторы	0,998	0,992	0,975	0,967	0,957	0,983	0,928	0,911	0,813	0,498	
	согласованности	D-опт. план	0,999	0,999	0,985	0,921	0,549	0,383	0,984	0,919	0,859	0,992	
		замена	0,680	0,991	0,986	0,999	0,914	0,998	0,967	0,234	0,168	0,675	
		исключение	0,999	0,988	0,999	0,565	0,999	0,383	0,984	0,919	0,859	0,992	
		включение	0,999	0,999	0,985	0,921	0,549	0,383	0,984	0,991	0,985	0,992	
		Add/Del	0,999	0,999	0,985	0,921	0,549	0,383	0,984	0,919	0,859	0,992	
		Del/Add	0,999	0,988	0,999	0,565	0,741	0,994	0,984	0,919	0,859	0,992	
		вирт. опорные векторы	0,999	0,999	0,985	0,903	0,513	0,523	0,989	0,982	0,963	0,902	

Т а б л и ц а 4

Значение R^2 при температуре 321 К

Тип модели	Критерий	Вариант разбиения	Количество точек в тестовой части в %									
			5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
МНК		без разбиения	0,661	0,661	0,661	0,661	0,661	0,661	0,661	0,661	0,661	0,661
Обычный LS-SVM	LOO	без разбиения	0,315	0,315	0,315	0,315	0,315	0,315	0,315	0,315	0,315	0,315
	K-FOLD	без разбиения	0,943	0,943	0,943	0,924	0,941	0,941	0,941	0,941	0,943	0,924
Робастный LS-SVM	LTS	без разбиения,	0,849	0,849	0,849	0,849	0,849	0,849	0,849	0,849	0,849	0,849
	RLOO-P	псевдонаб-	0,943	0,943	0,943	0,943	0,943	0,943	0,943	0,943	0,943	0,943
	RLOO	людения,	0,849	0,849	0,849	0,849	0,849	0,849	0,849	0,849	0,849	0,849
	REG	обычная функ-	0,939	0,756	0,933	0,756	0,928	0,756	0,933	0,879	0,943	0,881
	LTS	без разбиения,	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765
	RLOO-P	взвешивание,	0,926	0,926	0,926	0,926	0,926	0,926	0,926	0,926	0,926	0,926
	RLOO	обычная функ-	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765	0,765
	REG	ция потерь	0,796	0,865	0,796	0,865	0,862	0,865	0,796	0,742	0,887	0,763
	LTS	без разбиения,	0,386	0,386	0,386	0,386	0,386	0,386	0,386	0,386	0,386	0,386
	RLOO-P	псевдонаб-	0,942	0,942	0,942	0,942	0,942	0,942	0,942	0,942	0,942	0,942
	RLOO	людения,	0,941	0,941	0,941	0,941	0,941	0,941	0,941	0,941	0,941	0,941
	REG	адаптивная										
	REG	функция потерь	0,934	0,890	0,934	0,890	0,920	0,890	0,934	0,881	0,940	0,882
	LTS	без разбиения,	0,699	0,699	0,699	0,699	0,699	0,699	0,699	0,699	0,699	0,699
	RLOO-P	взвешивание,	0,928	0,928	0,928	0,928	0,928	0,928	0,928	0,928	0,928	0,928
	RLOO	адаптивная	0,790	0,790	0,790	0,790	0,790	0,790	0,790	0,790	0,790	0,790
REG	функция потерь	0,502	0,911	0,643	0,911	0,818	0,911	0,643	0,640	0,848	0,694	
Разреженный LS-SVM	регулярности	D-опт. план	0,937	0,877	0,934	0,881	0,926	0,884	0,931	0,882	0,922	0,731
		замена	0,943	0,930	0,941	0,937	0,925	0,925	0,879	0,930	0,939	0,885
		исключение	0,943	0,877	0,934	0,881	0,926	0,884	0,931	0,882	0,922	0,731
		включение	0,943	0,935	0,935	0,931	0,925	0,925	0,885	0,925	0,844	0,883
		Add/Del	0,943	0,926	0,926	0,925	0,926	0,934	0,936	0,882	0,922	0,731
		Del/Add	0,943	0,877	0,934	0,881	0,926	0,884	0,931	0,882	0,922	0,731
		вирт. опорные векторы	0,889	0,876	0,934	0,881	0,927	0,884	0,932	0,879	0,925	0,736
	стабильности	D-опт. план	0,943	0,853	0,916	0,902	0,248	0,929	0,326	0,811	0,757	0,685
		замена	0,934	0,935	0,933	0,931	0,920	0,935	0,932	0,891	0,757	0,685
		исключение	0,934	0,853	0,916	0,902	0,248	0,929	0,326	0,811	0,757	0,685
		включение	0,942	0,853	0,938	0,938	0,248	0,929	0,838	0,830	0,757	0,685
		Add/Del	0,934	0,853	0,936	0,938	0,937	0,936	0,838	0,830	0,757	0,685
		Del/Add	0,934	0,853	0,916	0,902	0,248	0,929	0,326	0,811	0,757	0,685
		вирт. опорные векторы	0,942	0,853	0,917	0,902	0,058	0,800	0,826	0,811	0,747	0,763
	согласованности	D-опт. план	0,902	0,874	0,898	0,870	0,566	0,960	0,211	0,194	0,327	0,458
		замена	0,231	0,887	0,892	0,942	0,856	0,529	0,273	0,354	0,241	0,182
		исключение	0,231	0,893	0,898	0,852	0,915	0,273	0,280	0,887	0,895	0,193
		включение	0,902	0,874	0,898	0,870	0,566	0,960	0,211	0,194	0,327	0,458
		Add/Del	0,902	0,874	0,898	0,870	0,566	0,960	0,211	0,194	0,327	0,458
		Del/Add	0,231	0,893	0,898	0,852	0,915	0,823	0,873	0,194	0,327	0,458
		вирт. опорные векторы	0,905	0,696	0,941	0,387	0,741	0,383	0,449	0,825	0,877	0,567

При анализе полученных результатов можно увидеть, что в большинство случаев результаты метода LS-SVM превосходят результаты МНК. Это позволяет говорить о том, что для определения общих констант устойчивости комплексов переходных металлов целесообразно использовать метод LS-SVM.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе для определения общих констант устойчивости комплексов переходных металлов использовался метод LS-SVM. Результаты проведенных вычислительных экспериментов были сравнены с результатами МНК, показаны преимущества использования метода LS-SVM. По полученным результатам можно рекомендовать использовать метод LS-SVM для решения задач, связанных с комплексообразованием переходных металлов с производными тиомочевины в водных и водно-органических растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Новаковский М.С.* Лабораторные работы по химии комплексных соединений. – 2-е изд., перераб. и доп. – Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1972. – 232 с.
2. *Мудинов Х.Г., Сафармамадов С.М.* Комплексообразование серебра с 1,2,4-триазолом в водно-спиртовых растворах // Вестник Таджикского национального университета. – 2015. – № 1/6 (91). – С. 98–102.
3. *Сангов М.М., Сафармамадов С.М.* Комплексообразование Ag (I) с тиокарбогидразидом в интервале 288–328K // Вестник Таджикского национального университета. – 2015. – № 1/6 (91). – С. 74–79.
4. *Сангов М.М., Сафармамадов С.М.* Комплексообразование Ag (I) с тиокарбогидразидом в водно-спиртовых растворах // Вестник Таджикского национального университета. – 2016. – № 1/3 (200). – С. 179–183.
5. *Капустин Е.И.* Решение некоторых классов математических задач в программе Excel [Электронный ресурс]. – URL: <http://old.exponenta.ru/educat/systemat/kapustin/014.asp> (дата обращения: 06.06.2019).
6. *Vapnik V.* Statistical learning theory. – New York: John Wiley, 1998. – 736 p.
7. Least squares support vector machines / J.A.K. Suykens, T. Van Gestel, J. De Brabanter, B. De Moor, J. Vandewalle. – Singapore: World Scientific, 2002. – 290 p.

8. *Cherkassky V., Ma Y.* Practical selection of SVM parameters and noise estimation for SVM regression // *Neural Networks*. – 2004. – N 17. – P. 113–126.
9. *Попов А.А., Саутин А.С.* Определение параметров алгоритма опорных векторов при решении задачи построения регрессии // *Сборник научных трудов НГТУ*. – 2008. – № 2 (52). – С. 35–40.
10. *Popov A.A., Sautin A.S.* Selection of support vector machines parameters for regression using nested grids // *The Third International Forum on Strategic Technology*. – Novosibirsk, 2008. – P. 329–331.
11. *Попов А.А., Бобоев Ш.А.* Построение регрессионных зависимостей с использованием квадратичной функции потерь в методе опорных векторов // *Сборник научных трудов НГТУ*. – 2015. – № 3 (81). – С. 69–78. – DOI: 10.17212/2307-6879-2015-3-69-78.
12. *Попов А.А., Бобоев Ш.А.* Получение тестовой выборки в методе LS–SVM с использованием оптимального планирования эксперимента // *Научный вестник НГТУ*. – 2016. – № 4. – С. 80–99. – DOI: 10.17212/1814-1196-2016-4-80-99.
13. *Большаков А.А., Каримов Р.Н.* Методы обработки многомерных данных и временных рядов. – М.: Горячая линия-Телеком, 2007. – 522 с.
14. *Попов А.А., Саутин С.А.* Построение регрессионных зависимостей с использованием алгоритма опорных векторов с адаптивными функциями потерь // *Научный вестник НГТУ*. – 2011. – № 1 (42). – С. 17–26.
15. *Попов А.А., Саутин С.А.* Использование робастных функций потерь в алгоритме опорных векторов при решении задачи построения регрессии // *Научный вестник НГТУ*. – 2009. – № 4 (37). – С. 45–56.
16. *Popov A.A., Boboev Sh.A.* The construction of the robust regression models with the LS–SVM method using a nonquadratic loss function // *11th International Forum on Strategic Technology: proceedings of IFOST-2016*. – Novosibirsk, 2016. – P. 394–396.
17. *Попов А.А., Бобоев Ш.А.* Построение робастных регрессионных моделей по методу LS–SVM с использованием функций потерь Хьюбера и взвешивания наблюдений // *Обработка информации и математическое моделирование: материалы Российской научно-технической конференции*. – Новосибирск, 2016. – С. 118–124.
18. *Попов А.А., Бобоев Ш.А.* Получение разреженных решений методом LS–SVM через построение обучающей выборки // *Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук*. – 2017. – № 1–5. – С. 183–191.
19. *Суходолов А.П., Попов А.А., Бобоев Ш.А.* Настройка параметров ядерных функций в методе LS–SVM с использованием внешних критериев качества моделей // *Доклады АН ВШ РФ*. – 2017. – № 3 (36). – С. 88–104. – DOI: 10.17212/1727-2769-2017-3-88-104.

20. Попов А.А., Бобоев Ш.А. Получение разреженных решений методом LS-SVM через построение выборки с помощью методов оптимального планирования и внешних критериев качества моделей // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2018. – Т. 22, № 1 (132). – С. 100–117. – DOI: 10.21285/1814-3520-2018-100-117.

21. Попов А.А., Бобоев Ш.А. Получение разреженных решений с использованием D-оптимального разбиения исходной выборки на обучающую и тестовую части и критерия регулярности // Вестник кибернетики. – 2018. – № 3 (31). – С. 162–168.

Бобоев Шараф Асрорович, соискатель кафедры теоретической и прикладной информатики Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – статистические методы анализа данных. Имеет 15 публикаций. E-mail: shboboev@mail.ru

DOI: 10.17212/2307-6879-2019-1-71-84

Using the LS-SVM method to study the process of complexation of transition metals with thiourea derivatives in aqueous and aqueous-organic solutions*

Sh.A. Boboev

*Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, post-graduate student of the theoretical and applied information department.
E-mail: shboboev@mail.ru*

In paper considers a method for determining the stability constants of silver complexes. The process of formation of thiocarbohydrazide complexes of silver(I) in aqueous-alcohol solutions containing 25, 50 and 75 percent of methyl and ethyl alcohol at 298K is investigated by potentiometric titration. A detailed description of this process and determination of stability constants of silver complexes using the least squares method (LSM) are given. The purpose of this work was to study the process of complexation of Ag (I) with a thiocarbohydrazide (TKZ) in aqueous-alcohol solutions containing 25, 50 and 75 vol. % methanol and ethanol at 321, 325 and 335K. In paper considers the comparison of the results obtained by the LSM and LS-SVM methods for studying the complexation of silver in aqueous and aqueous-organic solutions. The corresponding computational experiments were carried out. The polynomial kernel was used as the kernel function for the LS-SVM method. The computational experiment was carried out on the basis of samples obtained as a result of the titration method. The results of

* Received 06 December 2018.

the determination criterion obtained by the LMS and LS-SVM methods in the form tables form are presented, and the dependence of ΔE on $-\lg [L]$ for thiocarbohydrazide silver (I) complexes in aqueous -methanol solutions containing 1-25, 2-50 and 3 -75 vol. % alcohol at 298 K in the picture form. Conclusions are drawn on the use of the LS-SVM method for determining the stability constants for the formation of transition metal complexes with thiourea derivatives in aqueous and aqueous-organic solutions.

Keywords: regression, LS-SVM method, kernel function, regularization parameter, complexation of transition metals, aqueous-organic solutions, thiourea derivatives, titration

REFERENCES

1. Novakovskii M.S. *Laboratornye raboty po khimii kompleksnykh soedinenii* [Laboratory works on chemistry of complex compounds]. 2nd ed. Khar'kov, Khar'kov University Publ., 1972. 232 p.
2. Mudinov Kh.G., Safarmamadov S.M. Kompleksoobrazovanie serebra s 1,2,4-triazolom v vodno-spirovnykh rastvorakh [Complexation of silver with 1,2,4-triazole in aqueous-alcoholic solutions]. *Vestnik Tadjikskogo natsional'nogo universiteta – Bulletin of the Tajik national university*, 2015, no. 1/6 (91), pp. 98–102.
3. Sangov M.M., Safarmamadov S.M. Kompleksoobrazovanie Ag (I) s tiokarbogidrazidom v intervale 288–328K [Complexation of Ag (I) with a thiocarbohydrazide in the range of 288–328K]. *Vestnik Tadjikskogo natsional'nogo universiteta – Bulletin of the Tajik national university*, 2015, no. 1/6 (91), pp. 74–79.
4. Sangov M.M., Safarmamadov S.M. Kompleksoobrazovanie Ag (I) s tiokarbogidrazidom v vodno-spirovnykh rastvorakh [Complexation of Ag (I) with thiocarbohydrazide in aqueous-alcoholic solutions]. *Vestnik Tadjikskogo natsional'nogo universiteta – Bulletin of the Tajik national university*, 2016, no. 1/3 (200), pp. 179–183.
5. Kapustin E.I. *Reshenie nekotorykh klassov matematicheskikh zadach v programme Excel* [The solution of some classes of mathematical problems in Excel]. Available at: <http://old.exponenta.ru/educat/systemat/kapustin/014.asp> (accessed 06.06.2019).
6. Vapnik V. *Statistical learning theory*. New York, John Wiley, 1998. 736 p.
7. Suykens J.A.K., Gestel T. Van, Brabanter J. De, Moor B. De, Vandewalle J. *Least squares support vector machines*. Singapore, World Scientific, 2002. 290 p.
8. Cherkassky V., Ma Y. Practical selection of SVM parameters and noise estimation for SVM regression. *Neural Networks*, 2004, no. 17, pp. 113–126.
9. Popov A.A., Sautin A.S. Opredelenie parametrov algoritma opornykh vektorov pri reshenii zadachi postroeniya regressii [Parameters estimation in support vector regression]. *Sbornik nauchnykh trudov Novosibirskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta – Transaction of scientific papers of the Novosibirsk state technical university*, 2008, no. 2 (52), pp. 35–40.

10. Popov A.A., Sautin A.S. Selection of support vector machines parameters for regression using nested grids. *The Third International Forum on Strategic Technology*, Novosibirsk, 2008, pp. 329–331.
11. Popov A.A., Boboev Sh.A. Postroenie regressionnykh zavisimostei s ispol'zovaniem kvadrachnoi funktsii poter' v metode opornykh vektorov [The construction of a regression relationships using least square in support vector machines]. *Sbornik nauchnykh trudov Novosibirskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta – Transaction of scientific papers of the Novosibirsk state technical university*, 2015, no. 3 (81), pp. 69–78. DOI: 10.17212/2307-6879-2015-3-69-78.
12. Popov A.A., Boboev Sh.A. Poluchenie testovoi vyborki v metode LS-SVM s is-pol'zovaniem optimal'nogo planirovaniya eksperimenta [Obtaining a test sample by the LS-SVM method using optimal experiment planning]. *Nauchnyi vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta – Science bulletin of the Novosibirsk state technical university*, 2016, no. 4, pp. 80–99. DOI: 10.17212/1814-1196- 2016-4-80-99.
13. Bol'shakov A.A., Karimov R.N. *Metody obrabotki mnogomernykh dannykh i vremennykh ryadov* [Methods for processing multidimensional data and time series]. Moscow, Goryachaya liniya-Telekom Publ., 2007. 522 p.
14. Popov A.A., Sautin S.A. Postroenie regressionnykh zavisimostei s ispol'zovaniem algoritma opornykh vektorov s adaptivnymi funktsiyami poter' [Adaptive loss functions in support vector regression]. *Nauchnyi vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta – Science bulletin of the Novosibirsk state technical university*, 2011, no. 1 (42), pp. 17–26.
15. Popov A.A., Sautin S.A. Ispol'zovanie robustnykh funktsii poter' v algoritme opornykh vektorov pri reshenii zadachi postroeniya regressii [The use of robust loss functions in the support vector machine algorithm for solving the regression problem]. *Nauchnyi vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta – Science bulletin of the Novosibirsk state technical university*, 2009, no. 4 (37), pp. 45–56.
16. Popov A.A., Boboev Sh.A. The construction of the robust regression models with the LS-SVM method using a nonquadratic loss function. *11th International Forum on Strategic Technology: Proceedings of IFOST-2016*, Novosibirsk, 2016, pp. 394–396.
17. Popov A.A., Boboev Sh.A. [The construction of the robust regression models with the LS-SVM method using the Huber's loss function and weighting of observations]. *Obrabotka informatsii i matematicheskoe modelirovanie: materialy Rossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Information processing and mathematical modeling: materials of the Russian Scientific and Technical Conference], Novosibirsk, 2016, pp. 118–124. (In Russian).
18. Popov A.A., Boboev Sh.A. Poluchenie razrezhennykh reshenii metodom LS-SVM cherez postroenie obuchayushchei vyborki [The obtaining sparse solu-

tions by the LS–SVM method through the design of the training sample]. *Vestnik Tadzhiikskogo natsional'nogo universiteta. Seriya estestvennykh nauk – Bulletin of the Tajik national university. Series of natural sciences*, 2017, no. 1–5, pp. 183–191.

19. Sukhodolov A.P., Popov A.A., Boboev Sh.A. Nastroyka parametrov yadernykh funktsii v metode LS–SVM s ispol'zovaniem vneshnikh kriteriev kachestva modelei [Kernel function parameter setting in the LS–SVM method using external criteria of model quality]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii – Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2017, no. 3 (36), pp. 88–104. DOI: 10.17212/1727-2769-2017-3-88-104.

20. Popov A.A., Boboev Sh.A. Poluchenie razrezhennykh reshenii metodom LS–SVM cherez postroyenie vyborki s pomoshch'yu metodov optimal'nogo planirovaniya i vneshnikh kriteriev kachestva modelei [Obtaining sparse solutions by LS SVM method through sample construction by optimal experiment design method and model quality criteria]. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta – Bulletin of Irkutsk State Technical University*, 2018, vol. 22, no. 1 (132), pp. 100–117. DOI: 10.21285/1814-3520-2018-100-117.

21. Popov A.A., Boboev Sh.A. Poluchenie razrezhennykh reshenii s ispol'zovaniem D-optimal'nogo razbieniya iskhodnoi vyborki na obuchayushchuyu i testovuyu chasti i kriteriya regul'yarnosti [Obtaining of sparse solutions with D-optimal partitioning of original sample into training and test parts and regularity criterion]. *Vestnik kibernetiki – Cybernetics Bulletin*, 2018, no. 3 (31), pp. 162–168.

Для цитирования:

Бобоев Ш.А. Использование метода LS–SVM для изучения процесса комплексообразования переходных металлов с производными тиомочевины в водных и водно-органических растворах // Сборник научных трудов НГТУ. – 2019. – № 1 (94). – С. 71–84. – DOI: 10.17212/2307-6879-2019-1-71-84.

For citation:

Boboev Sh.A. Issledovanie parametrov algoritmov raspoznavaniya lits [Using the LS–SVM method to study the process of complexation of transition metals with thiourea derivatives in aqueous and aqueous-organic solutions]. *Sbornik nauchnykh trudov Novosibirskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta – Transaction of scientific papers of the Novosibirsk state technical university*, 2019, no. 1 (94), pp. 71–84. DOI: 10.17212/2307-6879-2019-1-71-84.