ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОХРАНА ТРУДА

УДК 543.08

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСЛА КОМПОНЕНТОВ В РАСТВОРЕ

д-р хим. наук М.А. ЗИЛЬБЕРГЛЕЙТ
(Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск);
канд. техн. наук, доц. М.О. ШЕВЧУК; канд. техн. наук, доц. В.Л. ФЛЕЙШЕР
(Белорусский государственный технологический университет, Минск);
канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ
(Полоцкий государственный университет)

Рассматриваются особенности проведения анализа спектров органических соединений методом Каца и Уоллеса и его последующих модификаций. Показаны возможности возникновения ошибок при использовании данного подхода. Предложена модификация метода Каца и Уоллеса, для чего матрицу оптических плотностей **D** *необходимо перевести в матрицу вида* $\mathbf{DD}^T$ *и либо получить набор собственных чисел для каждого параллельного определения, либо получить набор матриц путем преобразования матрицы* $\mathbf{DD}^T$ *в верхнетреугольную. В первом случае определяют число собственных чисел, отличных от нуля. Во втором варианте определяют число диагональных элементов, отличных от нуля. Приведены и другие рекомендации, которые позволяют повысить точность определения, например, контроль количества компонентов в растворе путем разложения спектра поглощения на составляющие. Приведен пример выполнения анализа для раствора метилового красного.*

Ключевые слова: *спектр органических соединений, метод Каца и Уоллеса, контроль количества компонентов, модифицированная методика, собственные числа, диагональные элементы.*

Введение. Возможность использования свойства аддитивности для определения числа компонентов в смеси давно известна в физике и химии. В частности, такие методы используются и при определении числа компонентов при помощи спектрофотометрии [1]. При условии выполнения закона Ламберта – Бугера – Бера светопоглощение раствора равно сумме оптических плотностей отдельных компонентов. Для различных длин волн можно записать матричное выражение

$$\mathbf{D} = \mathbf{EC},$$

где **E** – матрица коэффициентов экстинкций; **C** – матрица концентраций; **D** – матрица оптических плотностей, элементы D_{ij} которой для i-го раствора и j-й длины волны вычисляются по общеизвестной формуле Ламберта – Бугера – Бера.

$$D_i = c_1\varepsilon_1 + c_2\varepsilon_2 + \ldots + c_n\varepsilon_n.$$

$$\begin{matrix} D_{11} & D_{12} & \ldots & D_{1n} \\ D_{21} & D_{22} & \ldots & D_{2n} \\ \ldots & \ldots & D_{ij} & \ldots \\ D_{m1} & D_{m2} & \ldots & D_{mn} \end{matrix}$$

Идея определения числа компонентов с использованием матрицы оптических плотностей состоит из двух частей – в первой определяют ранг матрицы, который равен числу линейно независимых строк, во второй уточняют, какая из строк матрицы статистически незначимо отличается от нуля. На наш взгляд, именно это вторая часть определения до сих пор определяется крайне некорректно и вызывает ряд вопросов.

Как следует из [1], первая работа, где определялся ранг матрицы, принадлежит Кацу и Уоллесу, которые приводили матрицу оптических плотностей к ступенчатому виду и сравнивали ее с одновременно преобразованной матрицей статистических погрешностей эксперимента. К основному недостатку такого подхода относится использование равноточечной матрицы ошибок. Хрестоматийным является утверждение, что точность определения оптической плотности зависит от ее величины, а также тот факт, что наибольшая точность получается в интервале D = 0,3…0,8. При выходе из этих пределов, особенно в

области меньше 0,2, ошибка определения увеличивается в 1,5...3 раза. Ошибка определения также зависит от кривизны кривой D – λ, иногда и от дины волны.

По Кацу и Уоллесу, перевод матрицы к ступенчатому виду проводится путем перестановки столбцов и строк. Рассмотрим на примере, к чему может привести данный прием. Ниже, с левой стороны, приведены три одинаковые матрицы размером 3×3, которые отличаются друг от друга только тем, что в них переставлены строки и столбцы. Известно, что такая перестановка не влияет на ранг. С правой стороны приведено преобразование этих матрицы к ступенчатому виду. Достаточно сравнить элементы преобразованных матриц, как становится очевидным, что некоторые элементы (i,j) этих преобразованных матриц отличаются друг от друга на порядок, в то время как матрица ошибок всегда для всех трех матриц одна и та же. Следовательно, вероятность получить три одинаковых результата при сравнении матрицы оптических плотностей и матрицы ошибок крайне мала.

0,5	0,6	0,1	0,5	0,6	0,2
0,6	0,9	0,15	0	0,18	−0,09
0,7	1,0	0,050	0	0	−0,15
0,7	1,0	0,05	0,7	1,0	0,05
0,6	0,9	0,15	0	0,428	0,107
0,5	0,6	0,2	0	0	0,4499
1,0	0,7	0,05	1,0	0,7	0,05
0,9	0,6	0,15	0	−0,03	0,105
0,6	0,5	0,2	0	0	0,45

Вызывает интерес результат изучения реакции гафния (4) с хлораниловой кислотой в 3М хлорной кислоте в области 260...350 нм, приведенный в [2]. Было измерено светопоглощение двенадцати растворов при двадцати одной длине волны. При ошибке 0,045...0,050 ранг матрицы (число компонентов) составлял два, при ошибке 0,015...0,045 эта величина уже была равна трем, а при ошибке 0,005...0,015 и менее 0,005 – соответственно четырем и пяти.

Примеры иллюстрируют тот факт, что основной проблемой определения числа компонентов в растворе этим методом является учет ошибки определения оптической плотности.

Существующие модификации метода оценки ранга матрицы оптических плотностей по-прежнему продолжают нести в себе описанные выше недостатки. Так, например Мак-Муллен [1] с соавторами предложил не пользоваться матрицами погрешности, считая, что все ошибки равноточечны. Для каждой строки преобразованной матрицы вычисляется ее среднее суммы квадратичных значений оптических плотностей, из которых затем извлекают квадратный корень. Полученное значение сравнивают со среднеквадратичной погрешностью при помощи статистического критерия, например, Стьюдента. При этом данный способ расчета ничем не обоснован.

В качестве примера использования этого метода рассмотрим определение числа компонентов [1] в спектрах раствора амида салициловой кислоты, полученного при различных pH. Приводим три столбца после нашего расчета по Мак-Муллену, расположив предварительно строки матрицы произвольным образом.

1 вариант	2 вариант	3 вариант
0,83292	0,396378	0,83292
0,365522	0,224016	1,901874
0,002835	0,019837	0,045971
0,001628	0,013385	0,004023

Очевидно, что для ошибки 0,004 и в зависимости от того, как мы расположили строки и столбцы матрицы, число компонентов в растворе колеблется от 2 до 4.

Известно, что ранг матрицы $\mathbf{DD}^{\mathrm{T}}$ равен рангу матрицы **D**, поэтому для формального определения ранга матрицы можно воспользоваться определением ненулевых собственных значений такой матрицы. Однако все методы, основанные на таком подходе, также не имеют четкого обоснования. Во-первых, как и ранее, предлагается использовать равноточечную матрицу ошибок. Во-вторых, метод статистического обоснования не до конца ясен. Так, например, Кенкар [1] предложил следующий критерий останова.

Необходимо вычислить $\mathbf{M} = (\mathbf{DD}^{T})/g$ (g – количество растворов или количество длин волн в зависимости от структуры матрицы **D**), а затем величину S_k по формуле

$$S_k = ((tr\mathbf{M} - \sum\lambda_i) / (m - k))^{0,5},$$

где $tr\mathbf{M}$ – след матрицы **M**; λ_i – собственное число; m – число длин волн; k – количество собственных чисел, равное числу строк или столбцов квадратной матрицы **M**.

Далее процедура предполагает последовательно увеличивать число собственных чисел k в данной формуле и определять величину S_k, сравнивая ее с ошибкой определения оптической плотности. Статистического объяснения в пользу такого приема не приводится. Отсутствует также и рекомендация в случае получения собственного числа в комплексной форме.

Таким образом, недостатки данных методов определения числа компонентов в растворе – использование постоянной ошибки для всех длин волн и отсутствие четкого обоснования приемов расчета.

В связи с этим предлагаем *собственный метод расчета числа компонентов в растворе.*

В настоящее время не существует никаких проблем с возможностью получения спектра, снятого 3…5 раз. Поэтому ошибка определения будет разная для каждого раствора и для каждой длины волны. Полученные матрицы оптических плотностей **D** необходимо перевести в матрицу вида $\mathbf{DD}^{T}$. Сложности такого перевода отсутствуют. Во-первых, в электронных таблицах Excel существует простая опция преобразования матрицы **D** в $\mathbf{D}^{T}$ – вкладка **Вставить-Транспонировать**, а также опция перемножения двух матриц – **МУМНОЖ**. Во-вторых, можно воспользоваться онлайн сервисами, например, http://matrix.reshish.ru/rank.php и http://www.mathforyou.net/. Эти серверы имеют все необходимые вкладки для решения такой задачи. Затем можно воспользоваться двумя хорошо известными преобразованиями. Либо получить набор собственных чисел для каждого параллельного определения, либо получить набор матриц путем преобразования матрицы $\mathbf{DD}^{T}$ в верхнетреугольную. Набор таких опций имеется на сервере http://www.mathforyou.net/. Эту же процедуру можно осуществить и в пакете Mathcard. Тестирование полученных результатов показывает, что собственные значения совершенно не связаны со способом формирования исходной матрицы. Диагональные элементы треугольной матрицы, напротив, зависят от порядка формирования строк (столбцов) матрицы.

Рассмотрим *первый вариант расчета.* В этом случае у нас имеется набор собственных чисел λ_{pl}, где p – номер собственного числа, а l – номер одного из параллельных определений. Далее решается стандартная статистическая задача – насколько собственное число для заданного уровня значимости отлично от нуля. Количество собственных чисел, отличных от нуля, и будет определять ранг матрицы **D**, а следовательно и число компонентов в растворе. При получении комплексного числа необходимо предварительно определить его модуль, а затем ответить на вопрос о значимом отклонении от нуля.

По *второму варианту* после получения нескольких треугольных матриц в них рассматриваются одинаковые диагональные элементы и точно так же решается стандартная статистическая задача, чтобы определить, насколько диагональные элементы для заданного уровня значимости отличны от нуля. Число диагональных элементов, отличных от нуля, будет определять ранг матрицы **D** и, следовательно, число компонентов в растворе.

Еще *более строгим решением* является определение среднеквадратичной ошибки определения оптической плотности и розыгрыш данной величины методом имитационного моделирования для каждого значения оптической плотности. Для этого необходимо вычислить

$$X = s(R_1 + R_2 + \ldots + R_{12} - 6) + m,$$

где X – нормально распределенная случайная величина; R_i – равномерно распределенная случайная величина; s – среднеквадратичное отклонение оптической плотности; m – среднее значение оптической плотности.

В электронных таблицах Excel имеется соответствующая функция получения случайного числа R_i – СЛЧИС(), а само значение можно получить из следующего выражения:

A3=A1+A2*((СЛЧИС()+СЛЧИС()+СЛЧИС()+СЛЧИС()+СЛЧИС()+СЛЧИС()+
+СЛЧИС()+СЛЧИС()+СЛЧИС()+СЛЧИС()+СЛЧИС()+СЛЧИС())-6)).

Здесь в ячейке A1 – среднее значение; A2 – среднее квадратичное отклонение; A3 – результат.

При применении методов расчета, основанных на определении ранга матрицы оптических плотностей, следует учитывать, что по мере роста числа компонентов в растворе будет накапливаться ошибка как линейная функция этих чисел. Кроме того, необходимо быть уверенным, что закон Ламберта – Бугера – Бера

соблюдается во всем интервале длин волн и для всех растворов. Однако в практике редко встречается полное выполнение этого закона. Практически всегда существует ошибка между построенной калибровочной кривой и экспериментальными данными. Эта величина, по нашим данным, всегда сопоставима с ошибкой спектрофотометрического определения и даже превосходит ее. Поэтому в суммарную ошибку необходимо включать все накопленные ошибки и вычислять по следующей формуле:

$$S = (S^2_{\text{ЛББ}} + S^2_{\text{спектр}})^{0,5}.$$

Такое большое значение придается ошибке эксперимента по причине того, что результаты исследования при применении методики Каца – Уолесса сильно зависят от последней стадии поиска ранга матрицы оптических плотностей. Данный факт, безусловно, является недостатком такого подхода. Поэтому при использовании методики с определением числа линейно независимых строк матрицы следует придерживаться следующих правил:

1) необходимо начинать с матриц как можно меньшего размера, постепенно увеличивая число строк (столбцов). Так как ошибка зависит от определения D, то при прочих равных условиях лучше иметь матрицу, у которой число длин волн меньше, чем количество растворов;

2) следует отказаться от методик, описанных в [1], как по способу расчета, так и по использованию постоянного значения ошибки эксперимента для всего интервала оптических плотностей. Предложенная в данной статье методика определения ранга матрицы лишена всех недостатков, присущих методу Каца – Уолеса и его последующим модификациям (описанные выше недочеты). Прежде всего, это связано с тем, что любое преобразование заканчивается проверкой статистической гипотезы о равенстве нулю элементов той или иной матрицы, полученной с учетом истинного разброса экспериментальных данных;

3) если по каким-либо причинам нельзя получить матрицу ошибок, необходимо использовать растворы бихромата калия в 0,05 н. KOH в области 215…400 нм, растворы сульфата кобальта-аммония в слабом растворе серной кислоты или сульфата меди в разбавленном растворе серной кислоты в области 550…750 нм;

4) для подтверждения результатов необходимо использовать и другие методы определения числа компонентов в растворе. Очевидно, что в данном случае подходит метод разделения полос поглощения с помощью функции гауссиана $y = y_0 + A\exp(-(x - x_0)^2/w^2)$ и лоренциана $y = y_0 + 2A/\pi(w/(4(x - x_c)^2 + w^2)$. Возможно также использование второй производной для обработки спектров. При этом следует иметь статистически значимое подтверждение улучшения качества разделения при изменении числа компонентов;

5) необходимо выбирать длины волн, которые не характеризуются крутыми участками для зависимости «D – λ». При необходимости разбавления раствора ошибку определения следует учитывать как сумму ошибок разбавления и определения оптической плотности.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования использовали метиловый красный (ч. д. а., ТУ 6-09-5169-84). Растворение метилового красного проводили в водно-спиртовом растворе по ГОСТ 4919.1-77. Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов (с Изменением № 1). Спектрофотометрирование осуществляли на спектрофотометре Solar PB 2201 при 330…650 нм в кювете толщиной 1 см, в качестве раствора сравнения использовали раствор дистиллированной воды. Разделение спектров осуществляли при помощи программы Origin 8 с предварительным сглаживанием полученных данных по методу Савицкого – Голея.

Обсуждение результатов. В таблице представлены значения диагональных элементов квадратной матрицы, приведенной к треугольному виду, а также значение 3σ для них.

Треугольная матрица, полученная из матрицы DD^T

Номер параллельного определения	Диагональные элементы треугольной матрицы						
1	2,826	0,0923	0,0078	0,0138	0,0014	0,0021	–0,0013
2	2,901	0,0908	0,066	0,0091	–0,0009	–0,0007	0,0009
3	2,978	0,0909	0,0074	0,0123	–0,0001	0,0068	–0,0052
Среднее	2,902	0,091	0,027	0,012	0,000	0,003	–0,002
3σ	0,228	0,003	0,101	0,007	0,004	0,011	0,009

Очевидно, что первое, второе и четвертое значения статистически значимо отличаются от нуля. Таким образом, по формальным признакам в растворе находится три компонента. Данный результат совпал с графическим методом, изложенным в [2].

Одновременно проводился анализ разложения спектра на составляющие в виде гауссиан (рис. 1, 2). Для этого использовали спектры метилового красного при pH = 6,5 и 4,0. Для проверки наличия в растворе трех компонентов производили разложение спектра на 1, 2 и 3 гауссианы. В результате были получены неожиданные результаты. Ни один из спектров на три составляющие не делился. То есть формальное деление возможно, однако тогда третий пик частично находился бы в области отрицательных значений оптической плотности, а этого не может быть. Сумма квадратов отклонений опытных данных от расчетных для одного пика составила 0,004 для раствора с pH = 6,5. Для этого же раствора при разложении кривой на два пика эта же величина составила 0,0002. Результаты разложения представлены на рисунке 1.

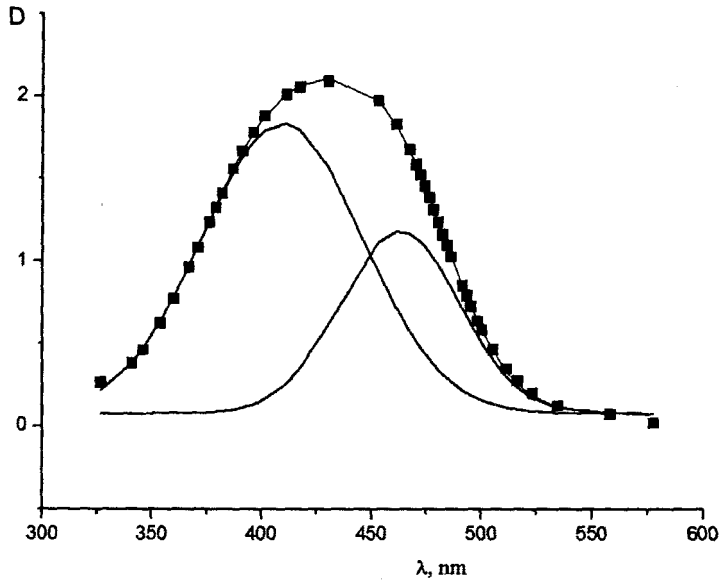

Рисунок 1 – Спектр метилового красного при pH = 6,5

Очевидно, что кривая разлагается на два пика с максимума 409 и 463 нм. Максимум на общей кривой составил 435 нм.

Аналогичная процедура была проделана с кривой, полученной при pH = 4,0 (рис. 2). Так же как и для первой кривой, было выделено два пика с максимума поглощения 516 и 554 нм. Максимум на общей кривой составил 548 нм.

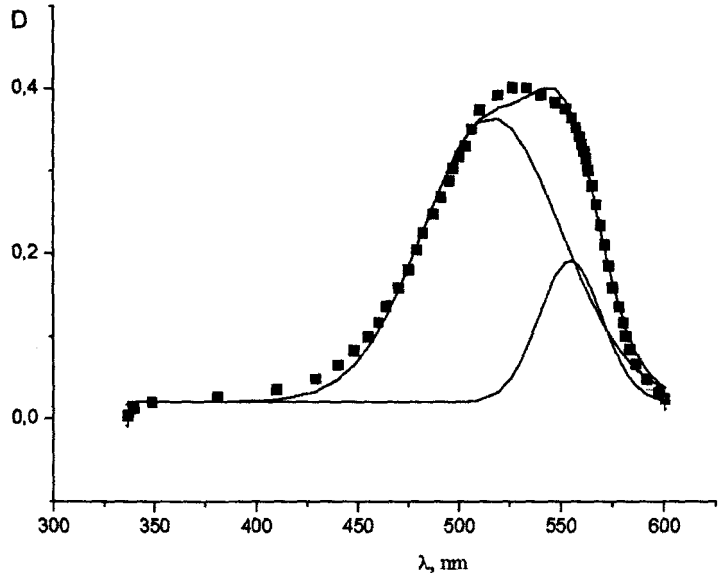

Рисунок 2 – Спектр метилового красного при pH = 4,0

Для раствора с pH = 4,0 сумма квадратов отклонений опытных данных от расчетных для одного пика составила 0,003. Для этого же раствора при разложении кривой на два пика эта же величина составила 0,0002. Следовательно, во всех случаях раствор можно считать состоящим из двух компонентов.

Таким образом, метиловый красный в водном растворе в спектрофотометрическом отношении представляет собой сумму двух компонентов. Удивление вызывает факт, что эти компоненты перемещаются по оси абсцисс при изменении pH. Согласно классической теории кислотно-основных индикаторов мы должны бы наблюдать изменение соотношения между этими двумя формами компонентов [3]. Скорее всего, это явление связано с образованием димеров. Так, в литературе [4] описано образование димеров метиленового голубого и фиолетового кристаллического, у которых максимумы димерных и мономерных форм отличались на 56 и 43 нанометров соответственно. Что касается метода определения числа компонентов при помощи определения числа рангов, то не следует забывать, что в исходном положении ранг матрицы произведения двух матриц – матрицы концентраций и матрицы мольных экстинкций – не должен превышать ранга матрицы сомножителей. Следовательно, ранг матрицы оптических плотностей следует толковать следующим образом: число компонентов в растворе равно или меньше ранга матрицы оптических плотностей.

Можно согласиться с авторами [5], которые при изучении спектрофотометрических характеристик метилового оранжевого нашли множество противоречий в сведениях о химико-аналитических характеристиках последнего. Очевидно, что и метиловый красный, несмотря на столетний срок его использования, можно отнести к таким же объектам.

Таким образом, показаны возможные проблемы при определении числа компонентов в растворе методом Каца – Уолесса и его последующими модификациями. Рассмотрены пути, позволяющие уменьшить вероятность получения ошибочных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бернштейн, И.Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии / И.Я. Бернштейн, Ю.Л. Каминский. – Л.: Химия, 1986. – 200 с.
2. Хартли, Ф. Равновесия в растворах / Ф. Хартли, К. Бегрес, Р. Олкок. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
3. Крешков, А.П. Основы аналитической химии / А.П. Крешков. Т. 2. – Л.: Химия, 1971. – 456 с.
4. Коган, И.М. Химия красителей / И.М. Коган. – М.: Химия, 1956. – 696 с.
5. Иванов, В.М. Оптические, цветометрические и кислотно-основные характеристики метилового оранжевого / В.М. Иванов, М.Г. Цепков, В.Н. Фигуровская // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. – 2010. – Т. 51, № 6. – С. 445–449.

Поступила 23.11.2015

MODIFIED METHOD FOR DETERMINING THE NUMBER OF COMPONENTS IN SOLUTION

M. ZILBERGLEIT, O. SHEVCHUK, V. FLEISHER, S.YAKUBOVSKIY

In the article are features of carrying out the analysis of ranges of organic compounds by Katz and Wallace's method and his subsequent modifications considered. Possibility of mistakes when using this approach is shown. Modification of a method of Katz and Wallace is offered. For this purpose the matrix of optical density of ***D*** *needs to be transferred to a matrix of a type of* $\mathbf{DD}^T$ *and or to receive a set of own numbers for each parallel definition, or to receive a set of matrixes by transformation of a matrix of* $\mathbf{DD}^T$ *to the upper triangular matrix. In the first case define number of own numbers other than zero. In the second option define number of diagonal elements other than zero. Other recommendations which allow to increase definition accuracy also are provided in work. For example, control of quantity of components in solution by decomposition of a range of absorption on components. The example of implementation of the analysis for solution of the methyl red is given.*

Keywords: *range of organic compounds, method of Katz and Wallace, control the number of components, modified method, proper numbers, diagonal elements.*