

P12-2003-139

Г. Д. Бончев*, Г. А. Божиков, П. И. Иванов,
О. Д. Маслов, М. В. Миланов*, С. Н. Дмитриев

**ПРОГРАММА MATRIX ДЛЯ ОБРАБОТКИ
РЕЗУЛЬТАТОВ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННОГО
АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ**

*ИЯИЯЭ–БАН, София, Болгария

Введение

Электромиграция является комплексным методом, применяемым в исследованиях водной химии элементов, при химических разделениях и анализах лабильных равновесных состояний в жидкой фазе. Анализ лабильных равновесных состояний в растворе методом горизонтального зонного электрофореза дает ценные сведения о ряде химических параметров исследуемых систем, и в частности – значений констант устойчивости представленных ионных форм.

В большинстве из реальных процессов в водных растворах равновесные реакции протекают с достаточно большой скоростью, чтобы при наложении градиента внешнего электрического поля наблюдался электрофорез единственной многокомпонентной зоны [3, 4]. Скорость миграции зоны является суммой электрофоретических подвижностей компонентов, умноженных на их мольную долю, и определяется основным уравнением электромиграции:

$$u = \frac{u_M + \sum u_i \beta_i [L]^i}{1 + \sum \beta_i [L]^i}, \quad (1)$$

где

u - электрофоретическая подвижность зоны, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;

u_i - электрофоретическая подвижность i -й ионной формы, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;

u_M - электрофоретическая подвижность металла, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;

β_i - полная константа стойкости.

В уравнении (1) среднюю электрофоретическую подвижность, связанную с равновесными константами гидролиза или комплексообразования, следует рассматривать как функцию отклика исследуемой системы на воздействие внешнего электрического поля. Неизвестные константы гидролиза либо комплексообразования определяют измерением средней электрофоретической подвижности как функции от концентрации лиганда $[L]$, как это представлено на рис. 1.

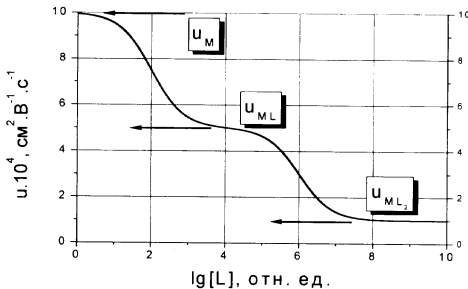


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой электрофоретической подвижности мигрирующей зоны от концентрации лиганда $[L]$ в случае образования двух комплексов ML и ML_2

Теория

В электромиграционном анализе при определении констант устойчивости обычно измеряют среднюю подвижность зоны, варьируя концентрацию лиганда, получая при этом набор экспериментальных данных, на основании которых определяют индивидуальные электрофоретические подвижности и константы устойчивости отдельных форм. Ограничиваясь рассмотрением шестистадийного процесса, охватывающего практически все реальные равновесия, основной закон электромиграции можно представить в следующем виде:

$$\bar{u}_i = \frac{u_0 + u_1\beta_1x_i + \dots + u_6\beta_6x_i^6}{1 + \beta_1x_i + \dots + \beta_6x_i^6}, \quad (2)$$

где

- (\bar{u}_i, x_i) - экспериментальные точки – соответственно средняя подвижность зоны и концентрация лиганда в каждом эксперименте;
- u_i - дифференциальные подвижности ионных форм;
- β_i - полные константы стойкости комплексов.

Так как функция (2) имеет нелинейный характер, то задача о сглаживании методом наименьших квадратов связана с линеаризацией самой функции. Это осуществляется разложением функции в ряд Тейлора в окрестности некоторой точки $A_0 (u^0_0, u^0_1, \dots, u^0_6, \beta^0_1, \dots, \beta^0_6)$, которая играет роль начального приближения:

$$\bar{u}_i = \bar{u}_i|_{A_0} + \left. \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial u_0} \right|_{A_0} \cdot \Delta u_0 + \dots + \left. \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial u_6} \right|_{A_0} \cdot \Delta u_6 + \left. \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial \beta_1} \right|_{A_0} \cdot \Delta \beta_1 + \dots + \left. \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial \beta_6} \right|_{A_0} \cdot \Delta \beta_6, \quad (3)$$

где значения типа

$$\Delta p_n = p_n - p_n^0 \quad (4)$$

являются отклонениями соответствующих параметров от их реальных значений.

Чтобы найти явный вид уравнения (3), находим все частные производные аппроксимирующей функции в точке $A_0 (u^0_0, u^0_1, \dots, u^0_6, \beta^0_1, \dots, \beta^0_6)$:

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial u_0} = \frac{1}{1 + \beta_1x_i + \dots + \beta_6x_i^6} \xrightarrow{A_0} \frac{1}{1 + \beta^0_1x_i + \dots + \beta^0_6x_i^6}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial u_1} = \frac{\beta_1x_i}{1 + \beta_1x_i + \dots + \beta_6x_i^6} \xrightarrow{A_0} \frac{\beta^0_1x_i}{1 + \beta^0_1x_i + \dots + \beta^0_6x_i^6} \quad (6)$$

.....

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial u_6} = \frac{\beta_6 x_i^6}{1 + \beta_1 x_i + \dots + \beta_6 x_i^6} \xrightarrow{A_0} \frac{\beta_6^0 x_i^6}{1 + \beta_1^0 x_i + \dots + \beta_6^0 x_i^6}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial \beta_1} = \frac{x_i \left(\frac{u_1}{1 + \beta_1 x_i + \dots + \beta_6 x_i^6} - (u_0 + u_1 \beta_1 x_i + \dots + u_6 \beta_6 x_i^6) \right)}{(1 + \beta_1 x_i + \dots + \beta_6 x_i^6)^2} \quad (8)$$

$$\xrightarrow{A_0} \frac{x_i \left(\frac{u_1^0}{1 + \beta_1^0 x_i + \dots + \beta_6^0 x_i^6} - (u_0^0 + u_1^0 \beta_1^0 x_i + \dots + u_6^0 \beta_6^0 x_i^6) \right)}{(1 + \beta_1^0 x_i + \dots + \beta_6^0 x_i^6)^2}$$

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial \beta_6} = \frac{x_i^6 \left(\frac{u_6}{1 + \beta_1 x_i + \dots + \beta_6 x_i^6} - (u_0 + u_1 \beta_1 x_i + \dots + u_6 \beta_6 x_i^6) \right)}{(1 + \beta_1 x_i + \dots + \beta_6 x_i^6)^2} \quad (9)$$

$$\xrightarrow{A_0} \frac{x_i^6 \left(\frac{u_6^0}{1 + \beta_1^0 x_i + \dots + \beta_6^0 x_i^6} - (u_0^0 + u_1^0 \beta_1^0 x_i + \dots + u_6^0 \beta_6^0 x_i^6) \right)}{(1 + \beta_1^0 x_i + \dots + \beta_6^0 x_i^6)^2}.$$

Вводя следующие обозначения:

$$P_i = u_0^0 + \sum_{n=1}^6 u_n^0 \beta_n^0 x_i^n, \quad (10)$$

$$Q_i = \frac{1}{1 + \sum_{n=1}^6 \beta_n^0 x_i^n}, \quad (11)$$

$$R_{n,i} = x_i^n Q_i^2 \left(\frac{u_n^0}{Q_i} - P_i \right), \quad (12)$$

можно представить частные производные (6) – (10) в компактной форме:

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial u_0} = Q_i, \quad (13)$$

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial u_1} = \beta_1 x_i Q_i, \quad (14)$$

.....

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial u_6} = \beta_6 x_i^6 Q_i, \quad (15)$$

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial \beta_1} = R_{1,i} \quad (16)$$

.....

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial \beta_6} = R_{6,i}. \quad (17)$$

Таким образом аппроксимирующая функция получается в линейном виде:

$$\bar{u}_i = P_i Q_i + Q_i \Delta u_0 + \sum_{n=1}^6 \beta_n^0 x_i^n Q_i \Delta u_n + \sum_{n=1}^6 R_{n,i} \Delta \beta_n. \quad (18)$$

Далее, согласно теории метода наименьших квадратов [5, 6], составляется минимизирующая функция (χ^2 -распределение):

$$\chi^2 = \frac{1}{\sigma^2} \sum_i (y_i - \bar{u}_i)^2, \quad (19)$$

где через y_i обозначены реальные значения наблюдаемой подвижности зоны. Минимум этой функции соответствует лучшим приближениям неизвестных параметров. Поэтому составляется система уравнений для приравненных к нулю частных производных, которая после некоторых трансформаций принимает следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \Delta u_0 \sum_i Q_i^2 + \sum_{n=1}^6 \sum_i \Delta u_n \beta_n^0 x_i^n Q_i^2 + \sum_{n=1}^6 \sum_i \Delta \beta_n R_{n,i} Q_i &= \sum_i y_i Q_i - \sum_i P_i Q_i^2 \\ \Delta u_0 \sum_i \beta_1^0 x_i Q_i^2 + \sum_{n=1}^6 \sum_i \Delta u_n \beta_n^0 \beta_1^0 x_i^{n+1} Q_i^2 + \sum_{n=1}^6 \sum_i \Delta \beta_n \beta_1^0 x_i R_{n,i} Q_i &= \sum_i y_i \beta_1^0 x_i Q_i - \sum_i \beta_1^0 x_i P_i Q_i^2 \\ \dots\dots\dots \\ \Delta u_0 \sum_i \beta_6^0 x_i^6 Q_i^2 + \sum_{n=1}^6 \sum_i \Delta u_n \beta_n^0 \beta_6^0 x_i^{n+6} Q_i^2 + \sum_{n=1}^6 \sum_i \Delta \beta_n \beta_6^0 x_i^6 R_{n,i} Q_i &= \sum_i y_i \beta_6^0 x_i^6 Q_i - \sum_i \beta_6^0 x_i^6 P_i Q_i^2 \\ \Delta u_0 \sum_i R_{1,i} Q_i^2 + \sum_{n=1}^6 \sum_i \Delta u_n \beta_n^0 x_i^n R_{1,i} Q_i + \sum_{n=1}^6 \sum_i \Delta \beta_n R_{1,i} R_{n,i} &= \sum_i y_i R_{1,i} - \sum_i R_{1,i} P_i Q_i \\ \dots\dots\dots \\ \Delta u_0 \sum_i R_{6,i} Q_i^2 + \sum_{n=1}^6 \sum_i \Delta u_n \beta_n^0 x_i^n R_{6,i} Q_i + \sum_{n=1}^6 \sum_i \Delta \beta_n R_{6,i} R_{n,i} &= \sum_i y_i R_{6,i} - \sum_i R_{6,i} P_i Q_i \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Полученная система линейных уравнений решается при помощи метода Крамера [5]. Составляется матрица системы, в которую входят коэффициенты перед неизвестными отклонениями параметров и свободные члены. Таким образом определяются текущие значения отклонений неизвестных параметров - $\Delta u_n, \Delta \beta_n$ ($n = 0 \dots 6$), которые складываются с начальными приближениями для получения их значений на первом итерационном уровне. Новые величины служат очередным начальным приближением и процедура повторяется. Процесс итерации останавливается при выполнении критерия о соответствующих значениях χ^2 .

Заключение

Так как разработанный итеративный алгоритм связан с относительно большим объемом вычислительной работы, то представляется целесообразным написание соответствующего программного обеспечения для персонального компьютера. Программа MATRIX реализована на программном языке Delphi 5 [2]. Основная панель программы представлена на рис.2.

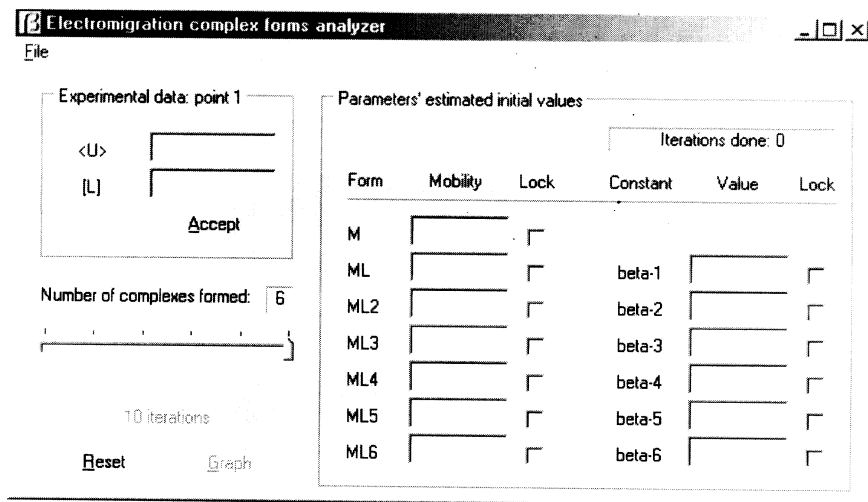


Рис. 2. Основная панель программы MATRIX

Литература

1. Глинка Н.Л., Общая химия, Л.: Химия, 1988 г.
2. Гофман В., Хомоненко А., Delphi 5, СПб.: "БХВ- Санкт-Петербург", 1999 г.
3. Степанов А.В., Корчемная Е.К., Электромиграционный метод в неорганическом анализе, М.: Химия, 1979 г.

4. Шведов В.П., Электромиграционный метод в физико-химических и радиохимических исследованиях, М.: Атомиздат, 1971 г.
5. Корн Г., Корн Т., Справочник по математике, М.: Наука, 1973 г.
6. Обрешков Н., Висша алгебра, София, Наука и изкуство, 1958 г.

Получено 18 июля 2003 г.

Бончев Г. Д. и др.

P12-2003-139

Программа MATRIX для обработки результатов электромиграционного анализа химических равновесий

Разработана программа для обработки экспериментальных электромиграционных результатов в соответствии с уравнением материального баланса электрофоретических процессов. Алгоритм программного продукта основан на применении метода наименьших квадратов и позволяет определять индивидуальные ионные подвижности, константы гидролиза и константы устойчивости комплексных соединений.

Работа выполнена в ИЯИЯЭ–БАН, София, Болгария и в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2003

Перевод авторов

Bontchev G. D. et al.

P12-2003-139

Software Product MATRIX for Data Processing in the Electrophoretic Analysis of the Chemical Equilibrium

Software product MATRIX for data processing in the electrophoretic analysis of the chemical equilibrium is developed. The program algorithm is based on the least-square method and allows one to calculate stability and hydrolysis constants.

The investigation has been performed at the INRNE–BAS, Sofia, Bulgaria and at Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2003

Корректор *Е. В. Сабаева*

Подписано в печать 02.09.2003.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,5. Уч.-изд. л. 0,63. Тираж 220 экз. Заказ № 54070.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@pds.jinr.ru

www.jinr.ru/publish/