

Программа CLINP 2.1 для обработки данных количественного физико-химического анализа: описание и руководство пользователя

Общая характеристика

Назначение: расчет констант устойчивости и факторов интенсивности (например, молярных коэффициентов поглощения) реагентов в равновесных системах по зависимостям «состав – свойство». Программа CLINP 2.1 (авторы Ю.В.Холин, Д.С.Коняев, С.А.Мерный), написанная на языке Visual C++ 5.0, представляет собой надстройку к табличному процессору Microsoft Excel версий 5.0 и выше.

Обрабатываемые данные: зависимости величин свойства равновесной системы от ее начального состава (зависимости состав–свойство). Свойства: результаты измерений методами спектрофотометрии, растворимости, распределения между фазами, потенциометрии с ионоселективными электродами и данные других методов, в которых измеряемое свойство A можно представить как линейную комбинацию равновесных концентраций реагентов.

Результаты:

- логарифмы констант равновесия реакций в растворах, экстракционных или сорбционных системах;
- дисперсии–ковариации, множественные, общие и частные коэффициенты корреляции рассчитанных параметров;
- факторы интенсивности комплексов (например, молярные коэффициенты поглощения);
- локальные критерии адекватности модели – взвешенные невязки;
- глобальные характеристики адекватности модели (остаточная дисперсия, статистика χ^2 , коэффициент асимметрии, эксцесс распределения, среднее значение и среднее значение модулей взвешенных невязок,);
- перекрестная оценка достоверности (cross-validation);
- диагностика плохо определенных (ill-posed) избыточных химических моделей;
- равновесные концентрации реагентов во всех экспериментальных точках;
- преобладающие компоненты.

Подход:

- оценивание параметров на основе робастных M -оценок Хьюбера, нечувствительных к засорению данных;
- модифицированные алгоритмы методов Ньютона и Гаусса-Ньютона, обеспечивающие быструю глобальную сходимость итераций;
- встроенные средства анализа данных (кросс-оценивание достоверности, сингулярное разложение матрицы Якоби, выявление преобладающих компонентов и др.);
- подготовка данных с помощью средств Microsoft Excel.

Инсталляция: получив файл `clinp.zip`, распаковать его с помощью программы `winzip` (<http://www.winzip.com>) в выбранный каталог. В этом каталоге появятся файлы `clinp.exe`, `clinp.xla`, `readme.txt`, `mfc42.dll`, `msvcrt.dll`, `qnw32.dll`, а также подкаталоги `Help_Eng`, `Help_Rus` и `Examples`. Файл `Help_Eng.html` в подкаталоге `Help_Eng` – главный файл `Help` на английском языке; файл `Help_Rus.html` в подкаталоге `Help_Rus` – главный файл `Help` на русском языке. Подкаталог `Examples` содержит примеры, описанные в руководстве пользователя. Пользователь должен один раз запустить программу `CLINP.EXE`, затем открыть Microsoft Excel и загрузить надстройку `CLINP.XLA`. Далее следует изучить руководство пользователя, наполнить своими данными файл `Template.xls` в подкаталоге `Examples`, сохранить его под другим именем и нажать клавиши `CTRL+R` для выполнения расчетов.

Данные для программы CLINP 2.1. Модель равновесий

Задаваемая пользователем входная информация делится на обязательную и дополнительную. Первая необходима при обработке любых данных, необходимость в привлечении второй зависит от особенностей исследуемой системы и экспериментального метода.

ОБЯЗАТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ:

- параметры, управляющие ходом расчетов;
- стехиометрическая матрица;
- логарифмы известных констант равновесия;

- искомые параметры и их связь с логарифмами констант устойчивости химических форм;
- величины измеренных свойств равновесной системы для всех изученных смесей и всех аналитических позиций (аналитической позицией называем канал измерения характеристики равновесной системы, например, длину волны при многоволновой спектрофотометрии);
- общие (аналитические) концентрации компонентов, известные по условиям смешивания реагентов;
- известные факторы интенсивности реагентов;
- статистические веса, назначенные в соответствии с уровнем случайных погрешностей исходных данных.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ:

- равновесные концентрации (активности) независимых компонентов (вместо общих (аналитических) концентраций, если для всех изученных смесей, помимо свойства A , известны равновесные концентрации (активности) одного или нескольких независимых компонентов).
- признаки принадлежности реагентов одной из фаз (при обработке данных по сорбции/экстракции);
- отношения массы (при изучении сорбции) или объема (при исследовании экстракционных равновесий) фазы II к объему жидкой фазы (фазы I) (при обработке данных по сорбции/экстракции) во всех экспериментальных точках.

Блоки входной информации о моделируемой системе, параметрах, регулирующих ход расчетов, и выводимых результатах формируются по шаблону на отдельных листах файла Microsoft Excel (расширение xls). Обязательная информация размещена на листах Parameters, Stoichiometry, Logarithms of Constants, Transformation, Measured Properties, Total Concentrations, Weights, Intensity Factors, а дополнительная – на листах Phase Pointers и Volume Ratios.

Обозначения

N – число изученных смесей;

S – число химических форм;

Λ – число аналитических позиций (например, длин волн при спектрофотометрическом изучении равновесий);

Ω – число реагентов с неизвестными факторами интенсивности;

L_i – реагент (химическая форма, species) под номером i ;

β_i – константа устойчивости i -го реагента;

LK_u – неизвестный параметр под номером u ;

α_{li} – фактор интенсивности реагента L_i для l -й аналитической позиции.

Запись реакций

Реакции записываются в канонической форме:

$$\sum_{j=1}^Y v_{ij} B_j = L_i, \quad i = 1, 2, \dots, S, \quad (\text{П.1})$$

где B_j – независимые компоненты (см. гл. 4). В число реакций обязательно следует включить тривиальные – получения компонентов B_j из самих себя с константой равновесий 1 (логарифм константы 0). Стехиометрические коэффициенты v_{ij} могут быть положительными, отрицательными или принимать нулевые значения. Они могут быть как целыми, так и дробными числами.

Стехиометрические коэффициенты образуют стехиометрическую матрицу $\|v_{ij}\|$ размером $S \times Y$. Первыми в стехиометрической матрице записываются уравнения реакций получения Ω веществ, для которых факторы интенсивности реагентов неизвестны.

Содержательная модель

Предполагается, что в исследуемой системе коэффициенты активности реагентов постоянны (например, благодаря введению в раствор избытка фонового электролита). Это позволяет пользоваться концентрационными константами равновесия и записывать уравнения ЗДМ в виде

$$[L_i] = 10^{\lg \beta_i + \sum_{j=1}^Y v_{ij} \lg [B_j]}, \quad (\text{П.2})$$

где величины в квадратных скобках – равновесные концентрации, β_i – концентрационная константа устойчивости формы L_i . Если экспериментально определена активность компонента B_k , равновесную концентрацию $[B_k]$ заменяют оценкой активности $a(B_k)$; константы устойчивости

тех форм L_i , для которых стехиометрические коэффициенты v_{ik} не равны 0, являются не концентрированными, а смешанными.

Искомые параметры

1) логарифмы p неизвестных констант равновесия;
2) факторы интенсивности первых Ω реагентов в стехиометрической матрице для каждой из Λ аналитических позиций. В методе спектрофотометрии факторы интенсивности – молярные коэффициенты поглощения, аналитические позиции – длины волн.

Общее число искомых параметров $z = p + \Lambda \times \Omega$.

Логарифмы неизвестных констант устойчивости комплексов (химических форм, species) L_i рассматриваются как функции подлежащих расчету параметров LK_u (их число p должно быть равно числу неизвестных констант устойчивости форм L_i):

$$\lg \beta_i = \lg \beta_i^0 + \sum_{u=1}^p \tau_{iu} \cdot LK_u, \quad (\text{П.3})$$

где $\lg \beta_i^0$ – неменяемый вклад в $\lg \beta_i$, LK_u – искомые параметры, τ_{iu} – элементы матрицы T размером $p \times p$ преобразования параметров LK_u в $\lg \beta_i$.

Используемая форма представления информации об искомых параметрах позволяет гибко варьировать перечень искомых параметров, переходя, например, от расчета общих к определению ступенчатых констант устойчивости (см. примеры).

Измеряемые свойства

Для обработки пригодны свойства равновесной системы (A), которые изменяются при варьировании ее начального состава. Величины свойства A измеряют для N смесей реагентов при $\Lambda \geq 1$ аналитических позиций:

$$A_{lk} = \zeta(\lambda_l, n_{*k}), \quad (\text{П.4})$$

где k – номер исследуемой равновесной смеси, $1 \leq k \leq N$, λ – аналитическая позиция, l – ее номер, $1 \leq l \leq \Lambda$, n_{*k} – вектор исходных (известных по условиям смешивания) количеств вещества реагентов в k -й исследуемой смеси. Величины A_{lk} образуют матрицу измеренных свойств размером $\Lambda \times N$. Измеряемые свойства должны быть линейными комбинациями равновесных концентраций реагентов:

$$A_{lk} = \sum_{i=1}^S \alpha_{li} [L_i]_k, \quad (\text{П.5})$$

где L_i – реагенты, $[L_i]_k$ – равновесная концентрация реагента L_i в k -й смеси, α_{li} – известный или подлежащий определению фактор интенсивности реагента L_i для аналитической позиции λ_l . Факторы интенсивности образуют матрицу E размером $\Lambda \times S$, размещаемую на листе Intensity Factors (см. пример 1).

Экспериментальные методы

Программа позволяет обрабатывать данные, полученные методами спектрофотометрии, растворимости, распределения, потенциометрии и др.

В случае метода растворимости элементами матрицы A являются измеренные величины растворимости осадка.

Для метода спектрофотометрии элементы матрицы A – величины светопоглощения, деленные на длину светопоглощающего слоя.

В методе распределения изучают распределение некоторого компонента X между фазами I (раствор веществ в растворителе I) и II (раствор в растворителе II или сорбент), причем в каждой точке зависимости состав – свойство точно известны объем фазы I (V_I) и объем (V_{II}) (при исследовании экстракционных равновесий) или масса (m_{II}) (при изучении сорбционных процессов) фазы II. По результатам экспериментов исследователю должны быть доступны, по крайней мере, две величины из списка: $n^0(X)$; R_D ; $t_{\{X\}}$; $t_{\{X\}}$, где $n^0(X)$ – общее количества вещества X в системе, моль; R_D – коэффициент распределения X между фазами

$$R_D = t_{\{X\}} / t_{\{X\}}, \quad (\text{П.6})$$

$$t_{\{X\}} = \sum_{i=1}^S v_{iX} \cdot \{L_i\} - \quad (\text{П.7})$$

общая концентрация X -содержащих реагентов в фазе II (моль/г фазы II при исследовании сорбционных равновесий; моль/л фазы II при изучении экстракции);

$$t_{[X]} = \sum_{i=1}^S v_{iX} \cdot [L_i] - \quad (\text{П.8})$$

общая концентрация X -содержащих реагентов в фазе I, моль/л фазы I, фигурными скобками выделены равновесные концентрации реагентов в фазе II, квадратными – в фазе I.

Зная две из указанных величин, легко вычислить остальные. Так, если при исследовании сорбционных равновесий компонента X стали известны $n^0(X)$ и R_D ,

$$t_{[X]} = n^0(X) / (V_I + R_D \cdot m_{II}), \quad (\text{П.9})$$

$$t_{\{X\}} = n^0(X) \times R_D / (V_I + R_D \cdot m_{II}). \quad (\text{П.10})$$

При моделировании равновесий в качестве величин, аппроксимируемых моделью, выбирают $t_{[X]}$ или $t_{\{X\}}$. В первом случае в программу CLINP 2.1 передается величина свойства

$$A = t_{[X]}, \quad (\text{П.11})$$

а во втором случае A определяют по формуле

$$A = \begin{cases} t_{\{X\}} \cdot \frac{V_{II}}{V_I} & \text{при исследовании экстракции } X, \\ t_{\{X\}} \cdot \frac{m_{II}}{V_I} & \text{при исследовании сорбции } X. \end{cases} \quad (\text{П.12})$$

Измерения методом **потенциометрии**, в зависимости от способа градуировки потенциометрической цепи, предоставляют информацию о логарифмах активностей или равновесных концентраций некоторого реагента X . Если получены сведения о $\lg [X]$, в программу в качестве величины свойства A передаются величины $10^{\lg [X]}$.

Если экспериментально получены оценки активностей $a(X)$ (например, $a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}$ в рН-метрических исследованиях), следует, используя γ_X – коэффициенты активности X в исследуемых растворах, рассчитать значения $[X] = a(X) / \gamma_X$ и передать их программе CLINP 2.1 в качестве измеренных свойств равновесных систем. Пересчет необходим, если выполнялись рН-метрические измерения при $\text{pH} < 3.5$ или $\text{pH} > 10.5$, когда вкладом равновесных концентраций $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$ в общие концентрации $t(\text{H}^+)$ – величины порядка 10^{-3} – 10^{-1} при исследовании равновесий в растворах – пренебречь нельзя. Необходимые значения коэффициентов активностей для температуры 298 К можно рассчитать по формуле

$$\lg \gamma_{\text{H}} = \frac{-0.5\sqrt{I}}{1+3.29 \cdot a \cdot \sqrt{I}} - b \cdot I, \quad (\text{П.13})$$

где I – ионная сила раствора, моль/л, коэффициенты a и b для различных фоновых электролитов, заимствованные из книги [1], приведены в табл. П.1.

Таблица П.1. Коэффициенты уравнения (П.13)

Электролит	a	b
NaCl	4.20	0.22
KCl	6.10	0.113
KNO ₃	8.02	0.092
NaClO ₄	9.30	0.16

Пересчет оценок активностей в равновесные концентрации обеспечивает расчет концентрационных констант равновесия; если пересчет активностей в концентрации не выполнялся, определяемые по программе CLINP 2.1 константы равновесия реакций, в которых участвуют ионы H^+ , будут смешанными.

Условия материального баланса

Инвариантами системы являются количества вещества независимых компонентов (см. гл. 4). Если реакции происходят в растворах, объем которых при этом не меняется, инвариантами являются и общие (аналитические) концентрации компонентов, моль/л:

$$t_j = \sum_{i=1}^S v_{ij} \cdot c(L_i), \quad j = 1, 2, \dots, Y, \quad (\text{П.14})$$

где $c(L_i)$ – начальные (известные по условиям смешивания реагентов) концентрации L_i . Эта система уравнений задает условия материального баланса (лист Total Concentrations)

Статистические веса и модель экспериментальных погрешностей

На основе представлений об экспериментальных погрешностях пользователь назначает статистические веса w_{lk} . Разумно принять, что все экспериментальные величины, кроме свойства A , измерены точно. Если A_{lk} измерены с одинаковой абсолютной погрешностью s (такую модель часто применяют при обработке спектрофотометрических данных), то всем измерениям назначают одинаковые статистические веса

$$w_{lk} = 1 / s^2. \quad (\text{П.15})$$

Если измерения A_{lk} выполнены с одинаковой относительной погрешностью s_r , веса вычисляются в соответствии с формулой

$$w_{lk} = \frac{1}{A_{lk}^2} \cdot \frac{1}{s_r^2}. \quad (\text{П.16})$$

Эти и другие способы назначения статистических весов (см., например, [2]) легко реализовать с помощью средств работы с формулами Microsoft Excel.

Размещение информации на листах файлов Microsoft Excel. Ход и результаты расчетов

Лист Parameters

Лист Parameters содержит заданные по умолчанию и доступные для изменения пользователем значения параметров, управляющих расчетами.

Значение параметра	Текст на листе Microsoft Excel	Русский перевод	Комментарий
200	The maximum number of iterations	Максимальное число итераций	Максимально допустимое число итераций уточнения LK _u при фиксированном значении σ .
0	Per cent of outliers	Процент грубых выбросов	Процент грубых выбросов $0 \leq \delta \leq 99$ (0 – задача наименьших квадратов, 99 – задача метода наименьших модулей).
0	Method of calculation 0 – quasi-Newton, 1 – Gauss-Newton	Метод расчета 0 – квази-Ньютон, 1 – Гаусс-Ньютон	
5,00E-06	Minimum relative value of gradient	Минимальное относительное значение градиента	Основной критерий останова расчетов. Рекомендуется $(1-10) \cdot 10^{-6}$.
1,00E-06	Minimum length of step	Минимальная длина шага	Рекомендуется 10^{-6} .
1	Maximum length of step	Максимальная длина шага	Рекомендуется 0.5-1.
10	The typical value of parameters to be found	Типичные значения искоемых параметров	Рекомендуется 1 – 10.
25	The typical value of criterion function	Типичное значение критериальной функции	Рекомендуется 1 – 200.
Значение параметра	Текст на листе Microsoft Excel	Русский перевод	Комментарий
1,00E-06	Minimum relative value of step	Минимальная относительная длина шага	Критерий останова расчетов. Рекомендуется $(1-10) \cdot 10^{-6}$.
0,0001	The parameter of Armijo condition	Параметр условия Армио	Параметр, регулирующий длину шага λ при линейном поиске. Рекомендуется 10^{-4} .
0/1	Cross-validation	Кросс-валидация	1 – выполнить кросс-валидацию, 0 – не выполнять.

0/1	Transposition	Транспонирование	0 – матрицы измеренных свойств, весов, факторов интенсивности вводятся так, как описано в тексте и показано в примерах; 1 – матрицы вводятся в транспонированном виде.
0/1	Information about calculation process	Расширенная информация о процессе расчетов.	0 – расширенная информация не выводится; 1 – в дополнительное окно выводится информация о величине критериальной функции, значениях параметров, матрицах первых и вторых производных на каждой итерации.

Лист Stoichiometry

Размещается стехиометрическая матрица

Лист Logarithms of Constants

В порядке записи реакций в стехиометрической матрице формируется столбец, содержащий величины $\lg \beta_i$. Вместо неизвестных $\lg \beta_i$ записываются начальные приближения искомым параметров LK_u (их выделяют красным цветом). Если имеется хотя бы один не равный нулю неизменяемый вклад $\lg \beta_i^0$, рядом со столбцом $\lg \beta_i$ формируется столбец $\lg \beta_i^0$, причем для точно известных $\lg \beta_i$ элементами столбца $\lg \beta_i^0$ являются нули.

Лист Transformation

Записываются элементы матрицы T .

Лист Measured Properties

Содержатся величины измеренных свойств равновесных систем. Номера строк соответствуют номерам изученных смесей k , $k=1, 2, \dots, N$, а номера столбцов – номерам аналитических позиций λ_l , $l=1, 2, \dots, \Lambda$.

Лист Total Concentrations

Приводятся общие концентрации t_j независимых компонентов B_j во всех экспериментальных точках. Номера строк соответствуют номерам изученных смесей k , $k=1, 2, \dots, N$, а номера столбцов – номерам компонентов B_j , $j=1, 2, \dots, Y$. В каждой экспериментальной точке общие концентрации t_j , моль/л, рассчитываются по формуле (П.14), связывающей t_j с начальными концентрациями реагентов $c(L_i)$.

Учитывая многообразие применяемых на практике схем организации эксперимента, авторы не стремились предусмотреть в программе все возможные способы вычисления t_j . Для подготовки t_j следует пользоваться средствами Excel для работы с формулами.

Если изучалось комплексобразование в двухфазной системе, все t_j должны быть пересчитаны на объем фазы I и измеряться в моль/л.

При некоторых схемах эксперимента кроме величин выбранного свойства системы (скажем, светопоглощения раствора или растворимости осадка) дополнительно измеряют во всех экспериментальных точках равновесные активности (концентрации) одного из независимых компонентов (обычно по данным рН-метрии оценивают активность ионов водорода $a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}$). При такой постановке эксперимента общие концентрации $t(\text{H}^+)$ не контролируют и в программу не вводят, а вместо столбца $t(\text{H}^+)$ на листе Total Concentrations записывают столбец величин $a(\text{H}^+)$, выделяя их красным цветом.

Лист Weights

Размещают матрицу статистических весов. Номера строк соответствуют номерам изученных смесей k , $k=1, 2, \dots, N$, а номера столбцов – номерам аналитических позиций λ_l , $l=1, 2, \dots, \Lambda$. Статистические веса задает пользователь на основе принятой модели погрешностей экспериментальных данных, обращаясь, в случае необходимости, к средствам Excel для работы с формулами.

Лист Intensity Factors

На листе Intensity Factors записывают факторы интенсивности. Номера строк (i) соответствуют номерам химических форм в стехиометрической матрице, $i=1, 2, \dots, S$, а номера столбцов – номерам аналитических позиций λ_l , $l=1, 2, \dots, \Lambda$. Подлежащие расчету факторы интенсивности первых Ω реагентов выделяют красным цветом. Если по данным предварительных исследований остался неизвестным фактор интенсивности реагента L_i хотя бы для одной из Λ аналитических позиций, программа CLINP 2.1 требует вычисления факторов интенсивности этого реагента для всех аналитических позиций. Ситуация, в которой реагенту L_i для некоторых позиций приписаны точно известные факторы интенсивности, а для других позиций требуется выполнить расчет, недопустима.

Листы Volume Ratios и Phase Pointers

Заполняются только в том случае, если изучалось распределение реагента между фазами. На листе Volume Ratios формируется содержащий N значений столбец отношений объемов фаз V_{II} / V_I , если обе фазы жидкие, или отношений массы фазы II (сорбента), m_{II} , к объему фазы I (m_{II} / V_I) в противном случае.

На листе Phase Pointers записывают столбец из S величин. Элементы столбца принимают значение 1, если реагент находится в фазе I, и значение 2, если он принадлежит фазе II.

ЗАПУСК ПРОГРАММЫ ОСУЩЕСТВЛЯЕТСЯ НАЖАТИЕМ КЛАВИШ *CTRL+R*

В окне Running содержится информация о ходе вычислений:

Status	Running / Success
Method	Newton (Gauss-Newton)
Per Cent of Outliers	Заданное значение процента грубых промахов δ
Iteration on Scale	Номер итерации по параметру σ
Criterion Function	Величина минимизируемой функции
Relative Gradient	Значение относительного градиента
Scale's Parameter	Значение масштабного параметра σ
Iteration	Номер итерации по уточнению LK_u при фиксированном значении σ
Criterion Function	Величина минимизируемой функции
Relative Gradient	Значение относительного градиента

Результаты расчетов

На лист Results программа выводит сведения о

- величине критериальной функции,
- значении критерия останова итераций,
- величинах искоемых параметров,
- матрице их дисперсий-ковариаций,
- множественных, парных и общих коэффициентах корреляции,
- матрице взвешенных невязок,
- глобальных критериях адекватности модели,
- равновесных концентрациях реагентов, рассчитанных во всех экспериментальных точках.

В качестве глобальных критериев адекватности используются средняя взвешенная невязка (для адекватной модели близка к 0.8), среднее значение модулей невязок (для адекватной модели близко к нулю), остаточная дисперсия s_0^2 и модифицированная (робастная) статистика χ^2 .

Лист Results

Листинг результатов начинается с сообщения о том, по какому критерию прекращены расчеты.

Далее под текстом Logarithms of Constants расположены значения логарифмов констант устойчивости и рассчитанных параметров LK_u (последние выделены красным цветом).

Приводится матрица дисперсий-ковариаций параметров LK_u .

После заголовка Intensity Factors следуют факторы интенсивности реагентов, причем рассчитанные значения факторов интенсивности выделены красным цветом.

Текст Weighted Discrepancies предшествует матрице взвешенных невязок, содержащей величины $\xi = w^{1/2} \cdot \Delta$, где $\Delta = A^{\text{вычислено}} - A^{\text{эксперимент}}$. Синим цветом выделена ξ с наименьшим абсолютным значением, а красным – ξ с наибольшим абсолютным значением.

Для каждой смеси, для каждой аналитической позиции и для всего массива взвешенных невязок выводятся средние значения невязок (mean residual) и средние значения модулей невязок (residual mean).

Приводятся величины остаточной дисперсии (residual variance) и ее оценки σ^2 , полученной при вычислении масштабного параметра σ по схеме Хьюбера (Huber variance).

Рассчитываются статистики, необходимые для проверки адекватности модели: коэффициент асимметрии (Skewness), эксцесс (Kurtosis), робастное значение статистики χ^2 (Robust Person's Chi-square observed) и 5 %-ная точка распределения χ^2 для числа степеней свободы f .

Далее приводятся множественные (Multiple), частные (Partial) и общие (Total) коэффициенты корреляции параметров LK_u .

Выводятся результаты сингулярного разложения матрицы Якоби производных $J = \partial A / \partial \theta$: сингулярные числа κ_i и матрица V .

Под текстом Equilibrium concentrations, mol/l, располагаются рассчитанные равновесные концентрации всех реагентов во всех экспериментальных точках (для двухфазной системы концентрации химических форм в фазе II пересчитаны на объем фазы I). Синим цветом выделяются концентрации преобладающих компонентов.

Перекрестная оценка достоверности (Cross-Validation)

Множество N экспериментальных точек делится на два подмножества. Одно содержит $(N-1)$ точек и служит основой для расчета параметров LK_u и $\langle \alpha_{li} \rangle$, другое, содержащее одну точку с номером g , используется для оценки достоверности модели. Для g -й точки при всех аналитических позициях находят невязки

$$d_{lg} = w_{lg}^{1/2} \cdot (A_{lg}^{\text{вычислено}} - A_{lg}^{\text{эксперимент}}), \quad (\text{П.17})$$

где величины, отмеченные шляпкой, рассчитывают для условий эксперимента в g -й экспериментальной точке при значениях параметров, найденных по остальным измерениям. Эту процедуру повторяют для всех N возможных разбиений множества экспериментальных точек и рассчитывают дисперсию кросс-оценивания

$$\tilde{s}_0^2 = \frac{1}{N \cdot \Lambda - z} \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{g=1}^N d_{lg}^2. \quad (\text{П.18})$$

Лист Cross Validation

На листе Cross Validation для каждой экспериментальной точки записываются невязки d_{lg} и величины искоемых параметров LK_u , вычисленные при отбрасывании из обрабатываемого массива g -й точки; приводится дисперсия кросс-оценивания.

Принцип расчета параметров. Проверка адекватности модели

Искомые параметры

- 1) логарифмы p неизвестных констант равновесия $\lg \beta_i$;
- 2) факторы интенсивности первых Ω реагентов в стехиометрической матрице для каждой из Λ аналитических позиций.

Критериальная функция. Робастные оценки

В качестве робастной оценки искоемых параметров принимают такой вектор θ (набор подлежащих определению β_i, α_{li}), который обращает в минимум критериальную функцию

$$\tilde{M} = \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{k=1}^N [p(\xi_{lk} / \sigma)] \sigma + a \cdot \sigma, \quad (\text{П.19})$$

где

$$a = \frac{1}{N \cdot \Lambda - z} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\partial p}{\partial \xi} \right]^2 \varphi(\xi) d\xi. \quad (\text{П.20})$$

ξ_{lk} – взвешенная невязка между вычисленной и измеренной величинами некоторого свойства равновесной системы, $\xi_{lk} = w_{lk}^{1/2} \cdot \Delta_{lk}$, невязка $\Delta_{lk} = A_{lk}^{\text{вычислено}} - A_{lk}^{\text{измерено}}$ (подробное описание подхода см. в гл. 10). Критерий (П.19) (M -оценка Хьюбера) – это гибрид критериальных функций, соответствующих задачам МНК и метода наименьших модулей (МНМ). В предельных случаях (априорная интенсивность грубых промахов в данных $\delta = 0$ или $\delta = 99\%$) минимизация критерия (П.19) эквивалентна решению задач МНК или МНМ соответственно. Варьирование δ

представляет собой адаптацию процедуры параметрической идентификации к обрабатываемым данным. Для минимизации критериального функционала использованы методы Ньютона и Гаусса-Ньютона (см. гл. 10).

Анализ адекватности модели

Если взвешенные невязки $\xi_{lk} = w_{lk}^{1/2} \cdot \Delta_{lk}$ – независимые случайные нормально распределенные величины с нулевым средним и единичной дисперсией, то остаточная дисперсия

$$s_0^2 = \frac{1}{f} \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{k=1}^N w_{lk} \Delta_{lk}^2, \quad f = N \cdot \Lambda - z, \quad (П.21)$$

является случайной величиной, распределенной как χ^2/f с f степенями свободы и математическим ожиданием 1. Модель считают адекватной эксперименту, если выполняется неравенство

$$\chi^2_{\text{экс}} = s_0^2 \cdot f < \chi_f^2(0.05), \quad (П.22)$$

где $\chi_f^2(0.05)$ – 5 %-ная точка распределения χ^2 для f степеней свободы. При параметрической идентификации модели с использованием М-оценок Хьюбера стандартную процедуру проверки адекватности смягчают, уменьшая значение f :

$$f = (N \Lambda - z) \cdot \{1 + 0.5 \cdot \gamma_2 \cdot (N \cdot \Lambda - z) / N \cdot \Lambda\}^{-1}, \quad (П.23)$$

где γ_2 – выборочный эксцесс распределения взвешенных невязок.

По величинам взвешенных невязок ξ_{lk} находят выборочные оценки параметров их распределения: **коэффициент асимметрии** \tilde{A} , **эксцесс** γ_2 , **среднее значение** взвешенных остатков (mean residual, average residual) $\bar{\Delta}$ и **среднее значение модулей** взвешенных остатков (residual mean) $\tilde{\Delta}$. Если ξ_{lk} распределены нормально с нулевым средним и единичной дисперсией, математические ожидания асимметрии, эксцесса и средней невязки равны нулю, а математическое ожидание среднего значения модулей невязок составляет 0.8.

Выборочные значения \tilde{A} , γ_2 и $\tilde{\Delta}$ сравнивают с процентными точками распределения соответствующих статистик (табл. 9.4 – 9.6) и, если выборочные оценки для заданного уровня значимости α не превышают своих 100α -процентных точек, признают модель адекватной по этим критериям.

Оценка погрешностей и коэффициенты корреляции параметров

Программа по окончании итераций рассчитывает симметричную **ковариационную матрицу** рассчитанных параметров $D(\lg \beta)$. На диагонали ковариационной матрицы стоят оценки дисперсий компонентов вектора $\lg \beta - s^2(\lg \beta_j)$, а над и под диагональю – их ковариации $\text{cov}(\lg \beta_i, \lg \beta_j)$:

$$D(\lg \beta) = \begin{pmatrix} s^2(\lg \beta_1) & \text{cov}(\lg \beta_1, \lg \beta_2) & \dots & \text{cov}(\lg \beta_1, \lg \beta_p) \\ \text{cov}(\lg \beta_2, \lg \beta_1) & s^2(\lg \beta_2) & \dots & \text{cov}(\lg \beta_2, \lg \beta_p) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{cov}(\lg \beta_p, \lg \beta_1) & \text{cov}(\lg \beta_p, \lg \beta_2) & \dots & s^2(\lg \beta_p) \end{pmatrix}.$$

Эта матрица используется для определения доверительных интервалов параметров и расчета частных, общих и множественных коэффициентов корреляции (см. гл. 9).

Выявление избыточности модели при анализе матрицы Якоби

Программа сообщает о результатах сингулярного разложения матрицы Якоби

$$J = \partial A / \partial \lg \beta = U \Sigma V^T, \quad (П.24)$$

где U и V – ортогональные матрицы, Σ – прямоугольная матрица с диагональным и нулевыми блоками, на диагонали которой находятся сингулярные числа κ_i . Малые сингулярные числа ($\kappa_i / \kappa_{\text{макс}} < 10^{-4} - 10^{-6}$) соответствуют линейным комбинациям искомых параметров $\lg \beta_j$, к изменению которых критериальная функция не чувствительна. Коэффициенты этих комбинаций содержатся в столбцах матрицы V , номера которых соответствуют номерам малых сингулярных чисел.

Примеры

1. Спектрофотометрический метод

Равновесия в водных растворах, содержащих Cu(II) в концентрации $t(\text{Cu}^{2+}) = 0.01$ моль/л, этилендиамин En в концентрации $t(\text{En}) = 0.1$ моль/л и оксалат-ионы Ox^{2-} в концентрации $t(\text{Ox}^{2-}) = 0.1$ моль/л исследовали при pH в интервале 5.12–11.21 (21 раствор) спектрофотометрическим методом при 6 длинах волн поглощаемого света [2]. Постулируется присутствие в растворах химических форм Cu^{2+} , En, Ox^{2-} , H^+ , CuOH^+ , EnH^+ , EnH_2^{2+} , HOx^- , CuEn_2^{2+} , CuEnOx и CuOx_2^{2-} .

В предварительных исследованиях определены константы равновесия ряда реакций с участием Cu^{2+} , En и Ox^{2-} , а константы устойчивости комплексов CuEnOx и CuOx_2^{2-} неизвестны:

Реакция	Логарифм константы равновесия
$(\text{H}_2\text{O}) + \text{Cu}^{2+} = \text{CuOH}^+ + \text{OH}^-$	-8.0
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{En} = \text{CuEn}_2^{2+}$	15.69
$\text{En} + \text{H}^+ = \text{EnH}^+$	10.18
$\text{En} + 2 \text{H}^+ = \text{EnH}_2^{2+}$	17.67
$\text{Ox}^{2-} + \text{H}^+ = \text{HOx}^-$	3.85

Хотя выбор компонентов при записи реакций в системе не однозначен, при исследовании комплексообразования чаще всего пользуются набором, в который входят ионы металлов-комплексообразователей, лиганды и ионы водорода. Выберем в качестве компонентов ионы Cu^{2+} , этилендиамин En, оксалат-ион Ox^{2-} и ионы водорода H^+ . Запись реакций в канонической форме приведена в таблице П.2.

Обратим внимание на то, что вода является участником реакций. Однако если взаимодействия происходят в водной среде при малых концентрациях реагентов, то активность растворителя при реакциях практически не меняется, вода не учитывается ни в материальном балансе, ни в законе действия масс и, следовательно, для воды не нужен столбец в матрице стехиометрических коэффициентов. Это положение сохраняется и для реакций в других средах: растворитель в стехиометрической матрице не учитывается.

Таблица П.2. Пример записи информации о реакциях

No	Химическая форма	Матрица $\ v_{ij}\ $: стехиометрические коэффициенты при компонентах				Реакция	$\lg \beta_i$
		Cu^{2+} (B_1)	En (B_2)	Ox^{2-} (B_3)	H^+ (B_4)		
1	CuEn_2^{2+}	1	2	0	0	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{En} = \text{CuEn}_2^{2+}$	15.69
2	CuEnOx	1	1	1	0	$\text{Cu}^{2+} + \text{En} + \text{Ox}^{2-} = \text{CuEnOx}$?
3	CuOx_2^{2-}	1	0	2	0	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ox}^{2-} = \text{CuOx}_2^{2-}$?
4	Cu^{2+}	1	0	0	0	$\text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^{2+}$	0
5	En	0	1	0	0	$\text{En} = \text{En}$	0
6	Ox^{2-}	0	0	1	0	$\text{Ox}^{2-} = \text{Ox}^{2-}$	0
7	H^+	0	0	0	1	$\text{H}^+ = \text{H}^+$	0
8	OH^-	0	0	0	-1	$(\text{H}_2\text{O}) - \text{H}^+ = \text{OH}^-$	-14.0
9	EnH^+	0	1	0	1	$\text{En} + \text{H}^+ = \text{EnH}^+$	10.18
10	EnH_2^{2+}	0	1	0	1	$\text{En} + 2 \text{H}^+ = \text{EnH}_2^{2+}$	17.67
11	HOx^-	0	0	1	1	$\text{Ox}^{2-} + \text{H}^+ = \text{HOx}^-$	3.85

Пусть в задачу исследования входит определение параметров $\text{LK}_1 = \lg \beta (\text{Cu}^{2+} + \text{En} + \text{Ox}^{2-} = \text{CuEnOx})$ и $\text{LK}_2 = \lg \beta (\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ox}^{2-} = \text{CuOx}_2^{2-})$, а также молярных коэффициентов поглощения комплексов CuEn_2^{2+} , CuEnOx и CuOx_2^{2-} . Легко видеть, что в этом случае $\lg \beta_2 = \text{LK}_1$, $\lg \beta_3 = \text{LK}_2$. Пользуясь уравнением (П.3), можно записать:

$$\lg \beta_2 = 0 + 1 \cdot \text{LK}_1 + 0 \cdot \text{LK}_2,$$

$$\lg \beta_3 = 0 + 0 \cdot \text{LK}_1 + 1 \cdot \text{LK}_2.$$

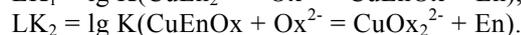
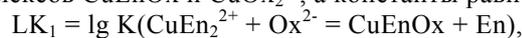
Следовательно, неизменяемые вклады $\lg \beta_2^0 = \lg \beta_3^0 = 0$, а матрица преобразования T является диагональной:

$$T = \begin{pmatrix} LK_1 & LK_2 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} \lg \beta_2 \\ \lg \beta_3 \end{matrix}$$

При начальных приближениях оценок параметров $LK_1^{исх} = 10$ и $LK_2^{исх} = 5$ содержимое листов Logarithms of Constants и Transformation имеет вид:

Logarithms of Constants	
15,69	
10 (отмечен красным цветом)	
5 (отмечен красным цветом)	
0	
0	
0	
0	
-8	
-14	
10,18	
17,67	
3,85	
Transformation	
1	0
0	1

Иначе обстоит дело, если необходимо определить не константы устойчивости комплексов $CuEnOx$ и $CuOx_2^{2-}$, а константы равновесия реакций замещения лигандов



Легко видеть, что реакция образования комплекса $CuEnOx$ из компонентов Cu^{2+} , En и Ox^{2-} (реакция 2, табл. П.2).



является линейной комбинацией реакций

1×	$Cu^{2+} + 2 En = CuEn_2^{2+}$	$\lg \beta_1$
+		
1×	$CuEn_2^{2+} + Ox^{2-} = CuEnOx + En$	LK_1
	$Cu^{2+} + En + Ox^{2-} = CuEnOx$	$\lg \beta_2$

и, следовательно, логарифм константы устойчивости комплекса $CuEnOx$

$$\lg \beta_2 = \lg \beta_1 + 1 \cdot LK_1 + 0 \cdot LK_2.$$

Реакцию образования комплекса $CuOx_2^{2-}$ из компонентов Cu^{2+} , En и Ox^{2-} (реакция 3, табл. П.2) можно рассматривать как линейную комбинацию трех реакций:

1×	$Cu^{2+} + 2 En = CuEn_2^{2+}$	$\lg \beta_1$
+		
1×	$CuEn_2^{2+} + Ox^{2-} = CuEnOx + En$	LK_1
+		
1×	$CuEnOx + Ox^{2-} = CuOx_2^{2-} + En$	LK_2
	$Cu^{2+} + 2 Ox^{2-} = CuOx_2^{2-}$	$\lg \beta_3$

Логарифм константы устойчивости комплекса $CuOx_2^{2-}$

$$\lg \beta_3 = \lg \beta_1 + 1 \cdot LK_1 + 1 \cdot LK_2.$$

Таким образом, неменяемые вклады $\lg \beta_2^0 = \lg \beta_3^0 = \lg \beta_1 = 15.69$, матрица преобразования имеет вид:

$$T = \begin{pmatrix} LK_1 & LK_2 \\ 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} \lg \beta_2 \\ \lg \beta_3 \end{matrix}.$$

При искомым параметрах

$$LK_1 = \lg K(\text{CuEn}_2^{2+} + \text{Ox}^{2-} = \text{CuEnOx} + \text{En}),$$

$$LK_2 = \lg K(\text{CuEnOx} + \text{Ox}^{2-} = \text{CuOx}_2^{2-} + \text{En})$$

и начальных приближениях оценок параметров $LK_1^{\text{исх}} = -5$ и $LK_2^{\text{исх}} = -7$ содержимое листов Logarithms of Constants и Transformation имеет вид:

15,69	0
-5 (отмечен красным цветом)	15,69
-7 (отмечен красным цветом)	15,69
0	0
0	0
0	0
0	0
-8	0
-14	0
10,18	0
17,67	0
3,85	0

1	0
1	1

На листе Measured Properties размещены величины светопоглощений, деленные на длину поглощающего слоя (содержимое листа выделено жирным шрифтом):

Номера растворов	Номера длин волн					
	1	2	3	4	5	6
1	0,273	0,46	0,285	0,265	0,119	0,03
2	0,256	0,46	0,294	0,271	0,124	0,029
3	0,247	0,459	0,296	0,275	0,127	0,03
4	0,235	0,461	0,315	0,293	0,147	0,039
5	0,224	0,461	0,32	0,298	0,155	0,039
6	0,202	0,46	0,333	0,312	0,172	0,047
7	0,187	0,46	0,346	0,326	0,192	0,056
8	0,162	0,46	0,365	0,349	0,207	0,069
9	0,14	0,455	0,38	0,364	0,23	0,08
10	0,112	0,45	0,402	0,387	0,26	0,096
11	0,087	0,432	0,4	0,39	0,271	0,107
12	0,07	0,414	0,4	0,392	0,288	0,119
13	0,045	0,376	0,39	0,386	0,31	0,142
14	0,034	0,327	0,369	0,37	0,329	0,17
15	0,02	0,285	0,343	0,345	0,327	0,181
16	0,014	0,25	0,32	0,327	0,332	0,195
17	0,015	0,225	0,302	0,312	0,336	0,202
18	0,012	0,179	0,275	0,285	0,337	0,225
19	0,007	0,142	0,25	0,265	0,335	0,235
20	0,008	0,135	0,246	0,264	0,341	0,25
21	0,01	0,129	0,244	0,256	0,345	0,244

На листе Total concentrations приводятся общие концентрации компонентов B_1 (Cu^{2+}), B_2 (En) и B_3 (Ox^{2-}) и активности компонента B_4 (H^+) во всех изученных растворах ($a(B_4) \equiv a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}$ выделены красным цветом). Содержимое листа выделено жирным шрифтом:

Номера растворов	Номера независимых компонентов B_j			
	1	2	3	4
1	0,01	0,1	0,1	6,17E-12
2	0,01	0,1	0,1	5,25E-08
3	0,01	0,1	0,1	7,24E-08
4	0,01	0,1	0,1	1,20E-07
5	0,01	0,1	0,1	1,41E-07
6	0,01	0,1	0,1	1,86E-07
7	0,01	0,1	0,1	2,19E-07
8	0,01	0,1	0,1	2,75E-07
9	0,01	0,1	0,1	3,39E-07
10	0,01	0,1	0,1	4,27E-07
11	0,01	0,1	0,1	5,50E-07
12	0,01	0,1	0,1	6,46E-07
13	0,01	0,1	0,1	8,32E-07
14	0,01	0,1	0,1	1,26E-06
15	0,01	0,1	0,1	1,55E-06
16	0,01	0,1	0,1	1,91E-06
17	0,01	0,1	0,1	2,45E-06
18	0,01	0,1	0,1	3,16E-06
19	0,01	0,1	0,1	5,13E-06
20	0,01	0,1	0,1	6,31E-06
21	0,01	0,1	0,1	7,59E-06

На листе *Weights* записаны статистические веса измерений. При оценке среднего квадратического отклонения величин светопоглощения $s(A) = 0.0035$ все веса одинаковы: $w_{ik} = 1 / (0.0035^2) = 8.16 \cdot 10^4$.

На листе *Intensity Factors* приводятся факторы интенсивности реагентов (содержимое листа выделено жирным шрифтом, подлежащие расчету факторы интенсивности первых трех реагентов выделены красным цветом):

Номер реагента в стехиометрической матрице	Факторы интенсивности для аналитических позиций					
	1	2	3	4	5	6
1	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0

Листы *Volume Ratios* и *Phase Pointers* остаются незаполненными.

Значения рассчитанных параметров приведены в п. 9.6.4, полная информация о результатах моделирования содержится на листе *Results* в файле *Example1.xls*.

2. Моделирование равновесий по данным рН-метрического титрования

В титруемом водном растворе объемом $v_0 = 50$ мл содержатся негидролизуемые ионы металла M в концентрации $c_0(M) = 0.01$ моль/л и одноосновная кислота HA в концентрации $c_0(HA) = 0.02$ моль/л (здесь и далее заряды опущены). Титрование выполнено раствором $NaOH$ с концентрацией $c_x(NaOH) = 0.05$ моль/л. В титруемый и титрующий растворы для поддержания постоянной ионной силы раствора добавлен сильный электролит $NaNO_3$ в концентрации 0.1 моль/л. В каждой точке кривой титрования измерено равновесное значение рН, погрешность измерений составляла ~ 0.05 . Для обработки отобран содержащий 10 точек участок кривой титрования с объемами титранта v_k от 5 до 15 мл ($4 < pH < 7$).

При формировании стехиометрической матрицы в качестве компонентов выбрали ионы водорода H^+ , ионы металла M и кислоту HA . Известен логарифм константы диссоциации HA $\lg K_a = -5.1$, расчету подлежат ступенчатые константы устойчивости комплексов MA и MA_2 : $LK_1(M + A = MA)$, $LK_2(MA + A = MA_2)$. Стехиометрическая матрица представлена в табл. П.3.

Таблица П.3. Сведения о реакциях и стехиометрическая матрица для примера 2

No	Химическая форма	Матрица $\ v_{ij}\ $: стехиометрические коэффициенты при компонентах			Реакция	$\lg \beta_i$
		H^+ (B_1)	M (B_2)	HA (B_3)		
1	H^+	1	0	0	$H^+ = H^+$	0
2	M	0	1	0	$M = M$	0
3	HA	0	0	1	$HA = HA$	0
4	OH^-	-1	0	0	$(H_2O) - H^+ = OH^-$	-13.8
5	A	-1	0	1	$-H^+ + HA = A$	-5.1
6	MA	-1	1	1	$-H^+ + M + HA = MA$	$-5.1 + LK_1$
7	MA_2	-2	1	2	$-2 H^+ + M + 2 HA = MA_2$	$2 \times (-5.1) + LK_1 + LK_2$

Очевидно, что $\lg \beta_6 = -5.1 + 1 \cdot LK_1 + 0 \cdot LK_2$, $\lg \beta_7 = -10.2 + 1 \cdot LK_1 + 1 \cdot LK_2$, неизменяемые вклады составляют: $\lg \beta_6^0 = -5.1$; $\lg \beta_7^0 = -10.2$, матрица преобразования имеет вид:

$$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Поскольку измерения рН выполнены в растворах, где вклад $[H^+]$ и $[OH^-]$ в материальный баланс пренебрежимо мал, в качестве измеренного свойства A , аппроксимацию которого осуществляет модель, выберем $A = a(H^+) = 10^{pH}$, а относительную погрешность определения A примем равной $s_r(A) = 0.02$, что соответствующую ошибке измерения рН ~ 0.05 . Величины $a(H^+)$ размещаем в столбце на листе Measured Properties.

На листе Total Concentrations помещаем общие концентрации компонентов во всех экспериментальных точках. По условиям эксперимента общие концентрации компонентов в растворах $(t_j)_k$ (моль/л) после добавления очередной порции титранта находим по формуле

$$(t_j)_k = (t_{j0} \cdot v_0 + t_{jx} \cdot v_k) / (v_0 + v_k), \quad k = 1, 2, \dots, N, \quad (П.25)$$

где v_0 – исходный объем титруемого раствора, t_{j0} и t_{jx} – общие концентрации компонентов в титруемом и титрующем растворах соответственно, v_k – объем добавленного титранта.

Как показал опыт общения с пользователями, некоторые трудности вызывает нахождение t_{j0} и t_{jx} . Для их расчета следует воспользоваться условиями материального баланса в форме (П.14). Для титруемого раствора, используя стехиометрические коэффициенты при компонентах и учитывая, что из реагентов в раствор вводили только ионы M и кислоту HA , имеем:

$$\begin{aligned} t_{10} &= t_0(H^+) = \\ &= v_{11} \cdot c_0(L_1) + v_{21} \cdot c_0(L_2) + v_{31} \cdot c_0(L_3) + v_{41} \cdot c_0(L_4) + v_{51} \cdot c_0(L_5) + v_{61} \cdot c_0(L_6) + v_{71} \cdot c_0(L_7) = \\ &= 1 \cdot c_0(H^+) + 0 \cdot c_0(M) + 0 \cdot c_0(HA) + (-1) \cdot c_0(OH^-) + (-1) \cdot c_0(A) + (-1) \cdot c_0(MA) + (-2) \cdot c_0(MA_2) = \\ &= 1 \cdot 0 + 0 \cdot 0.01 + 0 \cdot 0.02 + (-1) \cdot 0 + (-1) \cdot 0 + (-1) \cdot 0 + (-2) \cdot 0 = 0; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t_{20} &= t_0(M) = \\ &= v_{12} \cdot c_0(L_1) + v_{22} \cdot c_0(L_2) + v_{32} \cdot c_0(L_3) + v_{42} \cdot c_0(L_4) + v_{52} \cdot c_0(L_5) + v_{62} \cdot c_0(L_6) + v_{72} \cdot c_0(L_7) = \\ &= 0 \cdot c_0(H^+) + 1 \cdot c_0(M) + 0 \cdot c_0(HA) + 0 \cdot c_0(OH^-) + 0 \cdot c_0(A) + 1 \cdot c_0(MA) + 1 \cdot c_0(MA_2) = \\ &= 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0.01 + 0 \cdot 0.02 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 = 0.01; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 t_{30} &= t_0(\text{HA}) = \\
 &= v_{13} \cdot c_0(L_1) + v_{23} \cdot c_0(L_2) + v_{33} \cdot c_0(L_3) + v_{43} \cdot c_0(L_4) + v_{53} \cdot c_0(L_5) + v_{63} \cdot c_0(L_6) + v_{73} \cdot c_0(L_7) = \\
 &= 0 \cdot c_0(\text{H}^+) + 0 \cdot c_0(\text{M}) + 1 \cdot c_0(\text{HA}) + 0 \cdot c_0(\text{OH}^-) + 1 \cdot c_0(\text{A}) + 1 \cdot c_0(\text{MA}) + 2 \cdot c_0(\text{MA}_2) = \\
 &= 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0.02 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 2 \cdot 0 = 0.02.
 \end{aligned}$$

В титрующем растворе общие концентрации компонентов находим, принимая во внимание, что из реагентов в раствор введены только ионы OH^- :

$$\begin{aligned}
 t_{1x} &= t_x(\text{H}^+) = \\
 &= v_{11} \cdot c_x(L_1) + v_{21} \cdot c_x(L_2) + v_{31} \cdot c_x(L_3) + v_{41} \cdot c_x(L_4) + v_{51} \cdot c_x(L_5) + v_{61} \cdot c_x(L_6) + v_{71} \cdot c_x(L_7) = \\
 &= 1 \cdot c_x(\text{H}^+) + 0 \cdot c_x(\text{M}) + 0 \cdot c_x(\text{HA}) + (-1) \cdot c_x(\text{OH}^-) + (-1) \cdot c_x(\text{A}) + (-1) \cdot c_x(\text{MA}) + (-2) \cdot c_x(\text{MA}_2) = \\
 &= 1 \cdot 0 + 0 \cdot 0.01 + 0 \cdot 0.02 + (-1) \cdot 0.05 + (-1) \cdot 0 + (-1) \cdot 0 + (-2) \cdot 0 = -0.05;
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 t_{2x} &= t_x(\text{M}) = \\
 &= v_{12} \cdot c_x(L_1) + v_{22} \cdot c_x(L_2) + v_{32} \cdot c_x(L_3) + v_{42} \cdot c_x(L_4) + v_{52} \cdot c_x(L_5) + v_{62} \cdot c_x(L_6) + v_{72} \cdot c_x(L_7) = \\
 &= 0 \cdot c_x(\text{H}^+) + 1 \cdot c_x(\text{M}) + 0 \cdot c_x(\text{HA}) + 0 \cdot c_x(\text{OH}^-) + 0 \cdot c_x(\text{A}) + 1 \cdot c_x(\text{MA}) + 1 \cdot c_x(\text{MA}_2) = \\
 &= 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 = 0;
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 t_{3x} &= t_x(\text{HA}) = \\
 &= v_{13} \cdot c_x(L_1) + v_{23} \cdot c_x(L_2) + v_{33} \cdot c_x(L_3) + v_{43} \cdot c_x(L_4) + v_{53} \cdot c_x(L_5) + v_{63} \cdot c_x(L_6) + v_{73} \cdot c_x(L_7) = \\
 &= 0 \cdot c_x(\text{H}^+) + 0 \cdot c_x(\text{M}) + 1 \cdot c_x(\text{HA}) + 0 \cdot c_x(\text{OH}^-) + 1 \cdot c_x(\text{A}) + 1 \cdot c_x(\text{MA}) + 2 \cdot c_x(\text{MA}_2) = \\
 &= 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 2 \cdot 0 = 0.
 \end{aligned}$$

Таким образом, $t_{10} = 0$, $t_{20} = 0.01$, $t_{30} = 0.02$, $t_{1x} = -0.05$, $t_{2x} = t_{3x} = 0$.

Массив общих концентраций удобно готовить с помощью встроенных в программу Excel средств работы с формулами.

На листе Weighths располагается столбец статистических весов w_k , рассчитанных в соответствии с моделью погрешностей экспериментальных данных как

$$w_k = 1 / [A_k \cdot s_r(A)]^2 = 1 / [0.02 \cdot a(\text{H}^+)_k]^2. \quad (\text{П.26})$$

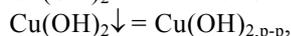
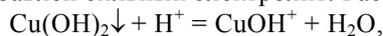
На листе Intensity Factors находится столбец факторов интенсивности реагентов. Для ионов H^+ фактор интенсивности равен 1, для остальных реагентов – 0.

Листы Volume Ratios и Phase Pointers не заполняются.

Информация о результатах моделирования содержится на листе Results в файле Example2.xls.

3. Расчет констант равновесия по данным метода растворимости

С относительной погрешностью 10 % измерена растворимость гидроксида меди(II) в зависимости от pH водных растворов. В последние для стабилизации коэффициентов активности был добавлен сильный электролит. Растворение обусловлено реакциями



логарифмы констант равновесия которых соответственно LK_1 и LK_2 подлежали расчету. Для выбора в качестве независимых компонентов реагентов $\text{Cu}(\text{OH})_{2,\text{осадок}}$ и H^+ стехиометрическая матрица приведена в табл. П.4.

Таблица П.4. Стехиометрическая матрица для примера 3

No	Химическая форма	Матрица $\ v_{ij}\ $: стехиометрические коэффициенты при компонентах		Реакция	$\lg \beta_i$
		$\text{H}^+ (B_1)$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow (B_2)$		
1	H^+	1	0	$\text{H}^+ = \text{H}^+$	0
2	CuOH^+	1	1	$\text{H}^+ + \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow = \text{CuOH}^+ + (\text{H}_2\text{O})$	$\text{LK}_1 = ?$
3	$\text{Cu}(\text{OH})_{2,\text{p-p}}$	0	1	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow = \text{Cu}(\text{OH})_{2,\text{p-p}}$	$\text{LK}_2 = ?$

В данном примере неменяемые вклады $\lg \beta_2^0 = \lg \beta_3^0 = 0$, а матрица преобразования T является диагональной:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

На листе Measured Properties записываем измеренные величины растворимости гидроксида меди(II). На листе Total Concentrations располагаем сведения о составе системы. Для компонента B_1 (H^+) измерены активности $a(H^+) = 10^{-pH}$, активность компонента B_2 ($Cu(OH)_2 \downarrow$) – индивидуальной твердой фазы – равна 1 по определению. Следовательно, на листе формируются два столбца – один, состоящий из величин $a(H^+) = 10^{-pH}$, и второй, состоящий из 1. Элементы обоих столбцов выделяются красным цветом. На листе Weights располагаются статистические веса w_k , задаваемые как

$$w_k = 1 / [s_r(A) \cdot A_k]^2 = 1 / [0.1 \cdot A_k]^2, \quad (\text{П.27})$$

где $s_r(A) = 0.10$ – оценка среднего относительного квадратического отклонения A .

Факторы интенсивности реагентов (лист Intensity Factors) записаны в столбце, составленном из коэффициентов, определяющих вклад равновесных концентраций реагентов в измеряемое свойство: $A = 0 \cdot [H^+] + 1 \cdot [CuOH^+] + 1 \cdot [Cu(OH)_{2,p-p}]$. Таким образом, этот столбец имеет вид

0
1
1

Листы Volume Ratios и Phase Pointers не заполняются.

Результаты расчетов прокомментированы в п. 11.4.1. Полная информация о результатах моделирования содержится на листе Results в файле Example3.xls.

4. Моделирование сорбционных равновесий

В работе [2] изучена сорбция $CoCl_2$ из растворов в диметилформамиде (ДМФА) (фаза I) на поверхности аэросила, химически модифицированного *n*-пропиламинном (Q) (фаза II) при навесках сорбента (m_{II}) 0.050, 0.100 и 0.200 г и постоянном объеме растворов $V_I = 0.025$ л. Удельная концентрация привитых групп (c_0) составляла $0.58 \cdot 10^{-3}$ моль/г сорбента. Варьировали количество вещества $n^0(CoCl_2)$ в системе, моль, и измеряли содержание $CoCl_2$ в растворах после сорбции, $t_{[CoCl_2]}$, моль/л (табл. П.5).

Таблица П.5. Изотерма сорбции $CoCl_2$ химически модифицированным кремнеземом

$m_{II} = 0.050$ г		$m_{II} = 0.100$ г		$m_{II} = 0.200$ г	
$n^0(CoCl_2)$, 10^{-6} моль	$t_{[CoCl_2]}$, 10^{-3} моль/л	$n^0(CoCl_2)$, 10^{-6} моль	$t_{[CoCl_2]}$, 10^{-3} моль/л	$n^0(CoCl_2)$, 10^{-6} моль	$t_{[CoCl_2]}$, 10^{-3} моль/л
4.825	0.06	25.75	0.3	26	0.05
24.125	0.8	51.5	1.1	52.25	0.7
48.25	1.7	77	2.25	90	2.0
72.25	2.6	102.75	3.2	186	5.7
96.5	3.5	154.25	5.2	285	9.8
2.575	0.02	205.5	7.2	392.5	13.9
4.1	0.02	23.75	0.4		
10.275	0.15	26	0.4		
20.6	0.6	47.5	0.1		
35.75	1.2	95	3.1		
51.5	1.8	104.75	3.5		
77.25	2.8	142.5	4.8		
103	3.8	157	5.1		
154.5	5.9	190	6.2		
		209.5	7.3		

Предполагали образование на поверхности сорбента комплексов $Co(II)$ состава $CoCl_2Q$, $CoCl_2Q_2$ и $CoCl_2Q_3$. Для выбора в качестве независимых компонентов $CoCl_2$ и Q стехиометрическая матрица приведена в табл. П.6.

Таблица П.6. Стехиометрическая матрица для примера 4

No	Химическая форма	Матрица $\ v_{ij}\ $: стехиометрические коэффициенты при компонентах		Реакция	$\lg \beta_i$	Фаза
		CoCl ₂ (B ₁)	Q (B ₂)			
1	CoCl ₂	1	0	CoCl ₂ = CoCl ₂	0	I
2	Q	0	1	Q = Q	0	II
3	CoCl ₂ Q	1	1	CoCl ₂ + Q = CoCl ₂ Q	LK ₁ = ?	II
4	CoCl ₂ Q ₂	1	2	CoCl ₂ + 2 Q = CoCl ₂ Q ₂	LK ₂ = ?	II
5	CoCl ₂ Q ₃	1	3	CoCl ₂ + 3 Q = CoCl ₂ Q ₃	LK ₃ = ?	II

При искомым параметрах – логарифмах общих констант устойчивости комплексов на поверхности сорбента

$$LK_1 = \lg K(\text{CoCl}_2 + \text{Q} = \text{CoCl}_2\text{Q}) = \lg \frac{\{\text{CoCl}_2\text{Q}\}}{[\text{CoCl}_2] \cdot \{\text{Q}\}}.$$

$$LK_2 = \lg K(\text{CoCl}_2 + 2 \text{Q} = \text{CoCl}_2\text{Q}_2) = \lg \frac{\{\text{CoCl}_2\text{Q}_2\}}{[\text{CoCl}_2] \cdot \{\text{Q}\}^2}.$$

$$LK_3 = \lg K(\text{CoCl}_2 + 3 \text{Q} = \text{CoCl}_2\text{Q}_3) = \lg \frac{\{\text{CoCl}_2\text{Q}_3\}}{[\text{CoCl}_2] \cdot \{\text{Q}\}^3},$$

где [CoCl₂] – равновесная концентрация CoCl₂ в ДМФА, моль/л, величины в фигурных скобках – равновесные концентрации реагентов на поверхности, моль/г, неменяемые вклады $\lg \beta_3^0 = \lg \beta_4^0 = \lg \beta_5^0 = 0$, матрица преобразования **T** является диагональной:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Если в качестве величины, аппроксимируемой моделью, выбраны $t_{\{\text{CoCl}_2\}}$, подготовка данных для расчетов не представляет никаких сложностей. Не слишком трудна подготовка данных и в случае, если предполагается аппроксимировать моделью равновесную концентрацию CoCl₂ на поверхности сорбента $t_{\{\text{CoCl}_2\}}$, моль/г. В этом случае в качестве свойства *A* программе следует передать величины

$$A = t_{\{\text{CoCl}_2\}} \cdot \frac{m_{\text{II}}}{V_1}. \quad (\text{П.28})$$

Найти $t_{\{\text{CoCl}_2\}}$ легко, учитывая условия материального баланса CoCl₂:

$$n^0(\text{CoCl}_2) = t_{\{\text{CoCl}_2\}} \cdot V_1 + t_{\{\text{CoCl}_2\}} \cdot m_{\text{II}}. \quad (\text{П.29})$$

Из уравнения (П.29) следует, что

$$t_{\{\text{CoCl}_2\}} = (n^0(\text{CoCl}_2) - t_{\{\text{CoCl}_2\}} \cdot V_1) / m_{\text{II}}, \quad (\text{П.30})$$

а величина свойства, аппроксимируемого моделью

$$A = (n^0(\text{CoCl}_2) - t_{\{\text{CoCl}_2\}} \cdot V_1) / V_1. \quad (\text{П.31})$$

Эти величины и располагают в столбце на листе Measured Properties.

На листе Total Concentrations заполняют два столбца. В первом записывают общие концентрации компонента B₁ (CoCl₂), пересчитанные на объем фазы I:

$$t_1 = t(\text{CoCl}_2) = n^0(\text{CoCl}_2) / V_1, \quad (\text{П.32})$$

во втором – пересчитанные на объем фазы I общие концентрации компонента B₂ (Q):

$$t_2 = t(\text{Q}) = c_{\text{Q}} \cdot m_{\text{II}} / V_1. \quad (\text{П.33})$$

На листе Weights расположен столбец статистических весов $w_k = 1/[s_r(A) \cdot A_k]^2$.

На листе Volume Ratios находится столбец, состоящий из величин m_{II} / V_1 . Заполнение остальных листов следующее:

Intensity Factors	Phase Pointers
0	1
0	2
1	2
1	2
1	2

Интерпретация результатов расчетов

Для обработки данных применили алгоритм модифицированного метода Ньютона, задав величину процента грубых выбросов $\delta = 0\%$. Статистические веса назначили при оценке $s_r(A) = 0.25$. Начальными приближениями были: $LK_1^0 = 0$, $LK_2^0 = 12$, $LK_3^0 = 24$. Программа прекратила итерации по достижении граничного значения нормы градиента и пришла к значениям параметров $LK_1 = 1.95$ (0.018), $LK_2 = -3.11$ ($3 \cdot 10^8$), $LK_3 = 10.19$ (0.045) (в скобках приведены дисперсии). Очевидно, что параметр LK_2 определить по имеющимся данным невозможно. К такому же выводу приводит анализ результатов сингулярного разложения матрицы Якоби J : отношения сингулярных чисел

$$\kappa_1 : \kappa_2 : \kappa_3 = 11.77 : 3.87 : 5.39 \cdot 10^{-10} = 2.2 \cdot 10^{10} : 7.2 \cdot 10^9 : 1$$

показывают, что матрица J неполного ранга. Судя по элементам столбца матрицы V , соответствующего малому сингулярному числу,

$$-5,3E-10$$

$$1$$

$$-2,3E-10$$

минимизируемая функция нечувствительна к параметру LK_2 . Причину избыточности модели проясняет анализ рассчитанных равновесных концентраций: во всех точках зависимости состав – свойство выход комплекса $CoCl_2Q_2$ на много порядков меньше погрешности свойства A и общих концентраций компонентов.

Значения статистик, используемых при проверке адекватности, позволяют считать модель адекватной эксперименту: $s_0^2 = 0.98$, $\chi^2_{\text{эсп}} = 31.5 < \chi^2_{f=32}(0.05) = 46.2$, $\bar{\Delta} = 0.23$, $\tilde{\Delta} = 0.81$.

Полная информация о результатах моделирования содержится на листе Results в файле Example4.xls.

Литература

1. Комарь Н.П. Химическая метрология. Т. 1. Гомогенные ионные равновесия. – Харьков: Вища школа, 1983. – 208 с.
2. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
3. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Донская Н.Д. Выбор модели для описания равновесий комплексообразования $CoCl_2$ с аминопропилкремнеземами в диметилформамиде // Журн. неорг. химии. – 1990. – Т. 35, No 6. – С. 1569-1574.