

Міністерство освіти та науки України
Національна металургійна академія України

Теорія та методика
навчання математики,
фізики, інформатики

*Збірник наукових праць
Випуск VIII*

Том 3

Кривий Ріг
Видавничий відділ НМетАУ
2010

ЗАСТОСУВАННЯ EXCEL У ФОТОМЕТРИЧНОМУ АНАЛІЗІ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ ХІМІЧНОЇ СИСТЕМИ

Т.О. Шенаєва

м. Кривий Ріг, Криворізький державний педагогічний університет
shenaevata@mail.ru

Останнім часом в наукових дослідженнях хіміки активно використовують пакети комп'ютерних програм при проведенні розрахунків та статистичній обробці одержаних результатів хімічного аналізу [1-4; 6-10; 12].

Комп'ютери в навчальних закладах та в домашніх умовах налагоджені, в основному, на операційну систему MS Windows з пакетом програм Microsoft Office. Табличний процесор Excel входить до цього пакету програм і може бути використаний для обчислення результатів хімічного аналізу. Крім того, ця програма має великі обчислювальні можливості, зручна та проста в користуванні, має російський інтерфейс.

Одним із розповсюджених інструментальних методів хімічного аналізу є спектрофотометричний аналіз. Його вивчають в лабораторних практикумах дисциплін «Аналітична хімія», «Інструментальні методи аналізу», «Фізико-хімічні методи аналізу» та використовують в наукових дослідженнях.

Цей метод дозволяє визначати склад розчину, який містить багато компонентів. В основі цього визначення лежить закон Бугера-Ламберта-Бера та властивість *адитивності* оптичної густини:

$$A_{\text{сум}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

або

$$A_{\text{сум}} = l(\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \dots + \varepsilon_n C_n),$$

де $A_{\text{сум}}$ – оптична густина суміші;

A_1 , ε_1 , C_1 – відповідно оптична густина, молярний коефіцієнт світлопоглинання і концентрація першого компонента суміші;

A_2 , ε_2 , C_2 – відповідно ті ж величини для другого компонента суміші і т. д.;

l – товщина шару розчину, см.

Аналіз багатокомпонентних сумішей базується на вимірюванні їх світлопоглинання при вибраних довжинах хвиль і розв'язуванні системи лінійних рівнянь Фіордта відносно концентрацій компонентів.

Аналіз багатокомпонентних сумішей за методом Фіордта передбачає виконання наступних операцій:

- 1) вибір робочих довжин хвиль;
- 2) визначення коефіцієнтів поглинання компонентів при вибраних довжинах хвиль за допомогою серій стандартних розчинів компонентів;

3) перевірку закону адитивності оптичних густин компонентів при вибраних довжинах хвиль;

4) вимірювання оптичних густин аналізованої суміші при вибраних довжинах хвиль;

5) розв'язування системи лінійних рівнянь Фіордта відносно концентрацій компонентів;

6) статистична обробка одержаних результатів аналізу [3, 9].

На всіх етапах дослідження, крім четвертого, можливе застосування MS Excel, що веде до спрощення та пришвидшення розрахунків та побудови графіків. Якщо компонентів у хімічній системі більше двох, то розв'язування системи лінійних алгебраїчних рівнянь (СЛАР) ускладнюється та потребує багато часу, тому розглянемо застосування MS Excel саме на цьому етапі дослідження.

Відомо, що умовами існування розв'язку системи лінійних рівнянь є наступні: кількість рівнянь повинна бути не меншою за кількості невідомих; система має один розв'язок, якщо визначник системи не дорівнює нулю.

Розв'язування СЛАР

Існує багато способів розв'язання систем лінійних рівнянь, які поділяють на три групи: 1) *точні методи*, за допомогою яких знаходимо за певним алгоритмом точні значення коренів системи (метод Крамера, метод Жордана – Гауса, метод Гауса, метод оберненої матриці та інші); 2) *ітераційні методи*, за допомогою яких знаходимо корені системи з заданою точністю шляхом збіжних нескінченних процесів (метод простої ітерації, метод Гауса – Зейделя, метод верхньої та нижньої релаксації); 3) *метод пошуку розв'язку* [6; 9; 12].

Розв'язування СЛАР точними методами

Метод Крамера

Нехай задана система n лінійних рівнянь з n невідомими

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = b_2 \\ \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n = b_n \end{cases}, \quad (1)$$

тоді їй відповідає матриця:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \quad (2)$$

Якщо детермінант $\det A = \Delta \neq 0$, ця система має єдиний розв'язок.

Замінімо у визначнику основної матриці Δ i -ий стовпець стовпцем вільних членів, тоді одержимо n інших визначників для знаходження n невідомих $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_n$. За формулами Крамера знаходимо невідомі:

$$x_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta}; x_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta}; \dots; x_n = \frac{\Delta_n}{\Delta}. \quad (3)$$

Таким чином, з формули (1) видно, що якщо визначник системи не дорівнює нулю ($\Delta \neq 0$), то система має лише один розв'язок.

Метод Крамера в Excel легко реалізується за допомогою математичної функції «МОПРЕД», яка знаходить визначник матриці.

Метод оберненої матриці

1. Записуємо систему в матричній формі:

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{b},$$

де \mathbf{A} – матриця коефіцієнтів; \mathbf{x} – вектор невідомих; \mathbf{b} – вектор вільних членів.

2. Обидві частини матричного рівняння множаться на матрицю, обернену до \mathbf{A} :

$$\mathbf{A}^{-1}\mathbf{Ax} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{b}.$$

За визначенням, добуток матриці на обернену до неї дає одиничну матрицю, а добуток одиничної матриці на будь-який вектор дорівнює цьому ж вектору, тому попереднє рівняння перетворюється до наступного вигляду:

$$\mathbf{x} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{b}.$$

Це і є розв'язок системи рівнянь.

Метод оберненої матриці в Excel. Для здійснення цього методу в Excel застосовують математичні функції: МОПРЕД (масив вихідної матриці \mathbf{A}); МОБР (масив вихідної матриці \mathbf{A}) – знаходить обернену матрицю \mathbf{A}^{-1} ; МУМНОЖ (масив матриці \mathbf{A}^{-1} ; масив вектору \mathbf{b}) – знаходить добуток матриць. Функції подані з указанням їх синтаксису в Excel.

Алгоритм методу оберненої матриці в Excel нескладний, тому ми його не наводимо.

Розв'язання СЛАР методом пошуку розв'язку

Розв'язання СЛАР можна здійснити як задачу оптимізації. Задачі оптимізації передбачають пошук значень аргументів, які доставляють функцію, яку називають цільовою. Ця функція дорівнює мінімальному, або максимальному значенню, або певному значенню та на неї можуть накладатися якісь додаткові обмеження.

Задачі оптимізації в Excel вирішуються за допомогою інструменту (надбудови), який називається *Поиск решения*, і доступний через меню *Сервис/Поиск решения*. Цей інструмент використовує алгоритми симплексного методу та методу «branch-and-bound» для розв'язування ліній-

них та цілочисельних задач з обмеженнями. Ці методи розроблені Джоном Уотсоном и Деном Філстра. Завдання розв'язання СЛАР можна звести до оптимізаційної задачі. Для цього одне з рівнянь (наприклад, перше) треба взяти в якості цільової функції, а інші $n - 1$ розглядати в якості обмежень. Запишемо систему (1) у наступному вигляді:

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n - b_1 = 0 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n - b_2 = 0 \\ \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n - b_n = 0 \end{cases}$$

Тоді завдання оптимізації для *Поиска решения* наступні: знайти значення $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, які доставляють нуль-функції в першому рівнянні системи (4), при $n - 1$ обмеженнях, які представлені $n - 1$ іншими рівняннями.

Для розв'язку цього завдання (нехай $n = 3$) в комірки, наприклад, С7:С9 вносимо ліві частини рівнянь (4) з посиланням на комірки, в яких будуть отримані розв'язки В7:В9, відповідно, x_1, x_2, x_3 . У вікні «Поиск решения» в рядку «установить целевую ячейку» вказуємо адресу цільової функції – 1-го рівняння; в рядку «значению» ставимо 0; в рядку «изменения ячейки» вказуємо адресу розв'язків В7:В9. У підвікно «ограничения» вносимо обмеження, які задані формулами в комірках С8 та С9, та натискаємо кнопку «выполнить» і одержуємо результат (рис. 1).

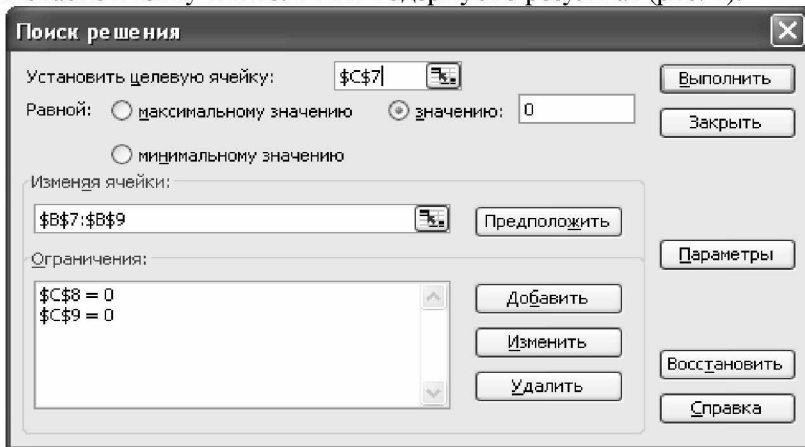


Рис. 1

Наведемо приклад аналізу багатокомпонентної суміші [4].

В результаті проведення спектрофотометричного аналізу суміші одержали такі дані:

Довжина хвилі, λ_i	Молярний коефіцієнт поглинання компоненту, ϵ_i (л*моль ⁻¹ *см ⁻¹)				Оптична густина суміші А при λ_i
	п-ксилол	м-ксилол	о-ксилол	етилбензол	
12,5	1,502	0,0514	0	0,0408	0,1013
13,0	0,0261	1,1516	0	0,0820	0,09943
13,4	0,0342	0,0355	2,532	0,2933	0,2194
14,3	0,0340	0,0684	0	0,3470	0,03396

Товщина шару поглинання дорівнює 1 см і на відповідних довжинах хвиль відсутнє поглинання розчинника.

Для визначення концентрацій 4-х компонентів складаємо та розв'язуємо наступну СЛАР з застосуванням Excel:

$$\begin{cases} 1,502x_1 + 0,0514x_2 + 0x_3 + 0,0408x_4 = 0,1013 \\ 0,0261x_1 + 1,1516x_2 + 0x_3 + 0,0820x_4 = 0,09943 \\ 0,0342x_1 + 0,0355x_2 + 2,532x_3 + 0,2933x_4 = 0,2194 \\ 0,0340x_1 + 0,0684x_2 + 0x_3 + 0,3470x_4 = 0,03396 \end{cases}$$

Висновки

1. Табличний процесор Excel має великі обчислювальні можливості, зручний та простий в користуванні, має російський інтерфейс.

2. При проведенні спектрофотометричного аналізу багатокомпонентних хімічних систем виникає необхідність розв'язання СЛАР, що можна здійснити за допомогою Excel.

3. Розглянуті розв'язання СЛАР в Excel точними методами (метод Крамера та метод оберненої матриці) та методом пошуку розв'язку.

4. Наведений приклад спектрофотометричного аналізу хімічної системи з чотирьох компонентів.

5. Представлені розв'язування СЛАР в Excel можуть бути корисними для хіміків-аналітиків, викладачів вищих навчальних закладів та вчителів шкіл з поглибленим вивченням хімії, студентів.

Література

1. Брановицька С. В. Обчислювальна математика та програмування : Обчислювальна математика в хімії і хімічній технології : підручник / С. В. Брановицька, Р. Б. Медведєв, Ю. Я. Фіалков – К. : Політехніка ; Періодика, 2004. – 220 с.
2. Вишнівецька Н. Д. Хімія та математика. Міжпредметний зв'язок / Н. Д. Вишнівецька, В. С. Вишнівецька // Хімія. – 2004. – № 19-21. – С. 2-9; № 22-23. – С. 41-46; №24. – С. 7-11.
3. Глушаков С. В. Математическое моделирование : учебный курс / С. В. Глушаков, И. А. Жакин, Т. С. Хачиров – Х. : Фолио ; М. : АСТ,

2001. – 524 с.
4. Джонсон К. Численные методы в химии / К. Джонсон – М. : Мир, 1983. – 475 с.
 5. Шенаева Т. О. Інструментальні методи аналізу (молекулярна абсорбційна спектроскопія в УФ та видимій області) : методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з інструментальних методів аналізу для студентів та магістрів природничого факультету / Т. О. Шенаева – Кривий Ріг, 2007. – 42 с.
 6. Информатика. Численные методы и инженерные расчеты в Excel : методические указания к выполнению лабораторных работ. – СПб. : Северо-Западный заочный государственный технический университет, 2001. – 72 с.
 7. Майборода В. Д. Решение задач по химии с использованием программируемых микрокалькуляторов / В. Д. Майборода, С. Г. Максимова, Ю. Г. Орлик – Мн. : Университетское, 1988. – 157 с.
 8. Неділько С. А. Математичні методи в хімії / С.А. Неділько – К. : Либідь. – 2005. – 256 с.
 9. Орвис В. Д. Excel для учёных, инженеров и студентов / В. Д. Орвис. – К. : Юниор, 1999. – 450 с.
 10. Основные численные методы и их реализация на микрокалькуляторах / И. М. Сулима, С. И. Гавриленко, И. А. Радчик, Я. А. Юдицкий. – К. : Вища школа, 1987. – 312 с.
 11. Основы аналитической химии. Практическое руководство : учеб. пособие для вузов / В. И. Фадеева, Т. Н. Шеховцова, В. М. Иванов и др. ; под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высш. шк., 2003. – 463 с.
 12. Черняк А. А. MathCAD и Excel для школьников: решение уравнений и неравенств / А. А. Черняк, Ж. А. Черняк, А. А. Якимович // Информатика и образование. – 2009. – № 3. – С. 60-86.