

Лекция 14

Многокомпонентен анализ на смеси чрез техните УВ-Вид спектри

14.1. Електронни спектри на смес от вещества. Обикновено UV/Vis спектър на едно вещество се измерва в региона от 200 до 900 nm. За коя да е точка на спектъра, в която моларната абсорбируемост, ϵ , е различна от нула, се изпълнява закона на Буге-Лаберт-Беер за някакъв регион от концентрации на веществото, чийто спектър се измерва.

$$A = a b c = \epsilon b C, \quad (14.1)$$

където a се нарича абсорбируемост; ако дебелината на слоя поглътящо вещество, b , се измерва в *cm*, а концентрацията в *mole/l*, то ϵ представлява *моларната абсорбируемост* на веществото: мерни единици [*l mole⁻¹ cm⁻¹*].

Моларната абсорбируемост зависи от природата на веществото, температурата и от дължината на вълната, λ . Последният факт често се отбелязва с по следния начин

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} b C$$

Ако имаме смес от няколко вещества, които не си взаимодействат химически и не образуват силни междумолекулни връзки (от типа на водородните връзки), то спектърът на тази смес, A_{λ} , е математическа сума от спектрите на отделните компоненти на сместа, ако последните спектри са измерени при концентрации на компонентите, C_k , равни на концентрациите им в сместа.

$$A_{\lambda} = \sum_{n=1}^N \epsilon_{n,\lambda} \cdot b \cdot C_n \quad (14.1)$$

където сумата е по отделните компоненти на сместта, n , чийто брой е равен на N . C_n е концентрацията на n -тия компонент, а $\varepsilon_{n,\lambda}$ е молярната абсорбируемост на n -тия компонент при дължина на вълната λ .

Ако измерим UV/Vis спектри на поредица от разтвори, в които концентрациите на компонентите варират, то уравнение (14.1) може да бъде записано за всеки един от тях по следния начин

$$A_{m,\lambda} = \sum_{n=1}^N \varepsilon_{n,\lambda} \cdot b \cdot C_{m,n} \quad (14.2)$$

където $A_{m,\lambda}$ е абсорбцията на m -тия разтвор при дължина на вълната λ .

Уравнение (14.2) може да бъде записано в матричен вид

$$A_{M,L} = C_{M,N} K_{N,L} \quad (14.3)$$

C индекси са означени размерностите на матриците, M , N и L , които съответно означават следното: M е броят разтвори, N – броят компоненти в разтворите, а L – броят дължини на вълните, при които става измерването на абсорбцията. Последната стойност се нарича по-общо **брой на детекторите**. Матрицата K се нарича матрица на чувствителностите и очевидно се дава с израза

$$K = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1,1} \cdot b & \varepsilon_{1,2} \cdot b & \dots & \varepsilon_{1,L} \cdot b \\ \varepsilon_{2,1} \cdot b & \varepsilon_{2,2} \cdot b & \dots & \varepsilon_{2,L} \cdot b \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varepsilon_{N,1} \cdot b & \varepsilon_{N,2} \cdot b & \dots & \varepsilon_{N,L} \cdot b \end{pmatrix}$$

$k_{n,l}$ елемент в нея представлява чувствителността за n -тия компонент при l -тата дължина на вълната. На практика това е наклона на калибрационната права $A = k C$, която може да се построи на тази l -та дължина на вълната, ако се измерват разтвори, съдържащи само n -тия компонент, без наличие на другите компоненти и други пречещи (т.е. поглъщащи лъчение на тази

дължина на вълната) вещества. Обърнете внимание, че отрезът се предполага равен на нула; това обикновено се постига в UV/Vis спектроскопия, ако се извърши корекция на базовата линия преди да се осъществят измерванията.

14.2. Многокомпонентен анализ на смеси от вещества. Ако рангът на матрицата $C_{M,N}$ е по-голям или равен на броят компоненти N , т.е. $\text{rang}(C_{M,N}) \geq N$, то могат да се намерят без проблем елементите на матрицата на чувствителностите, K . Необходимо условие за това неравенство е броят на разтворите M да по-голям или равен на броят на компонентите, т.е. $M \geq N$. При изпълнение на последното условие предходното условие ще се изпълнява ако има поне N на брой разтвора, чийто концентрации представляват линейно независими вектори (с размерност N). Приготвянето на тези N разтвора е задача на експериментатора, която той трябва да планира внимателно: например за два компонента, два разтвора с концентрации съответно $(1.0 \times 10^{-4}M, 2.0 \times 10^{-4}M)$ и $(2.0 \times 10^{-4}M, 4.0 \times 10^{-4}M)$ представляват линейно зависими вектори (втория е два пъти по-голям от първия) и не могат да бъдат полезни при определяне на каквито и да е чувствителности на която и да е дължина на вълната по простата причина, че абсорбцията за втория разтвор на всяка дължина на вълната ще е два пъти по-голяма от тази на първия разтвор. Това лесно може да се провери математически по следния начин - уравнението на Буге-Ламберт-Беер за двата разтвора (всеки с два компонента) е следното:

$$a_{1,\lambda} = c_{1,1} k_{1,\lambda} + c_{1,2} k_{2,\lambda}$$

$$a_{2,\lambda} = c_{2,1} k_{1,\lambda} + c_{2,2} k_{2,\lambda}$$

Тъй като концентрациите на компонентите във втория разтвор са двойни, т.е.

$$c_{2,1} = 2c_{1,1} \text{ и } c_{2,2} = 2c_{1,2} \text{ то}$$

$$a_{2,\lambda} = c_{2,1} k_{1,\lambda} + c_{2,2} k_{2,\lambda} = 2(c_{1,1} k_{1,\lambda} + c_{1,2} k_{2,\lambda}) = 2 a_{1,\lambda}$$

Това на практика означава, че това не са две уравнения с две неизвестни ($k_{1,\lambda}$ и $k_{2,\lambda}$), а само едно уравнение, от което не могат да се намерят двете неизвестни.

Ако обаче разтворите са подготвени правилно то матрицата на чувствителностите може да се намери по следния начин

$$A_{M,L} = C_{M,N} K_{N,L}$$

$$C_{M,N}^T A_{M,L} = C_{M,N}^T C_{M,N} K_{N,L}$$

$$(C_{N,M}^T C_{M,N})^{-1} C_{M,N}^T A_{M,L} = (C_{N,M}^T C_{M,N})^{-1} (C_{N,M}^T C_{M,N}) K_{N,L} \quad (14.4)$$

$$(C_{N,M}^T C_{M,N})^{-1} C_{M,N}^T A_{M,L} = I_{N,N} K_{N,L}$$

$$K_{N,L} = (C_{N,M}^T C_{M,N})^{-1} C_{M,N}^T A_{M,L}$$

След като се намери матрицата на чувствителностите концентрацията на поредица от неизвестни разтвори (S на брой), които са смес от същите компоненти, може да бъде намерена, ако те се измерят на същите дължини на вълните. За тях ще е изпълнена зависимост, аналогична на уравнение (14.3); тяхната абсорбция и концентрация са отбелязани с прим, за да се различават от абсорбцията и концентрацията на стандартите.

$$A'_{S,L} = C'_{S,N} K_{N,L}$$

$$A'_{S,L} K_{L,N}^T = C'_{S,N} K_{N,L} K_{L,N}^T$$

$$A'_{S,L} K_{L,N}^T (K_{N,L} K_{L,N}^T)^{-1} = C'_{S,N} (K_{N,L} K_{L,N}^T) (K_{N,L} K_{L,N}^T)^{-1} \quad (14.5)$$

$$A'_{S,L} K_{L,N}^T (K_{N,L} K_{L,N}^T)^{-1} = C'_{S,N} I_{N,N}$$

$$C'_{S,N} = A'_{S,L} K_{L,N}^T (K_{N,L} K_{L,N}^T)^{-1}$$

За да има матрицата $(K_{N,L} \ K_{L,N}^T)$ детерминанта, различна от нула, т.е. за да могат горните равенства да се изпълнят, то трябва $\text{rang}(K_{N,L}) \geq N$. Необходимо условие за това е $L \geq N$, а достатъчно условие е дължините на вълните така да са избрани, че компонентите да абсорбират коренно различно лъчението на тях. На практика, изследователят избира тези дължини на вълните и може да осигури изпълнението на това условие.

Въпроси и задачи

Задача 14.1. Наименовайте тези три елемента, $a_{m,l}$, $c_{m,n}$ и $k_{n,l}$, на матриците $A_{M,L}$, $C_{M,N}$ и $K_{N,L}$ от (14.4). А какво на практика представлява елементът $c'_{s,n}$ от матрицата $C'_{S,N}$ от (14.5)?

Задача 14.2. Задачата разглежда доказателството на твърдението, че броя стандарти трябва да е по-голям или равен на броя компоненти, т.е. $M \geq N$.

От линейната алгебра е известно следното неравенство между ранговете на трите матрици A , B и AB :

$$\text{rank}(AB) \leq \min[\text{rank}(A), \text{rank}(B)]$$

Също така, очевидни са следните две неща: 1) рангът на правоъгълна матрица не може да е по-голям от най-малката и размерност, както и 2) рангът на транспонираната матрица е равен на ранга на матрицата, която се транспонира.

Допуснете, че имате по-малко стандарти, отколкото компоненти, т.е. $M < N$.

а) Какво ще е изпълнено за ранга на матрицата $C_{M,N}$? Например, кое ще е вярно от двете: $\text{rank}(C_{M,N}) \leq M$ или $\text{rank}(C_{M,N}) \leq N$?

б) Какво ще е изпълнено за ранга на матрицата $C_{N,M}^T$?

в) Какво ще е изпълнено за ранга на матрицата $C_{N,M}^T C_{M,N}$?

d) Ще можем ли да намерим тогава обратна матрица на $C_{N,M}^T C_{M,N}$?

Задача 14.3. Задачата разглежда доказателството на твърдението, че броя на дължините на вълните трябва да е по-голям или равен на броя компоненти, т.е. $L \geq N$.

Допуснете, че имате по-малко дължини на вълните, отколкото компоненти, т.е. $L < N$.

a) Какво ще е изпълнено за ранга на матрицата $K_{N,L}$? Например, кое ще е вярно от двете: $\text{rank}(K_{N,L}) \leq L$ или $\text{rank}(K_{N,L}) \leq N$?

b) Какво ще е изпълнено за ранга на матрицата $K_{L,N}^T$?

c) Какво ще е изпълнено за ранга на матрицата $K_{N,L} K_{L,N}^T$?

d) Ще можем ли да намерим тогава обратна матрица на $K_{N,L} K_{L,N}^T$?