

Семинар 14

Многокомпонентен анализ на смеси чрез техните УВ-Вид спектри

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)?

Решение: Записът в (14.4) изразява закона на Буге-Ламберт-Беер. Смесът на отделните елементи е следният:

$a_{m,l}$, - абсорбцията на m -тия стандарт на l -тата дължина на вълната;

$c_{m,n}$ - концентрацията на n -тия компонент в m -тия стандарт;

$k_{n,l}$, - чувствителността на n -тия компонент l -тата дължина на вълната.

Вторите зависимости (14.5) изразяват също изразява закона на Буге-Ламберт-Беер, но за неизвестните разтвори. Тогава $c'_{m,n}$ е концентрацията на n -тия компонент в m -тия неизвестен разтвор.

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 (или BA):

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

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 $\text{rank}(C_{M,N}) \leq N$?

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

c) 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 $C_{N,M}^T C_{M,N}$?

Решение: Ако допуснем, че имате по-малко стандарти, отколкото компоненти, т.е. $M < N$, то:

a) Рангът на матрицата $C_{M,N}$ няма да е по-голям от най-малката и размерност, в случая M . Значи ще имаме $\text{rank}(C_{M,N}) \leq M < N$.

b) Матрицата $C_{N,M}^T$ има същия ранг като $C_{M,N}$, следователно $\text{rank}(C_{N,M}^T) \leq M$.

c) $\text{rank}(C_{N,M}^T C_{M,N}) \leq \min[\text{rank}(C_{M,N}), \text{rank}(C_{N,M}^T)] \leq M < N$. Следователно $\text{rank}(C_{N,M}^T C_{M,N}) \leq M < N$.

d) Размерността на матрицата $C_{N,M}^T C_{M,N}$ е N на N , като $N > M$, а нейният ранг е по-малък или равен на M и по-малък от N . Следователно $\text{rank}(C_{N,M}^T C_{M,N}) < N$ и нейната детерминанта е нула и за нея не може да се намери (изчисли) обратна матрица, както е необходимо в (14.4).

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 $K_{N,L} K_{L,N}^T$?

Решение: Ако допуснем, че имате по-малко дължини на вълните, отколкото компоненти, т.е. $L < N$, то:

a) Рангът на матрицата $K_{N,L}$ няма да е по-голям от най-малката и размерност, в случая L . Значи ще имаме $\text{rank}(K_{N,L}) \leq L < N$.

b) Матрицата $K_{L,N}^T$ има същия ранг като $K_{N,L}$, следователно $\text{rank}(K_{L,N}^T) \leq L < N$.

c) $\text{rank}(K_{N,L}K_{L,N}^T) \leq \min[\text{rank}(K_{N,L}), \text{rank}(K_{L,N}^T)] \leq L < N$. Следователно $\text{rank}(K_{N,L}K_{L,N}^T) \leq L < N$.

d) Размерността на матрицата $K_{N,L}K_{L,N}^T$ е N на N , като $N > L$, а нейният ранг е по-малък или равен на L и по-малък от N . Следователно $\text{rank}(K_{N,L}K_{L,N}^T) < N$ и нейната детерминанта е нула и за нея не може да се намери (изчисли) обратна матрица, както е необходимо в (14.5).

Практически задачи

Задача С1. Отворете Excel файла `seminar14_multica.xls`. Разгледайте таблицата (worksheet) "MultiCompAnalysis" в която са извършени матричните операции, описани в (14.4) и (14.5). Обърнете внимание, че броят на стандартните разтвори е пет, $M = 5$, броят на компонентите е три, $N = 3$, броят на дължините на вълните (детекторите) е девет, $L = 9$, а броят на неизвестните разтвори е три, $S = 3$.

Задача С2. Във файла `seminar14_multica.xls` отворете таблицата (worksheet) "work" и направете изчисленията по подобие на тези в таблица "MultiCompAnalysis". Това са поредица от изчисления, които дават следните две зависимости:

$$K_{3,9} = (C_{3,5}^T C_{5,3})^{-1} C_{3,5}^T A_{5,9}$$

$$C'_{3,3} = A'_{3,9} K_{9,3}^T (K_{3,9} K_{9,3}^T)^{-1}$$

Задача С3. В таблицата (worksheet) "work" на файла `seminar14_multica.xls` намерете в клетки F19 и M32, съответно детерминантите на матриците $(C_{N,M}^T)$

$C_{M,N}$) и $(K_{N,L} K_{L,N}^T)$. Различни ли са от нула?

Задача С4. Създайте нова таблицата (worksheet) "Multi6" във файла seminar14_multica.xls. С мишката се отива на означението на таблицата "work" и се кликва с десния бутон на мишката. От локалното меню изберете Insert... и от появилия се прозорец изберете иконата worksheet. Копирайте тази част от данните от таблица "work", която отговаря на първите 6 дължини на вълните (това е правоъгълника A1:K9). Повторете изчисленията от задача С3. Внимавайте за размерността на матриците - някои от тях ще имат различна размерност.

Задача С5. Реалните стойности на концентрациите са 10^{-4} пъти по-малки: например концентрацията на втория компонент в третия стандарт е 20×10^{-4} mol/l (това е във всички таблици на файла, но тук конкретно става въпрос за таблицата "MultiCompAnalysis"). Тогава стойностите на чувствителностите са „занижени“ толкова пъти: например реалната стойност на чувствителността на втория компонент на третата дължина на вълната (в клетка K14) е 0.018×10^4 l/mol. Имайки предвид това, какво стои в клетки C3, G4 и M14 и каква стойност има? Пишете мерните единици след величините!

Задача С6. Стартирайте програмата STATISTICA. Копирайте данните от таблицата "MultiCompAnalysis" изчислете чувствителностите.

Ако не можете да се справите с изчисленията, на поддиректорията stats са дадени два файла - sem14c06.sta и sem14c06.stw, в които са данните и резултатите от регресията.