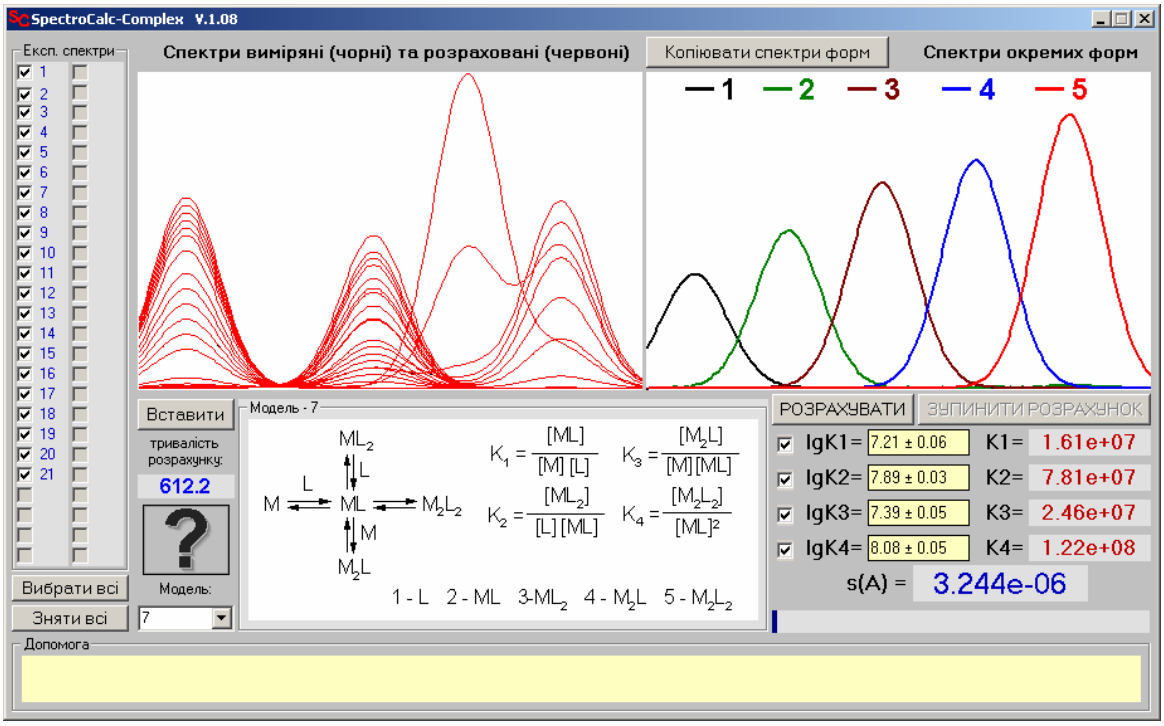
Комп’ютерна програма
SpectroCalc-Complex ®

(c) 2010-2014 Львівський національний університет імені Івана Франка

Ігор Пацай (програмування, алгоритм, тестування)

Олена Совин (алгоритм, редагування, апробація на змодельованих та реальних системах)



http://www.franko.lviv.ua/faculty/Chem/spectrocalc2/index.htm

ЗМІСТ

Загальна інформація 2

Вхідні дані 2

Порядок роботи з програмою 3

Методика експерименту 7

Приклади з файлу test.xls 8

Авторські права та умови користування програмою 9

Загальна інформація

Ця програма призначена для математичної обробки серії електронних спектрів поглинання розчинів для з'ясування моделі комплексоутворення, розрахунку умовних ступеневих констант стійкості комплексів та спектральних характеристик окремих забарвлених форм системи (реагенту-ліганда та комплексів).

Програма не вимагає інсталяції та не асоціює себе у реєстрі Windows з жодним типом файлів. Опис файлів:

SC-complex.exe – основний файл програми

Msvbvm50.dll – файл динамічної бібліотеки Visual Basic 5 (якщо ваша система Windows вже має цей файл, то його можна видалити)

help.pdf – файл, який Ви зараз читаєте :-)

test.xls – файл Excel з математично змодельованими системами (різні моделі комплексоутворення). Ці дані можна використовувати для вивчення роботи програми (див. далі).

Вхідні дані

Вхідними даними, з якими працює програма, є серія спектрів розчинів з певним вмістом реагенту та металу. **Важливо, щоб ці розчини мали однакове pH та іонну силу** – від цього залежить правильність результатів розрахунку умовних констант стійкості комплексів. Фоновий електроліт (для підтримання однакової іонної сили розчинів) та компоненти буферу (для підтримання однакового pH розчинів) повинні бути індиферентними щодо реагенту-ліганда та іонів металу (не взаємодіяти з ними). Експериментальні дані потрібно занести у числову таблицю такого формату:

555	**1**	**2**	**3**	**...**	**n**
l	$\mathbf{C_{1,R}}$	$\mathbf{C_{2,R}}$	$\mathbf{C_{3,R}}$	**...**	$\mathbf{C_{4,R}}$
X	$\mathbf{C_{1,M}}$	$\mathbf{C_{2,M}}$	$\mathbf{C_{3,M}}$	**...**	$\mathbf{C_{n,M}}$
$\boldsymbol{\lambda_1}$	A_{11}	A_{12}	A_{13}	…	A_{1n}
$\boldsymbol{\lambda_2}$	A_{21}	A_{22}	A_{23}	…	A_{2n}
$\boldsymbol{\lambda_3}$	A_{31}	A_{32}	A_{33}	…	A_{3n}
…	…	…	…	…	…
$\boldsymbol{\lambda_m}$	A_{m1}	A_{m2}	A_{m3}	…	A_{mn}

де число 555 – ідентифікатор службових рядків таблиці,

l – товщина поглинального шару (см),

X – ціле число дати експерименту у форматі ДДММРР,

n – кількість спектрів=кількість розчинів (≤50),

m – кількість точок на одному спектрі (≤1000),

$C_{n,M}$ – молярна концентрація металу в n-му розчині ($C_{1,M}$ має бути 0, тобто перший розчин не повинен містити металу),

$C_{n,R}$ – молярна концентрація реагенту в n-му розчині ($C_{n,R}$ можуть бути однаковими для всіх розчинів),

λ_i – довжина хвилі (нм),

A_{ij} – оптична густина j-го розчину при λ_i.

Отже, перші три рядки таблиці містять загальну інформацію (товщина поглинального шару, дата експерименту) та дані про склад розчинів (номер розчину, загальні концентрації реагенту і металу), а решта – власне самі спектри. Спектри слід вимірювати в однаковому діапазоні довжин хвиль і з однаковим кроком (переважно 1-2 нм). Якщо в певному діапазоні довжин хвиль поглинання відсутнє у всіх розчинах, то відповідні рядки таблиці бажано видалити (скоротити діапазон спектрів) – це скоротить тривалість розрахунку. Наприклад, Ви виміряли спектри усіх розчинів в діапазоні 200-900 нм і переконались, що поглинання в межах 200-320 і 690-900 нм відсутнє. В такому випадку у таблицю слід ввести дані в межах 320-690 нм.

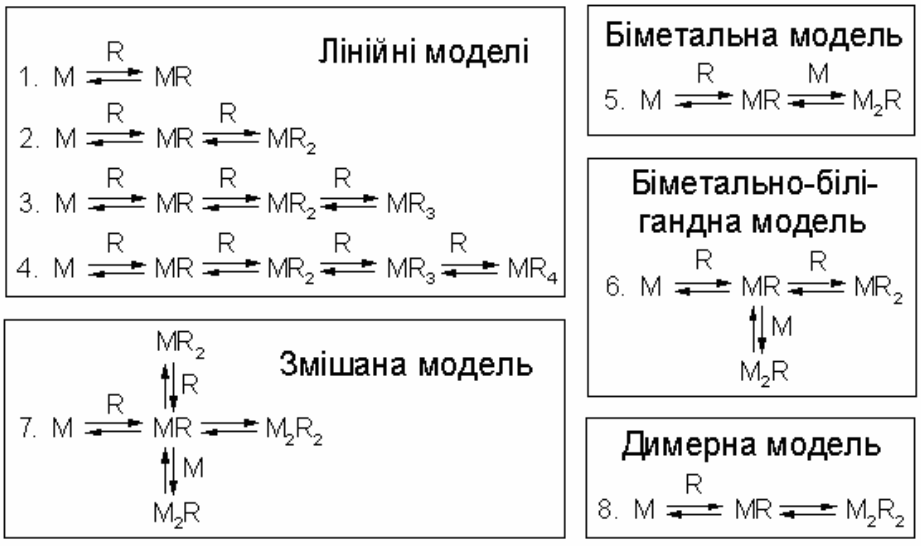
Приклади правильно оформлених таблиць з вхідними даними є у файлі test.xls (зверніть увагу на "калькуляторний" формат чисел: 2.45E-5 означає $2{,}45\cdot10^{-5}$):

Вхідні дані завантажують у програму через буфер обміну комп'ютера (спосіб copy/paste). Табличка з вхідними даними створюється у файлі зручної для Вас програми (Excel, Origin, Word тощо – головне, щоб формат цієї таблиці був правильний). Ви відкриваєте цей файл, виділяєте всі клітинки цієї таблиці, задаєте команду "Копіювати" (Copy), а потім в нашій програмі – тиснете кнопку "Вставити". Якщо формат таблиці і даних в ній був правильний, то спектри успішно перенесуться у програму. Візуально ви це побачите у лівому вікні (програма виводить виміряні спектри чорним кольором). Спробуйте в такий спосіб переносити дані з нашого файлу test.xls – виділіть мишкою таблицю (кольорові клітинки), натисніть кнопку "Копіювати" (Copy), відкрийте програму SpectroCalc-Complex і натисніть кнопку "Вставити".

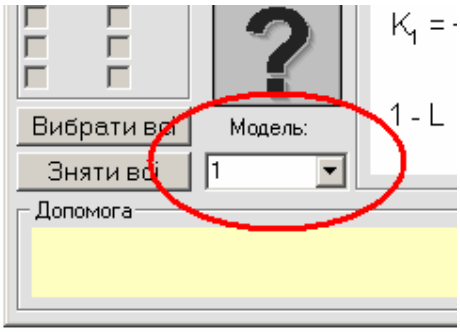
Порядок роботи з програмою

(на прикладі №2 з файлу test.xls)

Внесіть у програму вхідні дані прикладу №2 з файлу test.xls. Перед тип, як розпочати розрахунки слід вибрати модель комплексоутворення. У поточній версії програми (1.08) закладено 8 моделей:



Після внесення у програму вхідних даних необхідно визначитись із моделлю комплексоутворення. Виберіть модель №2 за допомогою ниспадного меню:



Якщо модель комплексоутворення Вам не відома, то можна послідовно здійснити розрахунок для всіх моделей – правильною буде та модель, для якої розраховані спектри найкраще відповідатимуть експериментальним і, відповідно, значення **s** (стандартного відхилення) – буде мінімальним. Інший спосіб – в меню "Модель" вибрати "Автовибір". В цьому випадку програма сама здійснить розрахунок для всіх моделей і вибере найкращу (наберіться терпіння – такий розрахунок є доволі тривалим).

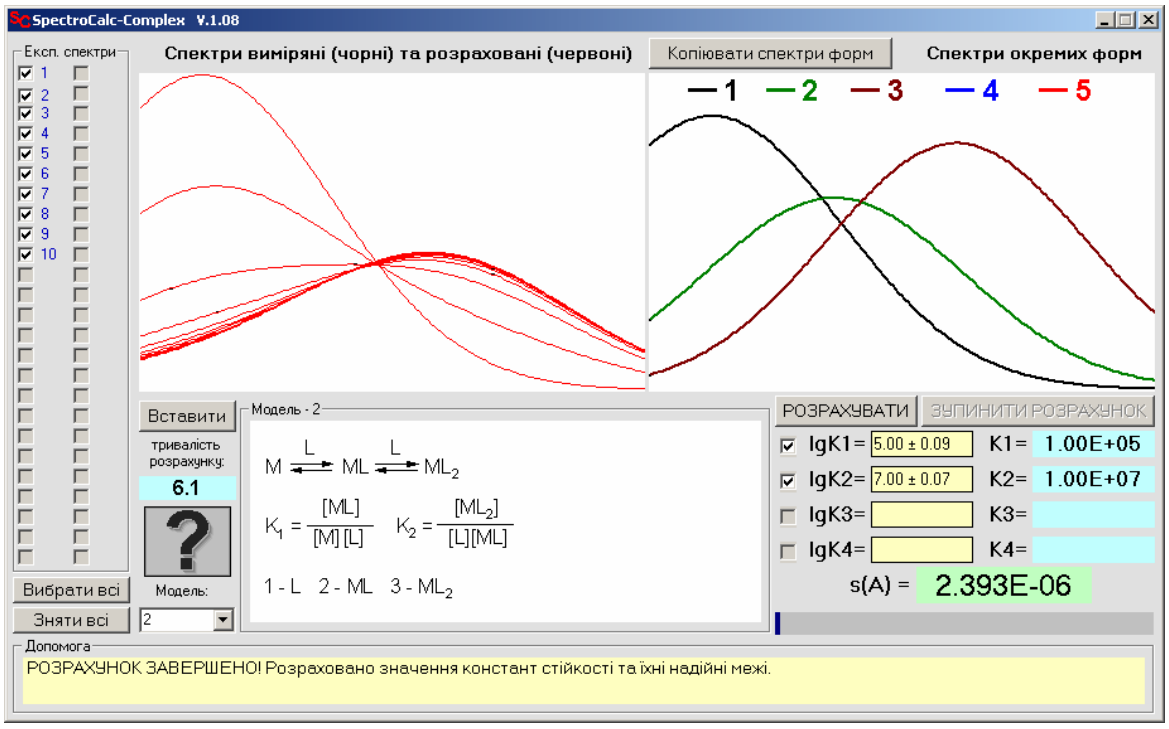
Після вибору моделі розпочинаємо розрахунки кнопкою "РОЗРАХУВАТИ". Алгоритм грунтується на ітераційному методі оптимізації і детально описаний у відповідній статті (див. розділ "Авторські права та умови користування програмою"). Стисло його можна описати так. Шляхом послідовних наближень програма шукає такі значення констант стійкості комплексів, для яких експериментально виміряні спектри найкраще відповідатимуть математично розрахованим. Кількісною характеристикою такої відповідності є значення стандартного відхилення:

$$s(A) = \sqrt{\frac{\sum (A_e - A_p)^2}{n}}$$

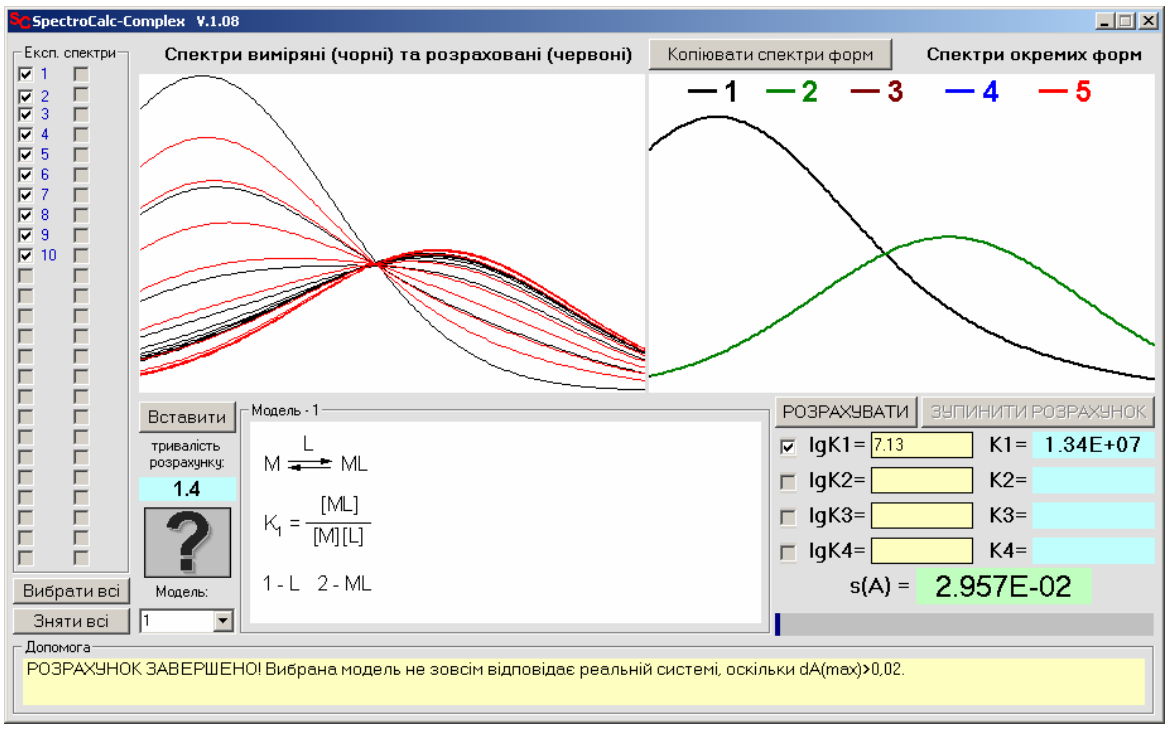
де A_e – експериментально виміряні оптичні густини;
A_p – розраховані оптичні густини;
n – загальна кількість точок на всіх спектрах.

Під час розрахунків програма виводить біжучі значення констант стійкості, спектри розчинів (виміряні і розраховані), а також спектри окремих форм системи. Можна зауважити, як в процесі розрахунку розраховані спектри поступово "наближаються" до виміряних, а стандартне відхилення зменшується.

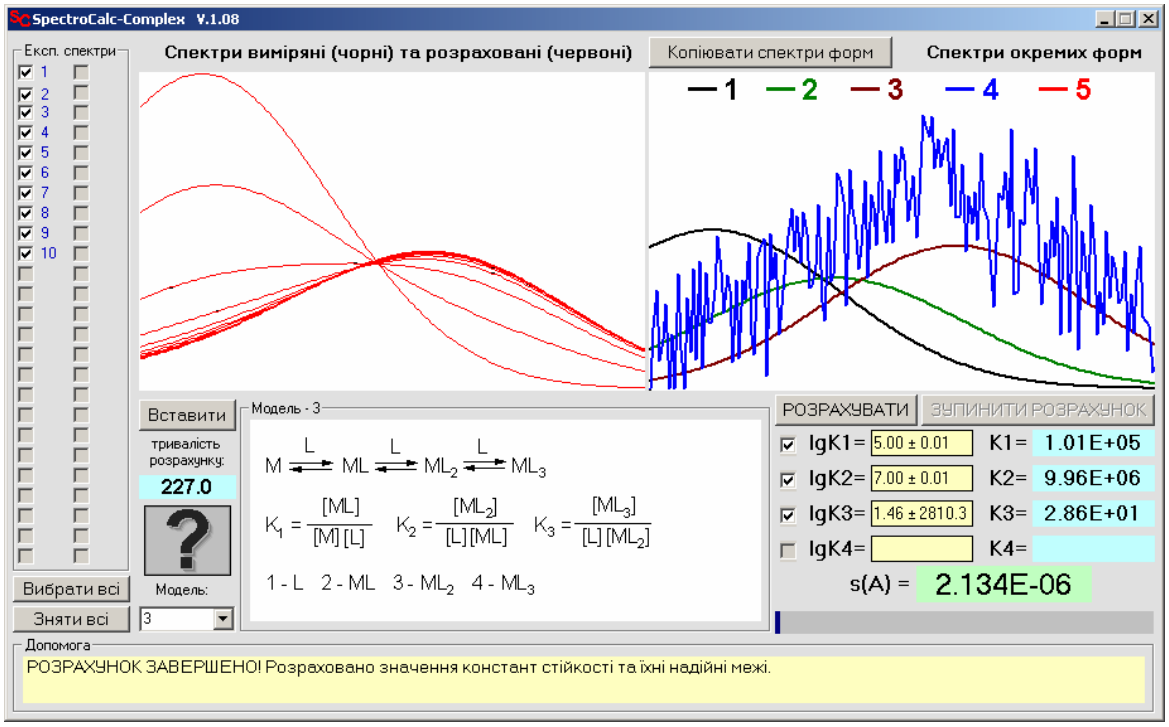
Після завершення розрахунку програма виводить значення констант стійкості у логарифмічному ($lgK_{ст}\pm\Delta lgK_{ст}$) та звичайному ($K_{ст}$) форматі, кінцеве значення стандартного відхилення **s** та спектри забарвлених форм системи (у правому вікні) у вигляді графіків залежності ε від λ. В інформаційному полі (нижня частина вікна програми) з'явиться повідомлення "РОЗРАХУНОК ЗАВЕРШЕНО. Розраховано значення констант стійкості та їхні надійні межі":



Якщо програма не зможе знайти значення констант стійкості, для яких розраховані спектри задовільно співпадатимуть із виміряними, то в інформаційному полі з'явиться повідомлення "РОЗРАХУНОК ЗАВЕРШЕНО. Вибрана модель не зовсім відповідає реальній системі, оскільки dA(max)>0.02" (значення dA(max) – це максимальне відхилення розрахованої оптичної густини від виміряної). В такому випадку доцільно спробувати іншу модель комплексоутворення. Не зважаючи на те, що розрахунок виявився невдалим програма виводить кінцеве значення констант стійкості (але без надійних інтервалів $\pm\Delta\lg K_{ст}$) та спектри забарвленим форм. Для прикладу спробуйте розрахунок даних з таблиці №2 файлу test.xls у моделі №1:

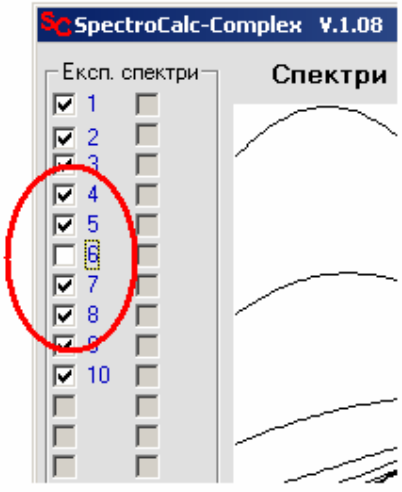


На правильність розрахунків і, відповідно, вибраної моделі комплексоутворення вказує не лише низьке значення **s** та збіжність спектрів. Необхідно також звернути увагу на значення констант стійкості та форму спектрів окремих забарвлених форм. Для кращого розуміння розглянемо це на конкретному прикладі. Спробуйте розрахунок даних з таблиці №2 файлу test.xls у моделі №3:



"Неплавний" вигляд спектру форми №4 (ML_3) разом з низьким і неточним значенням відповідної константи стійкості ($lgK_3 = 1,46 \pm 2810,3$) вказують на те, що реально ця форма не утворюється і слід вибрати модель комплексоутворення, де відповідна рівновага ($ML_2 + L \leftrightarrows ML_3$) відсутня – тобто модель №2.

Окрім цього проблеми під час розрахунку можуть бути пов'язані із похибками вимірювань. Якщо є підозра, що певний спектр виміряно неточно, то можна спробувати вилучити його з розрахунку. Для цього потрібно зняти відповідну позначку з чекбоксу поля "Експ. спектри"



і знову виконати розрахунок.

Також в програмі передбачено "заморожування" констант стійкості. Якщо значення певної константи добре відоме і немає потреби її уточнювати, то можна зняти відповідну позначку з чекбоксу програми, а перед розрахунком вказати значення lgK_i у відповідному полі:



Якщо розрахунок сильно затягнувся у часі і не видно прогресу (зменшення **s**, зближення розрахованих і виміряних спектрів), то можна достроково припинити розрахунок (натиснувши відповідну кнопку) – при цьому, зрозуміло, одержані результати можуть суттєво відрізнятись від істинних.

Методика експерименту

Вхідними даними, з якими працює програма, є серія спектрів розчинів з різним співвідношенням концентрацій реагенту та металу. **Важливо, щоб ці розчини мали однакове pH та іонну силу** – від цього залежить правильність результатів розрахунку умовних констант стійкості комплексів. Фоновий електроліт (для підтримання однакової іонної сили розчинів) та компоненти буферу (для підтримання однакового pH розчинів) повинні бути індиферентними щодо реагенту-ліганда та іонів металу (не взаємодіяти з ними).

Якщо реагент сам є забарвленою сполукою, то доцільно приготувати серію розчинів з однаковою загальною концентрацією реагента і різним вмістом металу. Концентрацію реагенту вибирають таким чином, щоб максимальне значення оптичної густини розчину не перевищувало 0,6-0,7 (для максимальної точності експерименту). Для забезпечення однакової іонної сили у кожен розчин вводять індиферентний фоновий електроліт. Ми переважно для цього використовуємо NaCl чи $LiNO_3$, концентрація якого в кожному розчині становить 0,1 моль/л. Для забезпечення потрібного pH слід використовувати буфер з достатньою буферною ємністю.

Замість серії розчинів можна приготувати лише один розчин значного об'єму з певним вмістом реагенту і міряти його спектр після кожного додавання стандартного розчину металу. Оскільки ми використовуємо саме другий спосіб, то опишемо його детальніше.

1. У мірну колбу на 250 мл додають необхідний об'єм розчину реагента, 5-10 мл буферу 10 мл 2,5 М NaCl чи $LiNO_3$ і доливають дистильованої води до мітки.

2. Ретельно перемішують розчин і переливають у стакан на 300 мл. У стакан кидають магнітик (у тефлоновій оболонці) і ставлять на магнітну мішалку.

3. Відбирають дозатором ~3 мл розчину у кювету спектрофотометра. Ми користуємось кюветами 1x1 см (висота 4 см). Якщо у Вас інші кювети, то слід відібрати такий об'єм розчину, який необхідний для заповнення кювети.

4. Міряють спектр розчину з кроком 1-2 нм. Якщо у Вас ручний спектрофотометр (не скануючий), то доцільно збільшити крок до 5-10 нм, щоб скоротити час вимірювання.

5. Розчин з кювети переливають назад у стакан (бажано максимально кількісно). Кювету не споліскують водою!

6. Дозатором додають у розчин 0,5 мл стандартного розчину металу і повертаються до етапу №3.

Етапи 3-6 виконують 20-50 разів щоб виміряти спектри розчинів з різним співвідношенням концентрацій реагенту та металу. Концентрація стандартного розчину металу повинна бути такою, щоб в результаті одержати декілька спектрів розчинів із вмістом металу, меншим за вміст реагенту і решта із вмістом металу, більшим за вміст реагенту. Перший спектр серії відповідатиме розчину, що взагалі не містить металу.

Після вимірювань спектрів слід розрахувати загальні концентрації реагенту і металу і заповнити таблицю вхідних даних (див. розділ "Вхідні дані"). Для додаткового підвищення точності доцільно перед заповненням кювети 2-3 рази споліскувати її досліджуваним розчином. Тобто пункт №3 виконувати так: налити 3 мл розчину у кювету і вилити його назад у стакан, налити і вилити, налити і вилити. Так можна усунути похибку, що зумовлена некількісним виливанням попереднього розчину з кювети.

При розрахунку загальних концентрацій реагенту і металу бажано врахувати розбавлення розчину внаслідок збільшення його об'єму через додавання розчину металу.

Приклади з файлу test.xls

Перед використанням програми для обробки експериментальних даних доцільно опанувати її на готових (змодельованих математично) прикладах. Ми підготували такі приклади у файлі test.xls. Переносити дані з цього файлу у програму "SpectroCalc-Complex" дуже просто: виберіть потрібний приклад, виділіть усі кольорові клітинки, виконайте команду "Копировать" (copy), в нашій програмі клацніть кнопку "Вставити" – спектри будуть успішно перенесені у програму. Після цього можна приступати до розрахунку.

Файл test.xls містить приклади для всіх моделей комплексоутворення, що реалізовані у програмі.

Авторські права та умови користування програмою

Усі права на програму "SpectroCalc-Complex" належать її авторам. Дозволяється без обмежень користуватись програмою в наукових дослідженнях чи навчальному процесі у будь-яких наукових чи навчальних закладах будь-якої форми власності.

При публікації результатів (статті, тези, дисертації тощо), повністю чи частково одержаних за допомогою програми "SpectroCalc-Complex", необхідно посилатися на її авторів. Стаття про "SpectroCalc-H_5A" опублікована у хімічному журналі "*Вісник Львівського університету. Серія хімічна*". Посилання на цю статтю у публікаціях є обов'язковою умовою користування програмою "SpectroCalc-Complex":

О. Совин, І. Пацай. Програма "SpectroCalc-Complex" для розрахунку констант стійкості комплексних сполук на підставі спектрофотометричних даних // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2013. Вип. 54. С. 192-196.

Цю статтю можна завантажити з веб-сайту журналу:

http://www.lnu.edu.ua/faculty/Chem/visnyk_2013/200-208.pdf

Допускається також посилання на веб-сторінку програми: http://www.lnu.edu.ua/faculty/Chem/spectrocalc2/index.htm

Ви можете без обмежень копіювати програму на різні комп'ютери, передавати іншим особам, вільно (безкоштовно) поширювати у будь-який спосіб. Однак забороняється продавати програму (самостійно чи в складі пакетів програм), використовувати її без дозволу авторів у комерційних проектах, вносити зміни у файли програми.

Програма є продуктом категорії "як є" ("as is"), надається без жодних гарантій правильної і коректної роботи. Автори не несуть відповідальності за збитки (прямі чи опосередковані), зумовлені цією програмою.

Ми будемо дуже вдячні Вам за побажання, рекомендації, відгуки, повідомлення про помилки в роботі програми, які можна надсилати електронною поштою на адресу: i_patsay@franko.lviv.ua

автори