

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики
Кафедра физики**

Физика

«Определение числа компонентов смеси по рангу матрицы оптических плотностей»

Выполнение лабораторной работы

Методические указания для студентов всех форм обучения
по направлениям подготовки:

13.03.01 — Теплоэнергетика и теплотехника

18.04.01 — Химическая технология

Составители:

Е.А. Яшкевич

И.Э. Апакова

Т.С. Гусарова

К.А.Крюков

Утверждено
на заседании кафедры физики
13.04.2021г., протокол №6

Рецензент профессор кафедры физики ВШТЭ СПбГУПТД,
канд. физ.-мат. наук А.Л. Ашкалунин

Методические указания соответствуют программам и учебным планам дисциплины «Физика» для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника» и 18.04.01 «Химическая технология». В указаниях представлено описание лабораторной работы «Определение числа компонентов смеси по рангу матрицы оптических плотностей». В них подробно изложены основные этапы по технике выполнения данной работы, что существенно облегчает задачу обучаемого.

Методические указания предназначены для бакалавров и магистров очной и заочной форм обучения.

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в
качестве методических указаний.

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю.
- Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 04.06.2021 г. Рег.№ 36/21

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

1. Основной закон светопоглощения

Световая волна несет с собой поток энергии электромагнитного поля. При взаимодействии с частицами вещества некоторая доля электромагнитной энергии поглощается последними и переходит в энергию колебаний электрических зарядов в атомах и молекулах.

Рассмотрим пучок параллельных лучей, распространяющийся в прозрачной поглощающей среде (рис. 1.1). Обозначим начальную интенсивность светового потока через I_0 . Пройдя в среде путь l , световой поток ослабляется, и его интенсивность $I(l)$ становится меньше первоначальной I_0 .

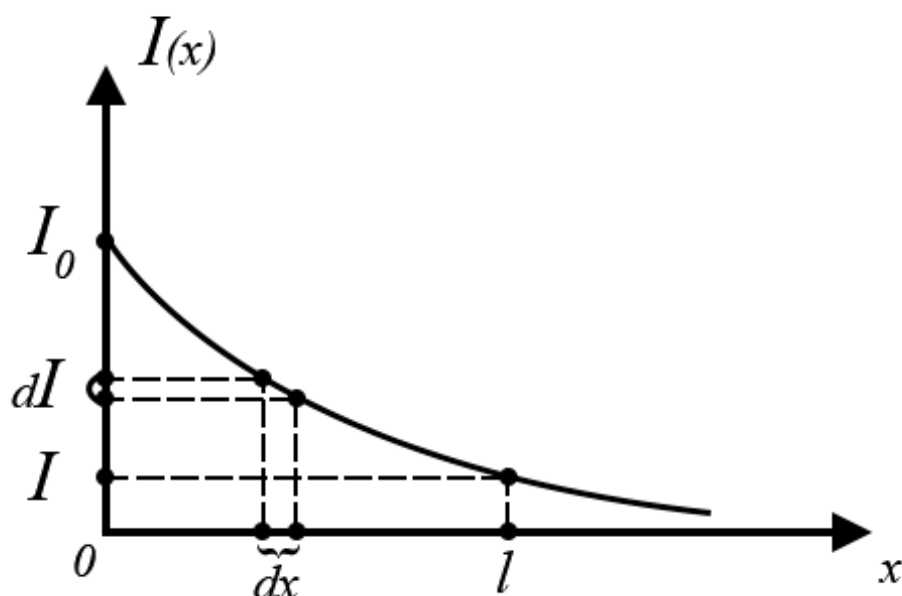


Рис. 1.1. Поглощение света в слое толщиной l прозрачного вещества

Выделим далее участок среды толщиной dx . Интенсивность потока, прошедшего путь $x + dx$, равная $I + dI$, будет еще меньше, чем I , то есть $dI < 0$. Величина dI представляет собой световой поток, поглощенный на участке dx . Она пропорциональна толщине этого участка dx и интенсивности падающего на этот участок света $I(x)$, то есть:

$$-dI = \alpha I(x)dx, \quad (1.1)$$

где α — коэффициент поглощения. Разделяя переменные в выражении (1.1) и интегрируя:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I(x)} = -\int_0^l \alpha dx \quad (1.2)$$

получим окончательное выражение для интенсивности света, прошедшего среду определенной толщины l :

$$I(l) = I_0 e^{-\alpha l}. \quad (1.3)$$

При поглощении света веществами, растворенными в практически не поглощающем растворителе (например, в чистой воде), коэффициент поглощения α часто пропорционален молярной концентрации C растворенного вещества:

$$\alpha = \gamma \cdot C, \quad (1.4)$$

где γ - мольный коэффициент поглощения. В тех случаях, когда эта пропорциональность выполняется, это соотношение называют **законом Бера**. Для таких растворов **закон Бугера — Ламберта** принимает вид:

$$\ln \frac{I_0}{I(x)} = \alpha \cdot x = \gamma \cdot C \cdot x, \quad (1.5)$$

и величина C характеризует количество молекул растворенного вещества, приходящееся на единицу площади прошедшего пучка.

Удобнее пользоваться величиной $\lg \frac{I_0}{I(x)} = D$, которая называется **оптической плотностью**, тогда закон Бугера — Ламберта — Бера примет вид:

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot x, \quad (1.6)$$

где ε - **молярный коэффициент экстинкции** — величина постоянная для растворов данного вещества при определенной длине волны и не зависит от

концентрации раствора. Численное значение его равно оптической плотности раствора с концентрацией 1 моль при величине слоя поглощения 1 см.

Закон Бугера — Ламберта — Бера применим и к растворам, содержащим несколько поглощающих веществ, при условии, что между разными соединениями отсутствует взаимодействие. Тогда для системы, состоящей из n компонентов, справедлив **закон аддитивности** (1.7), то есть общее свойство многокомпонентной системы складывается из свойств отдельных компонентов:

$$D = \varepsilon_1 c_1 d + \varepsilon_2 c_2 d + \dots + \varepsilon_n c_n d = d \sum_{i=1}^n \varepsilon_i c_i, \quad (1.7)$$

где $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ — молярные коэффициенты экстинкции;
 c_1, c_2, \dots, c_n — молярные концентрации компонентов смеси; d — толщина поглощающего слоя.

На использовании принципа аддитивности основаны практически все методы количественного спектрофотометрического анализа многокомпонентных смесей.

Существуют ограничения применимости закона Бугера — Ламберта - Бера. Основным условием ограниченности закона является его выполнение только при описании поглощающих (абсорбционных) свойств разбавленных растворов. При высоких концентрациях среднее расстояние между частицами вещества уменьшается, и каждая частица способна влиять на распределение заряда соседней, что может изменить способность частицы поглощать излучение данной длины волны, и возникнет отклонение от линейной зависимости $D = f(C)$.

Отклонения от закона возникают также вследствие зависимости молярного коэффициента экстинкции ε от показателя преломления раствора, поскольку при увеличении концентрации изменяется показатель преломления.

Закон выполняется при условии неизменности природы центров поглощения. Если при увеличении концентрации происходит ассоциация или диссоциация молекул, или молекулы взаимодействуют с растворителем, образуя новые соединения, нарушается линейность, так как изменяется величина

молярного коэффициента экстинкции ε .

Одним из методов изучения строения вещества является **спектрофотометрический анализ**, основанный на измерении поглощения света в монохроматическом свете, который получают с помощью монохроматоров, являющихся составной частью спектрофотометра. Спектрофотометр позволяет получить спектр поглощения вещества — зависимость оптической плотности D от длины волны света, прошедшего через образец. Зависимость величины светопоглощения от характеристики падающего света (длины волны λ или частоты ν) называют спектром поглощения.

Молекулярные спектры поглощения представляют собой полосы, имеющие максимум. Спектр характеризуется числом максимумов (или полос поглощения), их положением по шкале длин волн (или частот), высотой максимума, формой полос поглощения. В качестве примера на рис. 1.2 представлен вид спектральных кривых в видимой области спектра, измеренных при разных температурах.

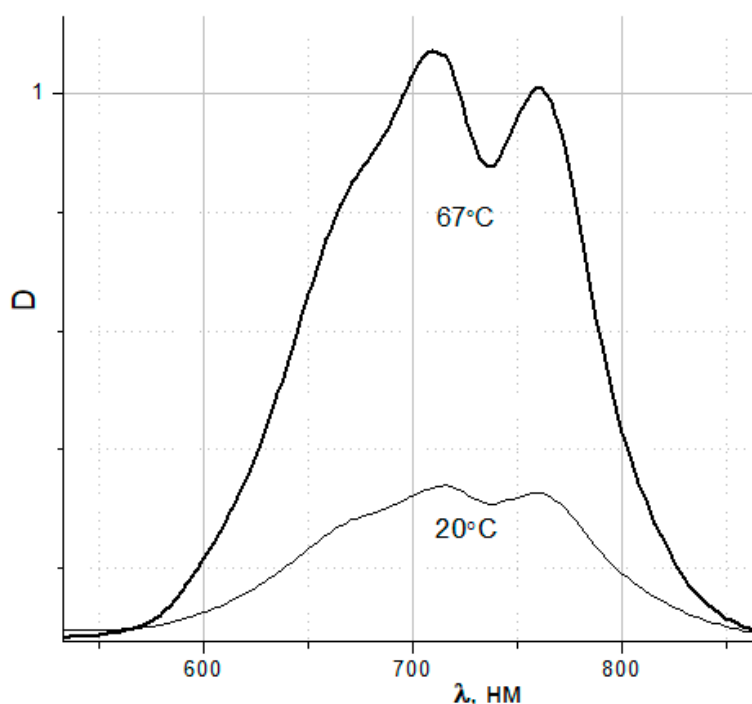


Рис. 1.2. Вид спектральных кривых в видимой области спектра, измеренных при температурах 20 и 67 °С, соответственно

2. Принцип аддитивности

Принцип аддитивности оптических плотностей заключается в том, что *оптическая плотность смеси соединений, подчиняющихся закону Бугера-Ламберта-Бэра и не вступающих в химическое взаимодействие друг с другом, равна сумме парциальных оптических плотностей, отвечающих поглощению света каждым из соединений:*

$$D = \varepsilon_1 c_1 d + \varepsilon_2 c_2 d + \dots + \varepsilon_n c_n d = d \sum_{i=1}^n \varepsilon_i c_i, \quad (2.1)$$

где $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ — молярные коэффициенты экстинкции; c_1, c_2, \dots, c_n — молярные концентрации компонентов смеси; d — толщина поглощающего слоя.

На использовании принципа аддитивности основаны практически все методы количественного спектрофотометрического анализа многокомпонентных смесей.

3. Ранг матрицы

Напомним, что матрицей называется прямоугольная таблица чисел, имеющая m строк и n столбцов:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix}.$$

Числа, составляющие матрицу, называются ее элементами. Прямую, проходящую через элементы $a_{11}, a_{22}, \dots, a_{ii}, \dots$, называют главной диагональю матрицы, а лежащие на ней элементы — диагональными. Матрицы меньшего размера, получаемые из данной матрицы вычеркиванием произвольного числа строк и столбцов, называют ее подматрицами. Ступенчатой называют матрицу,

обладающую тем свойством, что если в какой-либо из ее строк первый отличный от нуля элемент стоит на k -м месте, то во всех последующих строках первые k элементов являются нулями. Ступенчатой, в частности, является любая матрица, все элементы которой, расположенные по одну сторону от главной диагонали, равны нулю. Над матрицей можно производить элементарные преобразования, а именно: 1) делать перестановку любых строк или столбцов; 2) умножать строки или столбцы на число, отличное от нуля; 3) прибавлять к одной строке (или столбцу) другую строку (или столбец), умноженную на любое число.

Рангом матрицы называют наибольшее число ее линейно независимых строк или, что то же самое, наибольшее число ее линейно независимых столбцов. Напомним, что векторы X_1, X_2, \dots, X_n называются линейно зависимыми, если существуют такие числа $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$, не равные нулю одновременно, то справедливо равенство:

$$\alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \dots + \alpha_n X_n = 0.$$

Если указанное равенство имеет место только при $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_n = 0$, то векторы X_1, X_2, \dots, X_n называются линейно независимыми.

В теории матриц доказывается, что при элементарных преобразованиях ранг матрицы не изменяется. Любая матрица при помощи элементарных преобразований может быть приведена к ступенчатой, а ранг ступенчатой матрицы равен числу ее ненулевых строк.

Рассмотрим способ определения ранга матрицы с помощью приведения ее к ступенчатому виду. Преобразуем заданную матрицу

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix}$$

в матрицу A' таким образом, чтобы элементы первой строки остались без изменений, а остальные элементы обеих матриц были связаны соотношением:

$$a'_{ij} = a_{ij} - \frac{a_{i1}}{a_{11}} \cdot a_{1j}. \quad (3.1)$$

Это означает, что для вычисления элемента a'_{ij} матрицы A' из элемента a_{ij} матрицы A необходимо вычесть произведение первых элементов i -й строки и j -го столбца, деленное на «ведущий элемент» — a_{11} , стоящий в верхнем левом углу матрицы A . Другими словами, из каждой строки, начиная со второй, вычитают первую строку, умноженную на отношение первых элементов данной и первой строки. При такой операции все элементы первого столбца матрицы A' , кроме a_{11} , становятся равными нулю:

$$A' = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ 0 & a'_{22} & \dots & a'_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & a'_{m2} & \dots & a'_{mn} \end{pmatrix}.$$

Мысленно выделим в полученной матрице A' подматрицу меньшего размера, получаемую зачеркиванием первого столбца и первой строки матрицы A' , и применим к ней преобразование (3.1). В результате получим матрицу A'' , в которой равны нулю все элементы первого столбца, кроме первого, и все элементы второго столбца, кроме первых двух:

$$A'' = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ 0 & a'_{22} & \dots & a'_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & a''_{mn} \end{pmatrix}.$$

Процесс повторяют до тех пор, пока все элементы ниже главной диагонали не станут равны нулю. В результате получают ступенчатую матрицу, число ненулевых строк которой равно рангу исходной матрицы A .

Пример. Найти ранг матрицы методом элементарных преобразований:

$$A = \begin{pmatrix} 9 & 5 & 1 \\ 6 & 4 & 3 \\ 8 & 5 & 7 \end{pmatrix}.$$

Первый этап. Сделаем нулевыми все элементы матрицы под крайним элементом первой строки. Для этого сначала умножим вторую строку на 4, третью строку — на (-3), получившиеся строки сложим и результат запишем в третью строку, затем умножим первую строку на 2, вторую строку — на (-3/4), получившиеся строки сложим и результат запишем во вторую строку.

Второй этап. Теперь сделаем нулевыми все элементы матрицы под крайним элементом второй строки. Для этого умножим третью строку на 2 и прибавим к ней вторую строку (результат этого действия пишем в третью строку).

$$\begin{pmatrix} 9 & 5 & 1 \\ 6 & 4 & 3 \\ 8 & 5 & 7 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 9 & 5 & 1 \\ 24 & 16 & 12 \\ -24 & -15 & -21 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 9 & 5 & 1 \\ 24 & 16 & 12 \\ 0 & 1 & -9 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 18 & 10 & 2 \\ -18 & -12 & -9 \\ 0 & 1 & -9 \end{pmatrix} \rightarrow \\ \rightarrow \begin{pmatrix} 18 & 10 & 2 \\ 0 & -2 & -7 \\ 0 & 1 & -9 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 18 & 10 & 2 \\ 0 & -2 & -7 \\ 0 & 2 & -18 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 18 & 10 & 2 \\ 0 & -2 & -7 \\ 0 & 0 & -25 \end{pmatrix}.$$

Полученная ступенчатая матрица содержит три ненулевые строки, значит ее ранг равен 3. Следовательно, ранг исходной матрицы также равен 3.

По причинам, связанным с накоплением вычислительных ошибок, перед каждым преобразованием (3.1) целесообразно производить такую перестановку строк и столбцов, чтобы «ведущие элементы» $a_{11}, a'_{22}, a''_{33}$ и т. д. были наибольшими по модулю из всех элементов преобразуемой матрицы (стратегия полного упорядочивания).

4. Стандартное отклонение отдельного измерения

Если в результате n повторных измерений некоторой фиксированной величины получены значения x_1, x_2, \dots, x_n , и случайные погрешности

эксперимента подчиняются нормальному распределению, то наилучшим приближением к истинному значению будет среднее арифметическое:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i.$$

Точность проведенной серии измерений характеризуют стандартным (среднеквадратическим) отклонением отдельного измерения

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}.$$

Квадрат стандартного отклонения называют дисперсией. Если распределение погрешностей является нормальным, то отклонения, превышающие $3s_x$, должны появляться примерно 3 раза на 1000 измерений. Поэтому измерения x_i , для которых $|x_i - \bar{x}| > 3s_x$, обычно отбрасывают, считая их грубыми ошибками.

5. Определение числа компонентов в смеси по рангу матрицы оптических плотностей

Известно, что любой спектр двухкомпонентной системы может быть представлен как линейная комбинация двух других спектров, относящихся к двум произвольным состояниям этой системы. Повторяя аналогичное рассуждение, можно прийти к выводу, что любой спектр n -компонентной системы является линейной комбинацией не более чем n спектров, относящихся к n произвольным состояниям системы. Следовательно, установив минимальное число спектров, линейная комбинация которых обеспечивает представление любой из полученного семейства спектральных кривых, можно оценить число компонентов в системе.

Для наиболее компактного решения поставленной задачи сформулируем ее в терминах матричной алгебры. Пусть имеем n_s растворов, содержащих в различных соотношениях n_c компонентов (нет необходимости, чтобы все n_c

компонентов содержались в каждом растворе). Представим оптические плотности всех этих растворов при n_λ длинах волн в виде матрицы оптических плотностей размера $n_\lambda \times n_s$:

$$D = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & \dots & D_{1n_s} \\ D_{21} & D_{22} & \dots & D_{2n_s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{n_\lambda 1} & D_{n_\lambda 2} & \dots & D_{n_\lambda n_s} \end{pmatrix} \downarrow \text{длины волн.}$$

→

растворы

В матрице D каждая строка отвечает определенной длине волны, а каждый столбец — определенному раствору. Как следует из принципа аддитивности (2.1), каждый элемент D_{ij} матрицы D равен сумме произведений концентраций всех компонентов раствора на их молярные коэффициенты экстинкции при данной длине волны. Следовательно, матрица D может быть представлена в виде произведения матрицы молярных коэффициентов экстинкции E на матрицу концентраций C и длину кюветы:

$$D = ECd,$$

где

$$E = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \dots & \varepsilon_{1n_c} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \dots & \varepsilon_{2n_c} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varepsilon_{n_\lambda 1} & \varepsilon_{n_\lambda 2} & \dots & \varepsilon_{n_\lambda n_c} \end{pmatrix} \downarrow \text{длины волн,}$$

→

компоненты

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n_s} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n_s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{n_c 1} & c_{n_c 2} & \dots & c_{n_c n_s} \end{pmatrix} \downarrow \text{компоненты.}$$

→

растворы

Матрица E имеет размер $n_\lambda \times n_c$; ее строки отвечают различным длинам волн, а столбцы — различным компонентам. Матрица C имеет размер $n_c \times n_s$; ее строки отвечают различным компонентам, а столбцы — различным растворам. В теории матриц доказывается, что ранг матрицы-произведения не может превышать ранга ни одной матриц-сомножителей, поэтому

$$\text{rang}(D) \leq \min[\text{rang}(E), \text{rang}(C)]. \quad (5.1)$$

Выражение (5.1) является неравенством лишь при специальном выборе элементов матриц-сомножителей E и C . Во всех практических задачах спектрофотометрического анализа:

$$\text{rang}(D) = \min[\text{rang}(E), \text{rang}(C)]. \quad (5.2)$$

Допустим, что число изученных растворов и число исследованных длин волн заведомо больше числа присутствующих в растворе компонентов, т. е. $n_c \leq n_s$ и $n_c \leq n_\lambda$. Ранг любой матрицы не может превышать числа ее строк и столбцов. Поэтому, если молярные коэффициенты экстинкции всех компонентов линейно независимы, то $\text{rang}(E) = \min(n_\lambda, n_c) = n_c$. Если линейно независимы концентрации всех компонентов, то $\text{rang}(C) = \min(n_s, n_c) = n_c$. Тогда из уравнения (5.2) следует, $\text{rang}(D) = n_c$, т. е. число компонентов равно рангу матрицы оптических плотностей.

Если молярные коэффициенты экстинкции линейно независимы только для $n'_c \leq n_c$ компонентов, а концентрации — только для $n''_c \leq n_c$ компонентов, то $\text{rang}(E) = n'_c$, $\text{rang}(C) = n''_c$ и, следовательно, $\text{rang}(D) = \min(n'_c, n''_c) \leq n_c$. Таким образом, в общем случае ранг матрицы оптических плотностей позволяет оценить только нижнюю границу числа компонентов в системе.

6. Метод Уоллеса — Каца

Метод Уоллеса — Каца [1] является достаточно простым методом определения ранга матрицы оптических плотностей с учетом погрешностей

эксперимента. Этот метод предлагает приводить матрицу оптических плотностей к ступенчатому виду, пользуясь стратегией полного упорядочивания (см. п. 3). Одновременно с преобразованием исходной матрицы D выполняют преобразование исходной матрицы ошибок S . Матрицу S составляют таким образом, чтобы каждый ее элемент s_{ij} представлял собой стандартное отклонение оптической плотности D_{ij} (см. п. 4). Все перестановки строк и столбцов, выполняемые в матрице D , в точности копируют в матрице S . На каждом этапе, когда элементы преобразованной матрицы D' рассчитывают по формуле (3.1), элементы преобразованной матрицы ошибок S' рассчитывают по уравнению накопления ошибок

$$s'_{ij} = \sqrt{s_{ij}^2 + \left(s_{1j} \frac{D_{i1}}{D_{11}}\right)^2 + \left(s_{i1} \frac{D_{1j}}{D_{11}}\right)^2 + \left(s_{11} \frac{D_{i1}D_{1j}}{D_{11}^2}\right)^2}. \quad (6.1)$$

После того как матрицы D и S приведены к ступенчатому виду, сравнивают диагональные элементы этих матриц. (Напомним, что при использовании стратегии полного упорядочивания диагональные элементы ступенчатой матрицы располагаются по убывающей величине, причем каждый из них является наибольшим в своей строке).

По Уоллесу и Кацу ненулевыми следует считать столько первых строк матрицы оптических плотностей, сколько ее первые диагональные элементы более чем в три раза превосходят по абсолютной величине соответствующие диагональные элементы ступенчатой матрицы ошибок. Использование стратегии полного упорядочивания позволяет уменьшить накопление ошибок округления в процессе преобразования матрицы и свести к минимуму возрастание элементов преобразованной матрицы ошибок.

В методе, предложенном Уоллесом и Кацем, все исходные оптические плотности считаются равноточными. При таком подходе все элементы исходной матрицы ошибок принимаются одинаковыми и равными 0,002 — 0,004 в зависимости от класса прибора.

7. Пример использования среды MATLAB 6.5 [2] для обработки спектроскопических данных методом Уоллеса-Каца

```
>> A=[9 5 1; 6 4 3; 8 5 7]
```

```
A =
```

```
9 5 1  
6 4 3  
8 5 7
```

```
>> B(:,:)=A(:,:)
```

```
B =
```

```
9 5 1  
6 4 3  
8 5 7
```

```
>> B(2:end,1)=0
```

```
B =
```

```
9 5 1  
0 4 3  
0 5 7
```

```
>> B(2:end,2:end)=A(2:end,2:end)-((A(2:end,1)·A(1,2:end))/A(1,1))
```

B =

```
9.0000  5.0000  1.0000
 0  0.6667  2.3333
 0  0.5556  6.1111
```

```
>> A=[9 5 1; 6 4 3; 8 5 7];
```

```
>> B(:,:)=A(:,:);
```

```
>> B(2:end,1)=0;
```

```
>> B(2:end,2:end)=A(2:end,2:end)-((A(2:end,1)·A(1,2:end))/A(1,1))
```

B =

```
9.0000  5.0000  1.0000
 0  0.6667  2.3333
 0  0.5556  6.1111
```

```
>> C(1:3,1:3)=0.1
```

C =

```
0.1000  0.1000  0.1000
0.1000  0.1000  0.1000
0.1000  0.1000  0.1000
```

```
>> D(:,:)=C(:,:)
```

D =

```
0.1000  0.1000  0.1000
0.1000  0.1000  0.1000
```



```
0.1000 0.1000 0.1000
```

```
>> D(2:end,1)=0
```

```
D =
```

```
0.1000 0.1000 0.1000
```

```
0 0.1000 0.1000
```

```
0 0.1000 0.1000
```

```
>>
```

```
D(2:end,2:end)=(((C(2:end,2:end))^2)+(((C(1,2:end)·A(2:end,1))/A(1,1))^2)+(((C(2:en  
d,1)·A(1,2:end))/A(1,1))^2)+(((C(1,1)·A(2:end,1)·A(1,2:end))/((A(1,1)^2))^2))^(1/2)
```

```
D =
```

```
0.1000 0.1000 0.1000
```

```
0 0.1612 0.1464
```

```
0 0.1623 0.1475
```

```
>> C(1:3,1:3)=0.1;
```

```
>> D(:,:)=C(:,:);
```

```
>> D(2:end,1)=0;
```

```
>>
```

```
D(2:end,2:end)=(((C(2:end,2:end))^2)+(((C(1,2:end)·A(2:end,1))/A(1,1))^2)+(((C(2:en  
d,1)·A(1,2:end))/A(1,1))^2)+(((C(1,1)·A(2:end,1)·A(1,2:end))/((A(1,1)^2))^2))^(1/2)
```

```
D =
```

```
0.1000 0.1000 0.1000
```

```
0 0.1612 0.1464
```

```
0 0.1623 0.1475
```

```
>>
```

Лабораторная работа

«ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА КОМПОНЕНТОВ В СМЕСИ ПО РАНГУ МАТРИЦЫ ОПТИЧЕСКИХ ПЛОТНОСТЕЙ»

Цель работы:

Научиться применять на практике методы обработки спектроскопических данных для исследования структуры комплексов переходных металлов и изучения механизма химических реакций.

При выполнении работы используются:

1. Вода;
2. Соли переходных металлов (например, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и щелочных галогенидов (например, LiCl);
3. Спектрофотометр SPECORD M40, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить серию растворов заданного состава;
 2. Подбрав необходимую толщину слоя, заполнить каждым раствором кварцевую кювету и измерить спектр поглощения в диапазоне 400-909 нм;
 3. Для обработки полученных спектроскопических данных, создать квадратные матрицы оптических плотностей и ошибок.
 4. Произвести обработку матриц методом Уоллеса-Каца в среде MATLAB.
- Объяснить полученные результаты.

Контрольные вопросы

1. Представить вывод закона Бугера — Ламберта — Бера.
2. Перечислить условия применимости закона Бугера — Ламберта — Бера.
3. Сформулировать принцип аддитивности.

Библиографический список

1. Берштейн, И.Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии [Текст] / И.Я. Бернштейн, Ю.Л. Каминский. — Л.: Химия, 1975. — 232 с.
2. Потемкин, В.Г. MATLAB 6: Среда проектирования инженерных приложений [Текст] / В.Г. Потемкин. — М.: Диалог-МИФИ, 2003. — 448 с.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Основной закон светопоглощения.....	3
2. Принцип аддитивности.....	7
3. Ранг матрицы	7
4. Стандартное отклонение отдельного измерения	10
5. Определение числа компонентов в смеси по рангу матрицы оптических плотностей.....	11
6. Метод Уоллеса — Каца	13
7. Пример использования среды MATLAB 6.5 [2] для обработки спектроскопических данных методом Уоллеса-Каца.....	15
Лабораторная работа «Определение числа компонентов в смеси по рангу матрицы оптических плотностей».....	18
Контрольные вопросы.....	18
Библиографический список.....	19
