

УДК 543.422.3

ПРОГРАМА “SPECTROCALC-COMPLEX” ДЛЯ РОЗРАХУНКУ КОНСТАНТ СТІЙКОСТІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК НА ПІДСТАВІ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИХ ДАНИХ

О. Совин, І. Пацай

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: patsay@mail.ru*

Розроблено комп'ютерну програму “SpectroCalc-Complex” для спектрофотометричного дослідження рівноваг реакцій комплексоутворення, розрахунку констант стійкості та спектральних характеристик комплексних сполук. Алгоритм розрахунку ґрунтується на методах ітерації, множинного лінійного регресійного аналізу за методом найменших квадратів. Вихідними даними для програми “SpectroCalc-Complex” є спектри розчинів із різним вмістом металу та ліганду. Окрім значень констант стійкості, програма також розраховує їхній надійний інтервал ($\lg K_{\text{ст}} \pm \Delta \lg K_{\text{ст}}$), спектри всіх компонентів системи ($\epsilon - \lambda$) та стандартне відхилення оптичної густини (s), яке характеризує відповідність між експериментально одержаними та розрахованими спектрами. Правильність розробленого алгоритму підтверджена на математично змодельованих системах та реакціях комплексоутворення Fe(III) з хромазуролом S. Одержані значення констант стійкості задовільно збігаються з літературними даними.

Ключові слова: програма “SpectroCalc-Complex”, комплексна сполука, спектрофотометрія, константа стійкості.

Реакції комплексоутворення широко використовують у спектрофотометричному аналізі для одержання аналітично активних форм. Дослідження хімізму цих реакцій, з'ясування складу комплексних сполук, визначення їхніх констант стійкості є важливими складовими в розробленні спектрофотометричних методик хімічного аналізу.

Спектрофотометрія, як метод дослідження рівноважних процесів у розчинах, має низку переваг над іншими методами [1]. Фотометрування жодним чином не впливає на стан хімічних рівноваг у розчині. Щодо цього спектрофотометрія належить до неструктивних методів дослідження, що є суттєвою перевагою над хроматографічними та екстракційними методами, використання яких ускладнене вторинними рівновагами розподілу компонентів між різними фазами.

Спектрофотометричний метод придатний для визначення констант стійкості важкорозчинних забарвлених комплексів, адже для дослідження достатньо сильнорозведених їхніх розчинів (10^{-5} – 10^{-4} М). Також для підвищення розчинності речовин можна використовувати водно-органічні середовища з різною часткою органічного компонента з подальшою екстраполяцією результатів на чисто водні розчини [2]. Спектрофотометричне визначення констант стійкості комплексів не потребує специфічного обладнання – достатньо спектрофотометра, що робить цей метод легкодоступним для широкого кола дослідників.

Фотометричні методи визначення складу комплексних сполук та їхніх констант стійкості поділяють на дві групи – “single λ ” та “multi λ ”. За методами “single λ ” значення оптичної густини розчинів вимірюють за однієї довжини хвилі, здебільшого λ_{max} комплексної сполуки, а в методах “multi λ ” беруть до уваги значення оптичних густин у всьому діапазоні спектра поглинання компонентів рівноважної системи. До першої групи належить більшість класичних методів, розроблених у другій половині ХХ ст. [3]. Найпоширенішими з них є метод ізомолярних серій та метод молярних відношень.

Бурхливий розвиток обчислювальної техніки привів до появи нових, точніших та надійніших методів “multi λ ”, у яких реалізовано ітераційні алгоритми методів оптимізації, регресійного аналізу для математичного опрацювання спектральних даних та розрахунку констант стійкості комплексів. Серед комп’ютерних програм, у яких реалізовано методи “multi λ ”, найпоширенішими є CPLET [4], DATAN [5], DECFAM [6], EQUISPEC [7] та HYPERQUAD [8]. Однак зазначене програмне забезпечення є комерційним, що суттєво обмежує можливості його використання вітчизняними дослідниками. Серед універсальних програм, що дають змогу вивчати різноманітні рівноважні процеси, назвемо безкоштовний пакет CLINP 2.1 [9, 10]. Алгоритми для аналізу залежностей “склад–властивості”, що закладено в цій програмі, ефективні для розрахунку складу та констант стійкості комплексів. Проте є і певні обмеження в практичному використанні цієї програми, що зумовлені складністю її інтерфейсу, необхідністю самостійно формувати вхідні дані та формулювати задачу, складати стехіометричні матриці, визначати статистичні ваги.

Наша мета – розробити комп’ютерну програму “SpectroCalc-Complex” на підставі ітераційного алгоритму оптимізації та регресійного аналізу для математичного опрацювання електронних спектрів поглинання розчинів фотометричного реагенту з різним вмістом металу, з’ясування складу продуктів комплексоутворення, їхніх констант стійкості та спектральних характеристик.

Спектри поглинання розчинів вимірювали за допомогою спектрофотометра НАСН DR/4000V (США) у кварцових кюветах з товщиною світлопоглинального шару 1 см. Значення рН розчинів контролювали рН-метром рН-150 М (РУП “Гомельський завод измерительных приборов”, Білорусь). Вихідний розчин хромазурулу S (XAS) готували розчиненням наважки в дистильованій воді. Потрібного значення рН розчинів досягали за допомогою фталатного буферного розчину. Вихідний розчин Fe(III) готували розчиненням наважки високочистого металу в хлоридній кислоті (1:2) з додаванням невеликої кількості нітратної кислоти. Для підтримання сталої іонної сили розчину використовували 2,5 моль/л NaCl, одержаний розчиненням наважки натрію хлориду (ч. д. а.) у дистильованій воді. Кінцева концентрація NaCl у фотометрованих розчинах становила 0,1 моль/л. Програма “SpectroCalc-Complex” розраховує умовні константи стійкості комплексів, тому важливо підтримувати однакову іонну силу та рН у всіх фотометрованих розчинах.

Вихідними даними для роботи програми “SpectroCalc-Complex” (рис. 1) є спектри серії розчинів з однаковою концентрацією фотометричного реагенту та різним вмістом металу. Для одержання вихідних даних користувались такою методикою:

1) у мірну колбу на 250 мл додавали необхідний об'єм розчину реагенту, 5–10 мл буферного розчину, 10 мл 2,5 М NaCl і дистильованої води до мітки. Кінцеву концентрацію реагенту вибирали такою, щоб максимальне значення оптичної густини розчину не перевищувало 0,7–0,8. Вміст колби переливали в склянку на 300 мл та встановлювали на магнітну мішалку;

2) відбирали дозатором ~3 мл розчину в кювету спектрофотометра. Вимірювали спектр, після чого розчин з кювети виливали назад у склянку;

3) додавали 0,25 мл розчину металу відомої концентрації.

Етапи 2 і 3 виконували 20–40 разів, щоб одержати спектри розчинів з різним вмістом металу. Одержані результати заносили в таблицю відповідного формату (табл. 1) і завантажували у програму “SpectroCalc-Complex”.

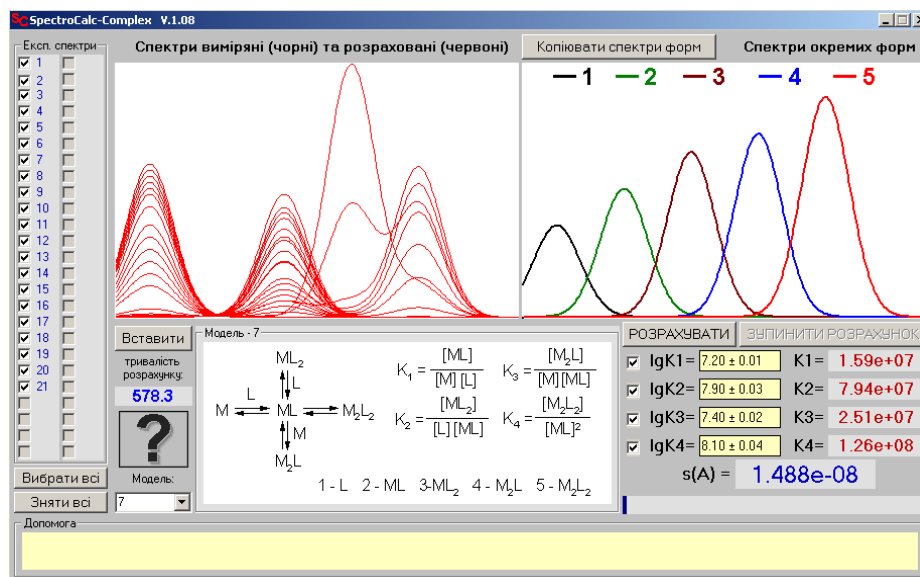


Рис. 1. Головне вікно програми “SpectroCalc-Complex”

Таблиця 1

Формат таблиці вхідних даних

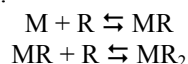
555	1	2	3	...	n
l	C_R	C_R	C_R	...	C_R
X	$C_{1,M}$	$C_{2,M}$	$C_{3,M}$...	$C_{n,M}$
λ_1	A_{11}	A_{12}	A_{13}	...	A_{1n}
λ_2	A_{21}	A_{22}	A_{23}	...	A_{2n}
λ_3	A_{31}	A_{32}	A_{33}	...	A_{3n}
...
λ_m	A_{m1}	A_{m2}	A_{m3}	...	A_{mn}

Примітки. Число 555 – ідентифікатор службових рядків таблиці,

X – ціле число дати експерименту у форматі ДДММРР;

n – кількість спектрів; m – кількість точок на одному спектрі; $C_{n,M}$ – молярна концентрація металу в n -му розчині; C_R – молярна концентрація реагенту; λ_i – довжина хвилі; A_{ij} – оптична густина; l – товщина поглинального шару, см.

У програмі закладено ітераційний алгоритм розрахунку оптимізацією початкових значень констант стійкості комплексів (K_i). Тому спершу розглянемо послідовність розв'язування прямої задачі – розрахунку спектральних характеристик різних форм рівноважної системи за відомими значеннями K_i . Нехай під час взаємодії іонів металу М з реагентом R можливе утворення двох комплексів (для спрощення записів заряди частинок опущено):



Для розрахунку рівноважних концентрацій усіх форм потрібно розв'язати систему рівнянь:

$$\begin{cases} K_1 = \frac{[MR]}{[M][R]} \\ K_2 = \frac{[MR_2]}{[MR][R]} \\ C_M = [M] + [MR] + [MR_2] \\ C_R = [R] + [MR] + 2[MR_2] \end{cases}$$

Перетворення цієї системи щодо [R] приводить до кубічного рівняння

$$F = \frac{K_1[R] + 2K_1K_2[R]^2}{1 + K_1[R] + K_1K_2[R]^2} C_M + [R] - C_R = 0, \quad (1)$$

для якого немає аналітичного розв'язку вигляду “[R] = ...”. Це рівняння можна розв'язати одним із числових методів. У програмі “SpectroCalc-Complex” реалізовано алгоритм розв'язування таких рівнянь методом напівінтервалів [11], за яким ітераційним способом локалізують точку перетину функції F з віссю абсцис у діапазоні значень аргументу [R] = 0...C_R. За знайденим значенням [R] розраховують рівноважні концентрації інших компонентів:

$$[MR] = \frac{K_1[R]}{1 + K_1[R] + K_1K_2[R]^2} C_M, \quad (2)$$

$$[MR_2] = \frac{K_1K_2[R]^2}{1 + K_1[R] + K_1K_2[R]^2} C_M, \quad (3)$$

$$[M] = C_M - [MR] - [MR_2]. \quad (4)$$

Згідно з правилом адитивності, оптичну густину розчину за певної довжини хвилі та $l=1$ см визначають за таким рівнянням:

$$A = \varepsilon_R [R] + \varepsilon_{MR} [MR] + \varepsilon_{MR_2} [MR_2]. \quad (5)$$

У цьому рівнянні є три невідомі – значення ε для реагенту та комплексних сполук. Для розв'язування потрібні результати вимірювань принаймні для трьох розчинів з різною концентрацією металу і, відповідно, різним розподілом забарвлених форм. Для зменшення впливу похибок вимірювання оптичної густини на результати розрахунку треба виміряти спектри для більшої кількості розчинів з різним вмістом металу. Маючи такий масив даних, можна розрахувати значення ε_i методом множинної лінійної регресії за МНК [12]. Потім за відомими значеннями ε_i у всьому діапазоні λ можна розрахувати спектри розчинів за будь-якого вмісту реагенту та металу.

Аналогічний прийом доцільно використати для розв'язування зворотної задачі – розрахунку констант стійкості комплексів за експериментально одержаними спектрами. Методами послідовних наближень знаходять такі значення K_1 і K_2 , за яких математично розраховані спектри розчинів найліпше відповідатимуть експериментально виміряним. Критерієм оптимальності в цьому випадку може бути найменше значення дисперсії:

$$S_0^2 = \frac{\sum (A_{\text{теор}} - A_{\text{експ}})^2}{n \cdot m}, \quad (6)$$

де $A_{\text{теор}}$ – значення оптичної густини, розраховане за рівнянням (5); $A_{\text{експ}}$ – виміряне значення оптичної густини; n – кількість спектрів; m – кількість точок (пар значень $A_{\text{експ}} - \lambda$) у кожному спектрі.

У цьому разі розрахунок дисперсії повинен враховувати значення оптичної густини в усьому діапазоні довжин хвиль (m значень λ) і для всіх спектрів (n). У “SpectroCalc-Complex” реалізовано такий же ітераційний метод оптимізації значень констант стійкості, який закладено в нашій програмі “SpectroCalc-H₂A” для розрахунку констант кислотності [13].

Загальна діаграма алгоритму показана на рис. 2. Програма дає змогу розраховувати від однієї до чотирьох констант стійкості залежно від вибраної моделі комплексоутворення (рис. 3). Апробація програми на математично змодельованих системах підтвердила правильність розрахунку констант стійкості.

Для оцінки точності знайдених значень констант у програмі закладено розрахунок надійних меж та подання результатів у форматі $\lg K_i \pm \Delta \lg K_i$.

Для розрахунку $\Delta \lg K_i$ ми керувались такими міркуваннями. Оскільки ітераційні методи оптимізації ґрунтуються на пошуку значень констант, які відповідають найменшій дисперсії (S_0^2), то і значення $\Delta \lg K_i$ потрібно оцінювати, відштовхуючись від допустимого відхилення величини S_0^2 , зумовленого випадковими похибками вимірювання оптичної густини. Допустима похибка більшості сучасних спектрофотометрів становить $\pm 0,001$ одиниць оптичної густини, що дає змогу в першому наближенні, згідно з рівнянням (6), оцінити допустиме значення S_0^2 як 10^{-6} . Отже, приблизне значення $\Delta \lg K_i$ можна обчислити за формулою

$$\Delta \lg K_i \approx 10^{-6} \cdot \frac{d(\lg K_i)}{d(S_0^2)}. \quad (7)$$

Розрахунок похідної $\lg K_i$ за S_0^2 реалізовано в програмі числовим методом як відношення невеликого заданого приросту $\lg K_i$ до розрахованого приросту S_0^2 . Результати апробації програми на модельних системах засвідчили, що такий метод розрахунку $\Delta \lg K_i$ дає змогу правильно оцінити надійний інтервал одержаних результатів. Для цього перед формуванням таблиці вхідних даних (див. табл. 1) за допомогою спеціальної програми випадковим чином змінювали оптичну густину (у межах $\pm 0,001$) для моделювання випадкових похибок результатів вимірювань. Одержаний масив розрахованих значень $\lg K_i$ для кожної з констант опрацьовували

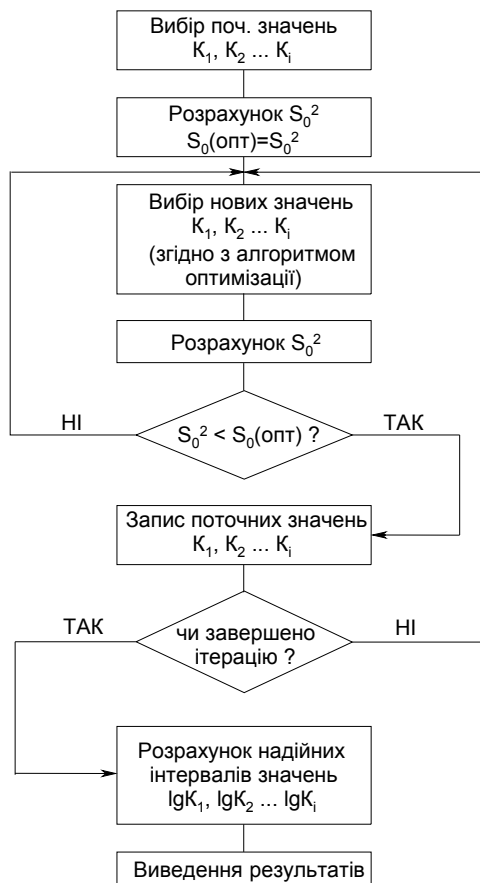


Рис. 2. Алгоритм розрахунку, реалізований у програмі “SpectroCalc-Complex”

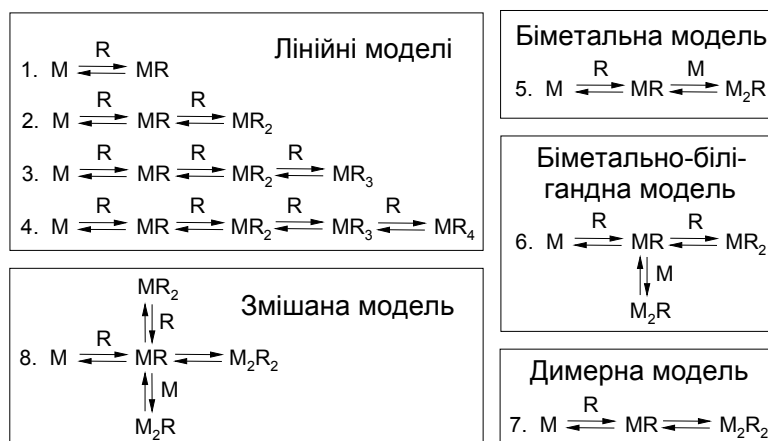


Рис. 3. Моделі комплексоутворення

статистично і розраховували значення $\Delta \lg K_i$ за формулою

$$\Delta \lg K_i = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}, \quad (8)$$

де t – коефіцієнт Стюдента (при $P = 0,95$);

s – стандартне відхилення $\lg K_i$;

n – кількість паралельних значень $\lg K_i$.

Одержана хороша відповідність між значеннями $\Delta \lg K_i$, розрахованими за формулами (7) і (8), засвідчує правильність методу оцінки точності значень $\lg K_i$, закладений у програмі "SpectroCalc-Complex".

Для апробації програми на реальній системі ми дослідили процеси комплексоутворення в системі "XAS – Fe(III)" при рН 2,7–3,5. Одержані результати задовільно збігаються з літературними даними (табл. 2) [14].

Таблиця 2

Константи комплексоутворення в системі хромазуrol S – Fe(III)

Стадія	$\lg K_i$	
	наші дані	дані з [14]
$M + R \rightleftharpoons MR$	15,5±0,2	15,6
$MR + M \rightleftharpoons M_2R$	4,8±0,3	4,6
$2 MR \rightleftharpoons M_2R_2$	5,4±0,3	5,0

Програма "SpectroCalc-Complex" є зручним програмним забезпеченням для математичного опрацювання спектральних даних, дослідження рівноваг процесів комплексоутворення за участю фотометричних реагентів, розрахунку умовних констант стійкості та спектральних характеристик усіх форм досліджуваної системи. Програму можна завантажити з веб-сторінки [15] та використовувати на комп'ютерах з операційними системами Windows 98, 2000, XP та 7.

1. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986.
2. Shamsipur M., Maddah B., Hemmateenejad B. et al. Multiwavelength spectrophotometric determination of acidity constants of some azo dyes // Spectrochim. Acta. Part A. 2008. Vol. 10. P. 1–6.
3. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986.
4. Havel J., Miralles N., Sastre A., Aguilar M. CPLET computer program for evaluation of colligative property equilibrium data // Comp. Chem. 1992. Vol. 16. N 4. P. 319–323.
5. Booksh K.S., Kowalski B.R. // Comments on the DATan Analysis (DATAN) algorithm and rank annihilation factor analysis for the analysis of correlated spectral data // J. of Chemometr. 1994. Vol. 8. P. 287–292.
6. Kostrowicki J., Liwo A. DECFAM – a new computer oriented algorithm for the determination of equilibrium constants from potentiometric and/or spectrophotometric measurements-II // Comp. & Chem. 1984. Vol. 8. N 2. P. 101–105.

7. Dyson R.M., Kaderli S., Lawrance G.A. et al. Second order global analysis: the evaluation of series of spectrophotometric titrations for improved determination of equilibrium constant // *Anal. Chim. Acta*. 1997. Vol. 353. P. 381–393.
8. Gans P., Sabatini A., Vacca A. Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs // *Talanta*. 1996. Vol. 43. P. 1739–1753.
9. Мерный С.А., Коняев Д.С., Холин Ю.В. Робастное оценивание параметров в задачах количественного физико-химического анализа // *Вестн. Харьков. ун-та. Сер. хим.* 1998. Вып. 420(2). С. 112–120.
10. Холин Ю.В., Коняев Д.С., Мерный С.А. Построение модели комплексообразования: от результатов измерений к окончательному вердикту // *Вестн. Харьков. ун-та. Сер. хим.* 1999. Вып. 437(3). С. 17–35.
11. Эберт К., Эдерер Х. Компьютеры. Применение в химии. М. : Мир, 1988.
12. Себер Дж. Линейный регрессионный анализ. М. : Мир, 1980.
13. Совин О.Р., Пацай І.О. Програма “SpectroCalc-H₅A” для розрахунку констант кислотності на основі спектрофотометричних даних // *Методи и объекты химического анализа*. 2012. Т. 7. № 2. С. 74–80.
14. Langmyhr F.J., Klausen K.S. Complex formation of iron(III) with chrome azurol S // *Anal. chim. acta*. 1963. Vol. 29. P. 149–167.
15. <http://www.franko.lviv.ua/faculty/Chem/spectrocalc2/index.htm>.

**COMPUTER PROGRAM “SPECTROCALC-COMPLEX” FOR
SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION
OF COMPLEX STABILITY CONSTANTS**

O. Sovyn, I. Patsay

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: patsay@mail.ru*

It has been elaborated computer program “Spectrocalc-Complex” for spectrophotometric determination of the complex stability constants from spectrophotometric data in multiwavelength mode. The algorithm is based on iteration methods and regression analysis. Initial data for the program are spectra of the investigated substance's solutions with different contents of metal. Besides values of complex stability constants program calculates their confidence intervals ($\lg K \pm \Delta \lg K$), spectra of all species ($\epsilon - \lambda$) and standard deviation of absorbance (s) which describes the correspondence between experimental and calculated spectra. Correctness of elaborated algorithm is confirmed by mathematically simulated data and complex formation reactions of Fe(III) with chrome azurol S. The values of constants obtained agree well with those derived from other authors.

Key words: program “SpectroCalc-Complex”, complex, spectrophotometry, complex stability constant.

**ПРОГРАММА “SPECTROCALC-COMPLEX” ДЛЯ РАСЧЕТА КОНСТАНТ
УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВАНИИ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ**

Е. Совын, И. Пацай

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: patsay@mail.ru*

Разработано компьютерную программу “SpectroCalc-Complex” для спектрофотометрического исследования равновесий реакций комплексообразования, расчета констант устойчивости та спектральных характеристик комплексных соединений. Алгоритм расчета основан на методах итерации, множественного линейного регрессионного анализа методом наименьших квадратов. Исходными данными для программы “SpectroCalc-Complex” являются спектры растворов с различным содержанием металла и лиганда. Кроме значений констант устойчивости, программа также рассчитывает их доверительный интервал ($\lg K_{уст} \pm \Delta \lg K_{уст}$), спектры всех компонентов системы ($\epsilon-\lambda$) та стандартное отклонение оптической плотности (s), которое характеризует соответствие между экспериментально полученными и рассчитанными спектрами. Правильность разработанного алгоритма подтверждено на математически смоделированных системах и реакциях комплексообразования Fe(III) с хромазуолом S. Полученные значения констант устойчивости удовлетворительно соответствуют литературным данным.

Ключевые слова: программа “SpectroCalc-Complex”, комплексное соединение, спектрофотометрия, константа устойчивости.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012