

ІНФОРМАЦІЙНИЙ МОДУЛЬ ЕКСПРЕС-ПОШУКУ ТОЧОК
ЕКВІВАЛЕНТНОСТІ ПРОЦЕСУ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ

Тулученко Г.Я.

Постановка проблеми. Метод нейтралізації входить до складу титрометричних (об'ємних) методів кількісного аналізу, що застосовуються в аналітичній хімії для встановлення кількісних співвідношень між складовими частинами речовин [1]. Цей метод аналізу широко використовується в харчовій, текстильній, хімічній, фармацевтичній промисловості та в інших споріднених галузях.

Відомі в теорії дисоціації електролітів моделі реального, а не спрощеного, процесу нейтралізації мають настільки складну структуру, що деякі їх параметри не можуть бути встановлені експериментальним шляхом. Відповідно точність відновлення коефіцієнтів такої, суттєво нелінійної, моделі за експериментальними даними низька. Все це спонукало розвинення більш складних інструментальних методів встановлення точок еквівалентності [1].

В сучасних економічних умовах для більшості лабораторій є вирішальними доступність обладнання і простота обробки експериментальних даних при виборі методу встановлення точок еквівалентності.

Аналіз попередніх досліджень і публікацій. Враховуючи складність профілю кривих титрування для математичного опису, перспективним є залучення до їх моделювання сплайнових функцій з властивостями збереження проміжків монотонності. Автором проведено аналіз якості інтерполяції названих залежностей засобами пакету SPLINE TOOLBOX системи комп'ютерної математики MATLAB, до складу якого входять, між іншими, сплайни, що за літературними джерелами визнані менш схильними до утворення осциляцій. Але виявилось, що всі досліджені сплайни не зберігають монотонного характеру експериментальних залежностей [2]. Тому за доцільне було визнано використання для відновлення кривих титрування модифікованих сплайнів, що побудовані на основі поліномів С.Н.Бернштейна, які зберігають проміжки монотонності експериментальної залежності [3, 4].

Постановка задачі і цілі статті. На основі математичного забезпечення, розробленого в [3, 4], створити інформаційний модуль експрес-пошуку точок еквівалентності з точністю, задовільною для технологічних потреб.

Основна частина. Практично метод нейтралізації реалізують наступним чином. Наприклад, при титруванні кислоти по мірі доливання лугу степінь кислотності розчину змінюється і реакція середовища переходить з кислої у нейтральну, а потім лужну. Отже, pH розчину, що титрується залежить від об'єму долитого розчину V і його концентрації.

Момент закінчення реакції нейтралізації, коли речовини, що взаємодіють, повністю прореагували між собою, називають точкою еквівалентності, тому що в цей момент кількості речовин, що прореагували, строго еквівалентні.

Криві, які є графіком залежності pH розчину, що титрується, в залежності від об'єму долитого розчину, називають кривими титрування. Криві титрування мають характерний сходинкоподібний профіль. Вони є графіками монотонних функцій. Точкам еквівалентності на них відповідають точки перегину графіків. Кількість точок еквівалентності дорівнює числу основності кислот (кислотності лугів) або сумі чисел основності суміші кислот (кислотності суміші лугів).

Тому з математичної точки зору необхідно розв'язати наступну задачу обробки експериментальних даних.

Математична постановка задачі. За експериментальною залежністю даних $(V_i; pH_i)$, $i = \overline{0, N}$ відновити монотонну функцію і встановити координати її точок перегину.

Для відновлення експериментальних залежностей будемо використовувати сплайни, що визначаються за наступними формулами [3, 4]:

$$P_i(x) = \frac{1}{h^3} \cdot (y_i \cdot (x_{i+1} - x)^3 + 3q_{i1} \cdot (x - x_i) \cdot (x_{i+1} - x)^2 +$$

$$+ 3q_{i2} \cdot (x - x_i)^2 \cdot (x_{i+1} - x) + y_{i+1} \cdot (x - x_i)^3),$$

$$\left. \begin{aligned} q_{i1} &= y_i - \frac{3}{h} \cdot y'_i \\ q_{i2} &= y_{i+1} - \frac{3}{h} \cdot y'_{i+1} \end{aligned} \right\}$$

$$p_i y'_{i-1} + (6 - 2p_i) y'_i + p_i y'_{i+1} = 3mx(2\gamma\delta_i^-, \delta_i^- + \delta_i^+, 2\gamma\delta_i^+),$$

де $p_i = \min[1, 2\gamma \min(|\delta_i^+|, |\delta_i^-|) / (|\delta_i^+| + |\delta_i^-|)]$,

$$\delta_i^+ = (y_{i+1} - y_i)/h, \quad \delta_i^- = (y_i - y_{i-1})/h, \quad \gamma \in (1; \sqrt{2}],$$

$$h = x_{i+1} - x_i, \quad i = \overline{0, N-1},$$

$$\left. \begin{aligned} 2y'_0 + y'_1 &= \frac{3}{h}(y_1 - y_0) \\ 2y'_n + y'_{n-1} &= \frac{3}{h}(y_n - y_{n-1}) \end{aligned} \right\}$$

Експериментальні залежності використаємо ті ж, що і в роботі [2]. Вони згенеровані за розрахунковими формулами, які наведені в [1, 5] та узгоджені з поданими там же графіками. При генерації експериментальних послідовностей крок титрування складав 10 мл для одноосновних кислот і 2 мл для багатоосновної кислоти.

В табл.1 наведені показники якості апроксимації експериментальних залежностей за допомогою модифікованого сплайну.

Таблиця 1

Показники якості апроксимації експериментальних залежностей за допомогою модифікованих сплайнів на основі поліномів С.Н.Бернштейна (1)

Кислота	Кількість точок перегину*		Абсциси точок еквівалентності		Відносна похибка, %
	за хімічним змістом задачі	відновленої залежності	дійсні	відновлені	
Сильна	1	7	100,00	99,94	0,06
Слабка	2	7	100,00	99,00	1,00
Багатоосновна	6	12	10,00; 20,00; 30,00	10,42; 20,15; —	4,20; 0,75; —

* Кількість точок перегину за хімічним змістом задачі складається з точок еквівалентності та точок буферної дії розчинів.

Порівнюючи показники якості апроксимації, які наведені в [2] та в табл. 1, бачимо, що усунення паразитарних екстремумів у відновленій функції не привело до загального погіршення якості апроксимації, а в більшості випадків вона покращилася.

Зазначимо також, що не можна очікувати 100-відсоткової точності встановлення точок еквівалентності не тільки через звичайний внесок похибок округлення при чисельних розрахунках, але й через те, що в експериментальних послідовностях координати точок еквівалентності встановлені теоретично, а координати інших точок обчислені за спрощеними формулами.

Більш детальний аналіз розташування паразитарних точок перегину графіка відновленої функції показує їх локалізацію на ділянках графіка, наближених до горизонтальних. Тобто відновлена функція не зберігає на цих ділянках проміжки опуклості експериментальної залежності. Одночасно малі значення модулів градієнтів експериментальних залежностей на цих же ділянках запобігають значному відхиленню графіків експериментальних та відновлених функцій. При візуалізації цей дефект ще додатково нівелюється за рахунок дозвільних можливостей комп'ютерних дисплеїв (рис. 1).

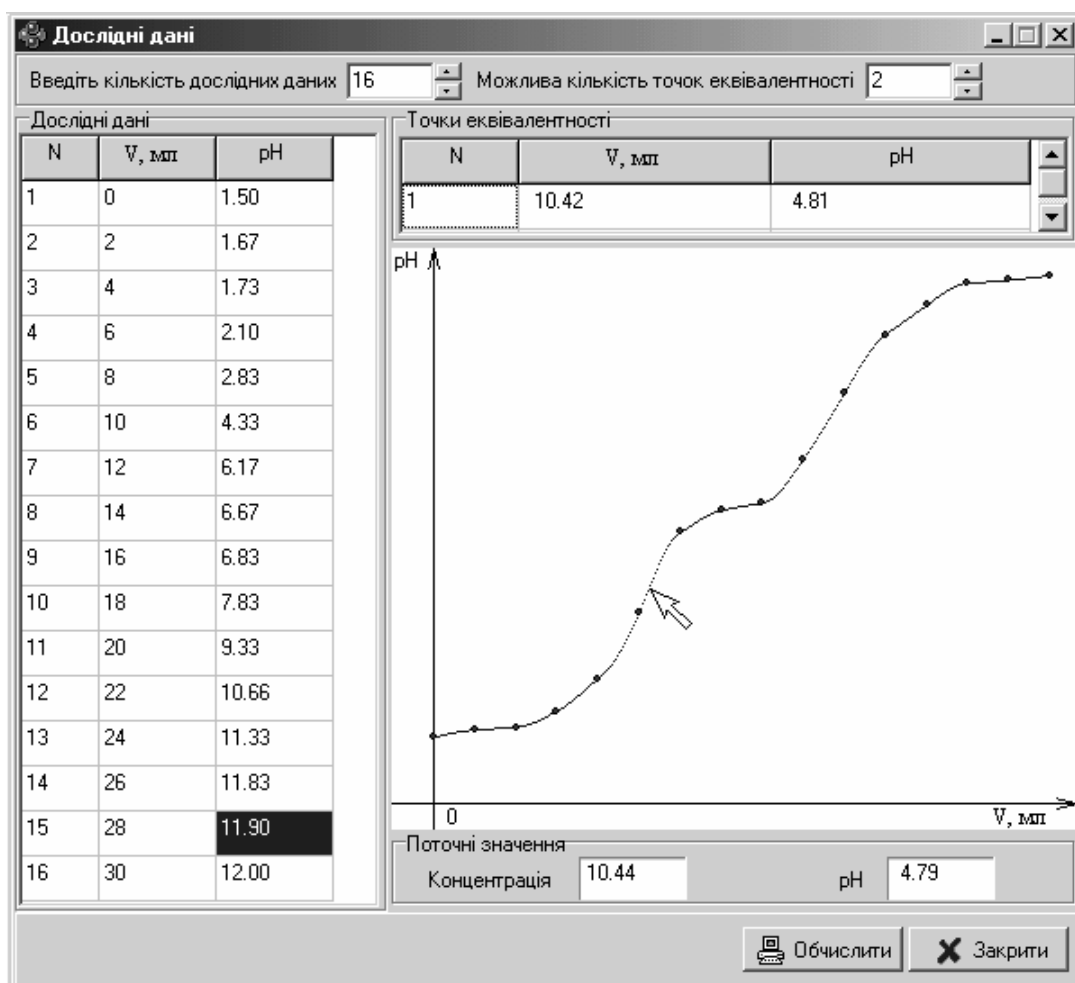


Рис. 1. Елемент інтерфейсу роботи ППП "Дисоціація"

Характерне сполучення великих градієнтів функцій в дійсних точках еквівалентності та малих градієнтів функції в паразитарних точках перегину дозволяє проводити сортування масиву точок перегину відновленої функції з метою виділення точок перегину, що відповідають хімічному змісту задачі.

Автором в системі програмування Delphi розроблено ППП "Дисоціація" для розв'язання поставленої задачі. Він працює за наступним алгоритмом.

1. Формування експериментальної залежності.
2. Встановлення характеру монотонності експериментальної залежності.

3. Розрахунок коефіцієнтів ланок модифікованих сплайнів на основі поліномів С.Н.Бернштейна (1).
4. Формування масиву точок перегину відновленої функції.
5. Видалення з сформованого масиву тих точок перегину, в яких зміна опуклості не відповідає характеру монотонності функції. (Пояснення наведені нижче).
6. Сортування масиву точок перегину у відповідності до значень модуля градієнта відновленої функції.
7. Візуалізація експериментальної та відновленої залежності.
8. Виведення на екран списку координат можливих точок перегину. Кількість точок у списку дорівнює мінімальному з двох чисел: розміру масиву точок перегину після сортування та можливої кількості точок еквівалентності, що вводиться інтерактивно користувачем.

Дамо деякі пояснення до роботи алгоритму. За теорією дисоціації електролітів залежність титрування кислоти є зростаючою функцією, залежність титрування лугу – спадною [1]. У відповідності до цього на другому кроці алгоритму відбувається перевірка монотонності експериментальної залежності.

При титруванні кислот графік залежності змінює свою форму з увігнутої на опуклу в точках еквівалентності. При титруванні лугів форма опуклості кривої титрування змінюється в оберненому порядку. Тому при сортуванні масиву точок перегину залишаємо в ньому при зростаючій залежності точки перегину, в яких друга похідна відновленої функції змінює свій знак з "+" на "-", а при спадній залежності залишаємо точки перегину з оберненою зміною знаку другої похідної.

Зазначимо також, що серед видалених точок перегину, крім паразитарних, можуть знаходитися точки – центри буферної дії розчинів, які визначаються при титруванні слабких кислот (лугів) та багатоосновних кислот (багатокислотних лугів). Але їх встановлення не стосується поставленої задачі.

Після візуалізації результатів обробки експериментальної залежності користувач може збільшувати кількість точок еквівалентності в списку уразі відповідності кривої титрування дисоціації сходинками речовини, що титрується. За умовчанням на екран виводяться координати однієї точки перегину з найбільшим модулем градієнта функції.

Відзначимо, що при роботі ППП передбачено автоматичне встановлення таких типових помилок експерименту, як порушення монотонності експериментальної залежності або порушення монотонного зростання абсцис точок еквівалентності після сортування їх масиву на шостому кроці алгоритму (за загальною теорією електролітів значення модуля градієнту функції pH розчину повинні спадати при зростанні точок еквівалентності). В усіх цих випадках на екран виводиться повідомлення про невідповідність експериментальної залежності загальній теорії електролітів.

Розроблений ППП використаний до розв'язання не тільки тестових задач, але знайшов застосування до розв'язання задач опоряджувального виробництва текстильної промисловості [6].

Висновки. Запропонований нами експрес-метод встановлення точок еквівалентності вирізняють точність, достатня для технологічних цілей, доступність лабораторного устаткування та швидкість обробки експериментальних даних. Лабораторне устаткування при використанні розробленого ППП є мінімальним і складається з автоматичного дозатору та pH -метру. До цього складу додається іонівимірювач у разі побудови залежності pH розчину, що титрується, від концентрації речовини, якою проводиться нейтралізація.

Запропонований спосіб пошуку точок еквівалентності придатний також для дослідження процесів нейтралізації в неводних розчинах. Створення безводних технологій є перспективним напрямком розвитку опоряджувального виробництва в текстильній промисловості.

Додатково зауважимо, що виробники програмного забезпечення не переймаються задачами, що виникають у текстильній галузі і можуть бути ефективно вирішені при залученні інформаційних технологій. Текстильна галузь, зокрема, опоряджувальне виробництво значно відстають за обсягами впровадження інформаційних технологій у порівнянні з іншими промисловими галузями. Тому розробка програмного забезпечення для вирішення виробничих і наукових задач текстильної галузі ще довгий час буде актуальною.

In article the description of mathematical and algorithmic maintenance of the information module of express-search of points of equivalence of process of neutralization is resulted. Examples of its practical use are shown.

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. – Т. 2. – М.: Химия, 1970. – С. 93-153.
2. Тулученко Г.Я., Шипілов Ю.Г. Про можливості моделювання процесу нейтралізації стандартними засобами ППП SPLINE TOOLBOX системи MATLAB // ААЭКС. – 2004. - № 2(14). – С. 74-78.
3. Тулученко Г.Я. Про побудову сплайнів на основі поліномів С.Н.Бернштейна.// Вестник ХГТУ. – № 1(19). – 2004. – С.334-338.
4. Хомченко А.Н., Тулученко Г.Я. Модифікація сплайнів на основі поліномів С.Н.Бернштейна // Прикладна геометрія та інженерна графіка. Праці / Таврійська державна агротехнічна академія. – Вип.. 4, т. 24. – Мелітополь: ТДАТА, 2004. – С.57–60.
5. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Количественный анализ. / Под ред. А.П.Крешкова. – М.: Химия, 1982. – 312 с.
6. Тулученко Г.Я., Шипілов Ю.Г. Застосування сплайнових функцій до дослідження процесу нейтралізації // Вісник Технологічного університету Поділля. – 2003. – №4. – Ч.2. – С.197–199.