Обобщение формулы Зиболда на многокомпонентный образец

Eduard Shekhter,
The free researcher, Germany, Linsingenstr. 34, 30163 Hannover,
ed.shekhter@gmail.com
www.chekhter.de

Резюме

В спектроскопии известна система уравнений, описывающая взаимодействие элементов при воздействии излучения на образец , когда поправка на взаимодействие имеет вид однородной функции концентраций. Подобная система уравнений встречается рентгеновском электроннозондовом микроанализе (уравнения Зиболда – Огилви, Бенса - Алби), в рентгенофлюоресцентной спектроскопии (уравнения Шермана), в количественной оптической спектроскопии, рентгеновском анализе с помощью синхротронного рентгеновского излучения, а также в хроматографии, в дифрактометрии. Вместе с уравнением нормировки она образует переопределенную систему уравнений, которая в случае совместности имеет единственное алгебраическое решение. На практике вследствие случайной природы эксперимента эта система несовместна. Алгебраического решения не существует и решение должно быть определено в каком – либо другом смысле.

На сегодняшний день не существует точного определения решения в таком случае. Известно только формульное решение для бинарного образца (формула Зиболда). В многокомпонентном случае применяются эмпирические методы поиска решения. В статье предлагается критерий поиска решения, позволяющий получить решение в виде формулы, подобно формуле Зиболда. Условием ограничения может служить не только уравнение нормировки, но и стехиометрические соотношения компонент и другие условия.

Пусть мы имеем уравнения количественного рентгеноспектрального анализа в форме

$$c_i = k_i P_i(c_{1,} \ldots c_n) \tag{1}$$

где c_i искомые весовые концентрации, k_i отношение «чистых» интенсивностей спектральных линий к интенсивностям, измерянным на образце сравнения, $P_i(c_{1,} \ldots c_n)$ поправка на взаимодействие элементов. Образцы сравнения предполагаются чистыми элементами, более сложный случай может быть простыми преобразованиями приведен к подобному виду.

Предположим, что фактор коррекции может быть выбран в виде $P_i(c) = \sum_{j=1}^{n} \alpha_{ij} c_j$, где коэффициенты взаимодействия α_{ij} константы. Тогда (1) преобразуется.

$$c_i = k_i \sum_{j=1}^{n} \alpha_{ij} c_j \, , \; i = 1, \ldots m \tag{2}$$

Система уравнений (2) известна в количественном рентгеновском электроннозондовом микроанализе как система уравнений Зиболда - Огилви [1]. Не смотря на свою простоту, эта система уравнений очень хорошо описывает эффект спектрального взаимодействия элементов при облучении образца возбуждающим излучением. Подобная система уравнений встречается также в рентгенофлюоресцентной спектроскопии, в количественной оптической спектроскопии, в хроматографии, в дифрактометрии, анализе с помощью синхротронного рентгеновского излучения.

Пусть $\mathbf{B}$ матрица с элементами $b_{ij} = \begin{cases} 1 - k_i\alpha_{ii}, & i = j \\ k_i\alpha_{ij}, & i \neq j \end{cases}$. Тогда уравнение (2), может быть записано в матричной форме

$$\mathbf{Bc} = \mathbf{0} \qquad (3)$$

Кроме того, справедливо уравнение нормировки

$$\sum c_i = 1 \qquad (4)$$

Уравнение нормировки и другие априорно известные условия, такие как стехиометрические соотношения, могут быть записаны как матричные соотношения, [8].

$$\mathbf{Gc} = \mathbf{u} \qquad (5)$$

Здесь $\mathbf{G}$ неквадратная матрица, $\mathbf{c}$ вектор концентраций, $\mathbf{u}$ вектор известных величин - условий. В уравнение (5) могут входить и другие точно известные условия, не обязательно полученные из химической формулы. Это уравнение является точно известным условием, которому должно априори подчиняться искомое решение.

Если $m < n$, то требуется, чтобы числа уравнений и условий было достаточно для получения однозначного решения. Если $m \geq n$, то, вместе с уравнениями (5), уравнения (3) образуют переопределенную систему уравнений, которая в случае совместности имеет единственное алгебраическое решение. При этом система уравнений (3) должна быть вырождена, иначе она имеет только нулевое решение. На практике вследствие случайной природы эксперимента система (3) не вырождена и система (3), (5) несовместна. Алгебраического решения не существует и решение должно быть определено в каком – либо другом смысле. Критерий для получения оптимального решения предложен в [9]. Здесь мы рассмотрим критерий построения решения, который не является оптимальным критерием (критерием несмещенной оценки минимальной дисперсии), но позволяет получить решение задачи в формульном виде. Будем искать решение по критерию

$$\min_{\mathbf{c}:\{\mathbf{Gc}=\mathbf{u}\}} \left\|\mathbf{Bc}\right\|^2 = \min_{\mathbf{c}:\{\mathbf{Gc}=\mathbf{u}\}} \left(\mathbf{c}'\mathbf{B}'\mathbf{Bc}\right) \qquad (6)$$

Если матрица $\mathbf{B}$ квадратная полного ранга, то решение может быть получено методом множителей Лагранжа,

$$\hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{g}} = \mathbf{c} - (\mathbf{B}'\mathbf{B})^{-1}\mathbf{G}'\left[\mathbf{G}(\mathbf{B}'\mathbf{B})^{-1}\mathbf{G}'\right]^{-1}(\mathbf{Gc} - \mathbf{u}) \qquad (7)$$

где $\mathbf{c}$ безусловное решение для $\min_c \left\|\mathbf{Bc}\right\|^2$. Это эквивалентно уравнению $\mathbf{Bc} = \mathbf{0}$, так как $\mathbf{B}$ матрица полного ранга и, следовательно $\mathbf{c} = \mathbf{0}$ в этом случае. Подстановка в (7) дает выражение

$$\hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{g}} = (\mathbf{B}'\mathbf{B})^{-1}\mathbf{G}'\left[\mathbf{G}(\mathbf{B}'\mathbf{B})^{-1}\mathbf{G}'\right]^{-1}\mathbf{u} \qquad (8)$$

В случае,если условие нормировки $\mathbf{1}'\mathbf{c} = 1$ единственное условие, (8) преобразуется

$$\hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{g}} = \frac{\left(\mathbf{B}'\mathbf{B}\right)^{-1}\mathbf{1}}{\mathbf{1}'\left(\mathbf{B}'\mathbf{B}\right)^{-1}\mathbf{1}} \tag{9}$$

В том случае, если число уравнений физической системы меньше числа элементов, применение метода множителей Лагранжа затруднительно и можно применить метод фиктивных переменных [5] и псевдообращение матриц по Муру - Пенроузу (SVD преобразование). Тогда получим решение

$$\hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{1}}{n} + \left[\mathbf{B}(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{11}'}{n})\right]^{+} \mathbf{B1} \tag{10}$$

Выражение (10) справедливо и при матрице $\mathbf{B}$ неполного ранга. В случае одного измерения (лишь одно уравнение в (2)) и условия нормировки (4)оно должно быть эквивалентно решению Зиболда, так как в этом случае совместная система решается с помощью исключения одной из переменных и решения скалярного уравнения, как это делал Зиболд.

В случае многих компонент систему уравнений (2) решают традиционно с помощью эмпирической процедуры итераций методом покомпонентного поиска решения с промежуточным нормированием результата, уравнение (4), [8]. Хейнрич использовал эту процедуру для поиска решения нелинейной системы уравнений в методе фундаментальных параметров. При этом понятие решения не постулируется, но подразумевается, что ищется алгебраическое решение уравнений (2), которое должно подчиняться уравнению (4). Факт отсутствия такого решения, если матрица $\mathbf{B}$ полного ранга, игнорируется.

Как вытекает из выше изложенного, итерационной процедуры не требуется, так как решение получается в виде формулы. Недостатком этого результата является то, что ответ будет нелинеен по шумам эксперимента, так как матрица $\mathbf{B}$ содержит случайные экспериментальные данные. Поэтому оценка будет в среднем смещенной, матожидание оценки не равно истинному значению. Это не заметили Зиболд и другие.

Литература

1. Ziebold T.O., Ogilvie R.E., Anal. Chem. 1964, v.36, p.322-327
2. Ziebold T.O., Anal. Chem. 1967, v.39, Nr. 8, p.86
3. E. Shekhter, Industrial Laboratory, 1986, v. 52, Nr. 5, p.p. 445-449
4. E. Shekhter, G. Edelstein, Industrial Laboratory, 1991, v. 57, Nr. 5, p.p. 536-545
5. D.C. Montgomery, E.A. Peck, G.G. Vining, Introduction to Linear Regression Analysis, 3 ed., J.W.&S., N.Y., 2001
6. G. A. F. Seber, A.J. Lee, Linear Regression Analysis, 2. ed., J.W. & S. (2003)
7. Albert, Regression and the Moore-Penrose Pseudoinverse, A.P., N.Y.(1972)
8. Э. Шехтер, «Матричная форма записи соотношений масс в химических соединениях с переменными стехиометрическими соотношениями (уравнение стехиометрии)», www.chekhter.de
9. Э. Шехтер, «Метод фундаментальных параметров в рентгеновской спектроскопии как задача статистической оценки параметров при наличии ограничений. Критический анализ ситуации» , www.chekhter.de

10. Handbook of Spectrometry: 2nd ed., edited by R.E. Van Grieken and A.A. Marcowicz, M.D. Inc., (2002)