

Шехтер Э.М.

Современный детектив из области спектроскопии

Часть 2. Дискуссия с профессором

Предисловие

В первой части статьи содержалась констатация положения в физике рентгеновской спектроскопии при определении состава вещества. Но отсутствовал анализ причин. Я попытаюсь порассуждать на эту тему.

Дискуссия с профессором

Коль метод сулит такие возможности, то почему все это до сих пор не работает? В чем все - таки собака зарыта? Может быть не слишком корректен предлагаемый математический подход? Нет, по свидетельству профессора математической статистики германского университета в Ганновере с точки зрения математики все корректно. Но за физику он судить не берется, посоветовал пойти к физикам.

Может для физиков предлагаемый подход сложноват? Нет, аппарат преобразования неквадратных матриц, SVD преобразование, и основанные на нем алгоритмы были неоднократно применены в методе наименьших квадратов при «натягивании» теоретических спектров на экспериментальные данные. Программы для алгоритмов решения нелинейных систем уравнений и SVD преобразования опубликованы в сети в составе библиотек программ для математики, они составная часть пакетов типа MATLAB.

С физикой тоже все в порядке, алгоритмы и программы решения фундаментальных уравнений связи (так называются в спектроскопии нелинейные уравнения (1)) и вычисления функции взаимодействия $P(c)$ вместе с необходимыми библиотеками физических констант тоже опубликованы в сети. Разработка на их основе комплектной сервисной компьютерной программы на современном уровне не представляет теоретических трудностей. Речь идет только о модификации способа решения уравнений. В чем же дело?

Вот что мне ответил в дискуссии обо всем этом известный и авторитетный немецкий профессор, автор десятка монографий и сотен публикаций по методикам применения данной аппаратуры, сотрудник американской фирмы – поставщика рентгеновских спектрометров, привожу дословный перевод.

«Ваши выводы и методика имеют высокую степень абстракции, я чувствую себя даже слегка перегруженным. Но позвольте мне указать на следующее: При данных вычислительных способностях нормального современного персонального компьютера даже решение 'trial and error' (метод проб и ошибок) было бы возможно при в среднем 10 элементов в спектре, т.е. вычисления продолжают так долго, пока результаты не совпадут с измерением. Можно легко представить себе, что простыми деревьями

решений и логикой можно конечно это ускорить существенно ... И верьте мне, итерации всегда сходятся, даже при случаях большой нелинейности.

Как я понял, Вы можете при этом теоретически рассчитать погрешность решения.

Однако, уже давно, как я грубо описал, все перешли на численное решение уравнений. Если имеется система уравнений, которую я не могу решить, тогда просто применяются возможности компьютера и ищется численное решение, для каждого набора данных по новой. Ошибки также могут очень точно определены с помощью варьирования модели, при этом измеренные величины варьируются в известных для них пределах неопределенности и исследуется, как изменился результат.

Да, всегда необходимо решать систему уравнений и применять схему итераций. Однако абсолютно все равно как. Важнее правильно сформулировать критерий остановки итерации при поиске решения.

....Я делаю в моей оценке спектров также очень детальный расчет ошибок стохастики измерительного сигнала, далее ошибок при учете сплошного фона и разделения пиков вплоть до матричной коррекции. Интересно, что получается при наложении ошибок в конце. Теоретическая ошибка при решении системы уравнения практически исчезает. Однако, для элемента в пробной матрице, который сильно поглощается, имеют очень большое значение как ошибки коррекции поглощения так и ошибки применяемых массовых коэффициентов поглощения.

Мои результаты анализов будут в лучшем случае 2. 3% относительной ошибки и типично 5. 10%. Это не очень точно, но это практическая правда....

...В одном пункте я не согласен с Вами. Ненормируемые результаты имеют большую важность и являются решающим критерием при оценке результатов анализов... Ненормируемый результат аналитики, свободной от стандартов, превосходен. Конечно, имеет смысл дополнительно тогда вычислять нормируемые результаты в большинстве случаев. Но если в сумме, например, только 59% стоит ... тогда либо какой-то элемент забыли учесть (пропустили) или линия рентгена ошибочно идентифицирована (предполагается L - излучение вместо K или имеется наложение нескольких элементов). Сумма как составная часть результата тогда весьма существенна для интерпретации результатов анализа.

Однако, при изучении Вашей работы я спросил себя, где Ваша методика вычислений могла бы помочь мне (при решении системы уравнений). Я не мог понять, где наличествующие решения упираются в математические модельные границы и (должны были бы) могли бы заменяться Вашими...

Не надейтесь, что Вы сегодня еще найдете на REM (растровый электронный микроскоп) или на микрозонде много ученых, которые культивируют методику и могли бы интересоваться таким образом Вашей работой. Там сидят нажиматели кнопок и кликатели мышкой. Они используют рентгеновскую спектроскопию как средство, чтобы решать свои специальные задачи ... так же как Вы ваш телевизор, чтобы смотреть последние известия. Представьте себе, что однажды на соседнем углу кто-то хочет продать Вам новый телевизионный пульт дистанционного управления, который должен быть очень замечательным, но не имеет никаких клавиш.... Вы не будете слушать, почему он должен быть в принципе лучше, чем ваш Вы имеете уже один, который функционирует....»

Честно говоря, подобный ответ меня поразил. Меня больше всего поразило то, что все вопросы передоверены вычислительной технике, в которую свято верят. Речь идет не только о конкретном моем оппоненте, но о общей тенденции, описанной в цитате. Это противоречит самим основам физики и математики, как их понимаю я.

Интересно, как это переплетается с идеями Пенроуза, которого я люблю читать. Пенроуз рассуждает об искусственном интеллекте и о машине Тьюринга, которая в принципе эквивалентна с точностью до технических деталей обыкновенной вычислительной машине. Если этой машине поручить доказательство математической теоремы и задать алгоритм вычислений или последовательность логических шагов и критерий останова алгоритма при достижении правильного результата или отсутствии такового, то можно рассчитывать на успех доказательства.

Но что является правильным, а что ложным решением, или его отсутствием, чтобы задать критерий останова алгоритма, должен знать человек, а не машина. Нужно определить, что является решением и описать алгоритм, способ получения этого решения.

Оптимальность предлагаемого мною подхода не требует дополнительных доказательств, он оптимален по построению. Но мой оппонент сетует, что мною не представлена конкретная вычислительная программа и результаты расчетов, убедительно демонстрирующие преимущество предлагаемого подхода.

В том то и дело. О какой программе может идти речь? Предлагаемый подход получения решения ставит под сомнение всю существующую на сегодня методику решения подобных уравнений. Какую из конкурирующих физических моделей и систем поправочных множителей выбрать для расчета? Видимо ту, которая дает наименьшую среднеквадратичную погрешность среди рассмотренных моделей в случае подстановки в модель оценки минимальной дисперсии, о которой шла речь в первой части (анализ остатков). «Средний по больнице» результат больше не годится. Но определение такой модели – большая работа, которая по силам лишь коллективу исследователей. Меняется вся философия оценки качества полученного решения.

Разработка сервисной программы, охватывающей большое число различных физических ситуаций, во-первых отдельная задача, во-вторых упирается во множество технических вопросов, характерных именно для техники воплощения, таких как разработка структуры такой программы, выбор языка программирования, покупка легального пакета разработки программ и применение программных результатов, полученных другими и прочее.

Насколько это интересно и кому? Видимо, интерес должны иметь разработчики аппаратуры и методик, те, кто поставляет приборы на рынок. Но фирмы – разработчики аппаратуры сами не ведут научных разработок, а используют результаты, полученные научными коллективами. Правда, существуют фирмы, занимающиеся разработкой и поставкой программ и методик, а при кафедрах университетов есть специальные предложения по проведению исследований на имеющихся приборах.

Мой оппонент утверждает, что фирмы – поставщики приборов не перекладывают груз выбора методики анализа или способа расчета на плечи исследователя, а предоставляют сервис – однозначно рассчитанный результат. Как это достигается для меня осталось неясным, видимо это технологический секрет фирмы, я не нашел соответствующих публикаций.

Мой оппонент подчеркивает важность ненормированного результата для анализа. Речь идет о ситуации, в которой не все априорно присутствующие в образце элементы могут быть зарегистрированы, но решается «обрезанная» система физических уравнений, содержащая

только зарегистрированные элементы. Тогда нет доверия к уравнению нормировки. Тогда приводятся как результат два ответа, нормированный и ненормированный. Так все же, что в ответе, «два или полтора?».

Как правило, если речь идет о заранее неизвестном объекте, то неизвестен качественный состав образца, и сперва приходится разбираться с помощью зарегистрированных спектров, какие элементы присутствуют. Не всегда и не все присутствующие априорно элементы могут быть зарегистрированы.

Это означает, что сумма зарегистрированных элементов не всегда убедительно равняется 100%. Возникало искушение определить эту сумму из физических уравнений (1) первой части. Но эти уравнения сами выведены в предположении справедливости уравнения нормировки (3)! Можно ли их применять, отказавшись от предположения (3)? Я обсуждаю этот вопрос в первой части.

Действительная ситуация выглядит еще более запутанной, так как интенсивность пика регистрируемого элемента зависит от интенсивности наложенных пиков второго порядка соседних элементов, пропорциональных содержанию этих элементов. Все это регистрируется на фоне подставки – сплошного фонового излучения, интенсивность которого также зависит от содержания этих элементов в образце, которое как раз и не известно. Так что задача регистрации и интерпретации спектров, отделения пиков от фона и определения содержания элементов является комплексной и не распадается теоретически на отдельные части. На практике же, однако, эти задачи решают отдельно, применяя для обработки такие сложные методы, как искусственный интеллект и распознавание образов. Так что обратная задача оказалась не менее, а более сложной, чем прямая задача расчета спектров.

Условие (3) также часто не единственное условие, которому должно априори подчиняться искомое решение. Для геологических образцов (твердые растворы) или для полупроводников часто априори известны химические формулы конгломератов, входящих в соединение, но не известны их пропорции. Эта, и не только эта, дополнительная информация должна быть учтена при поиске решения.

Все это сильно осложняет возможность правильной постановки математической задачи для решаемой физической проблемы, возможность отделить мух от супа.

Вторая причина достаточно проста, но сложна для объяснения. Истоки лежат во все более углубляющейся специализации исследователей, работающих в различных областях прикладных исследований. В начальный период «бури и натиска» свой вклад внесли все, кто мог, геологи, физики, химики, математики. Поток работ увеличился, когда за дело взялись разработчики программного обеспечения фирм – конкурентов, выпускающих серийные приборы. Когда ситуация устаканилась, прекратились ассигнования и вопрос был закрыт, оставшись на уровне, достигнутом в 60 – 70 годах прошлого века. И хотя проводятся международные и национальные конференции, существуют международные и национальные комитеты, доклады в основном посвящены исследованию новых объектов и применению аппаратных новинок. Ворошить старое никто не хочет. Это не выгодно фирмам, продающим матобеспечение в составе приборов.

Меня неоднократно посещала мысль о создании собственного Startup. Он не требовал бы затрат, только знаний. И состоял бы из грамотного математика - специалиста по матстатистике,

физика – опытного прибориста - специалиста по рентгеновской спектроскопии и программиста. Выложенные в сети программы написаны на c++. Цель – создание современной универсальной сервисной программы рентгеновского количественного анализа. Но не добежал...

Но, однажды прочитал статью о сопротивлении внедрению новых приборов и методов исследований в криминалистике, причиной которого является стремление иметь одинаковую методику и одинаково сопоставимый результат при исследовании одного и того же объекта в разных лабораториях. То есть здоровый консерватизм. В неразрушающих методах контроля вещества причины те же – наличие международных стандартов измерений, гарантирующих одинаковый результат в разных лабораториях. Правильность играет второстепенную роль.

В чем профессор прав и в чем не прав? Да, действительно, если решение уравнения существует и единственно, то его можно искать различными методами, методом классической простой итерации, наискорейшего спуска, методом дихотомии или методом случайного поиска. Это повлияет только на число итераций, но не на результат.

Если решения не существует, то результат будет зависеть от того, что мы будем понимать под решением.

Стоит рассмотреть еще одну ситуацию, сложившуюся в спектральном анализе. Зачастую путают при постановке задач количественного анализа модельную и регрессионную постановки задач.

Позвольте немного философии. Давайте условно разделим все методы количественного описания воздействия излучения на вещество в нашем случае на три категории.

Первая категория это физические, модельные зависимости. При этом предполагается некий природный физический механизм, который мы можем удачно описать с помощью математической модели. Параметрам этой модели мы придаем физический смысл. Модель описывает реальность не совсем точно, а приблизительно, справедлива при определенных допущениях и ограничениях на параметры. Мы можем, задавая величину этих параметров и состав вещества, рассчитать с хорошим приближением измеряемые величины. Например, по задаваемому составу вещества спектр его излучения при облучении его возбуждающим излучением с известными свойствами. Модель является универсальной, не зависит от прибора или лаборатории.

Вторая категория близка к первой. Мы предполагаем некий природный механизм, физическую зависимость, но не можем ее описать детально с помощью модели. Ведь объекты исследования весьма многообразны. Это могут быть и микроскопические частицы и тонкие слои и другие объекты. Тогда предлагается некая эмпирическая зависимость, формула, не противоречащая здравому смыслу. Параметры этой формулы определяются из калибровочного эксперимента, с помощью подгонки расчетных интенсивностей под данные измерений на образцах с известным составом. Параметры, будучи однажды вычисленными, употребляются далее при экспериментах с другими приборами и в других лабораториях без повторных измерений и вычислений. Но мы не придаем этим параметрам физического смысла. Чаще всего при дальнейшем продвижении теории этим параметрам удастся придать физический смысл.

Модели, с которыми мы имеем дело в методе фундаментальных параметров, и о которых шла речь в первой части очерка, являются моделями второго типа.

Третий вид зависимостей – это регрессионные зависимости. Они не предполагают никакой природной связи между измеряемыми величинами и переменными параметрами, кроме

единственного предположения, что при воспроизведении тех же самых условий эксперимента будут получены те же самые результаты. Зависимость измерений от параметров описывается тогда какой-либо произвольно выбранной функцией, чаще всего (но не всегда) линейной или полиномом, коэффициенты определяются из калибровочного эксперимента. Если нет уверенности в одинаковости условий измерений, то калибровочный эксперимент проводится вновь. Таковы часто модели в рентгенофлюоресцентном анализе.

Постулируемые в этом случае регрессионные зависимости типа концентрация – интенсивность или интенсивность – концентрация не предполагают никакой природной связи между измеряемыми величинами и переменными параметрами, кроме единственного предположения, что при воспроизведении тех же самых условий эксперимента будут получены те же самые результаты. Расчет часто привязан к данной лаборатории, то есть к данным условиям анализа. Зависимость измерений от параметров описывается тогда какой-либо произвольно выбранной функцией, чаще всего (но не всегда) полиномом, коэффициенты определяются из калибровочного эксперимента по совокупности калибровочных измерений. Полученные кривые используются для предсказания значений. Предсказание тем точнее, чем ближе точка предсказания к области точек, через которые была проведена аппроксимирующая кривая. Аналогом подобной регрессионной зависимости может служить кривая траектории ракеты с целью предсказания будущих значений положения. Для каждой новой ситуации (подобно траектории ракеты) аппроксимация должна быть проведена по новой. Для таких вычислений оценить точность метода очень проблематично. Все зависит от конкретной ситуации.

Поэтому вызывает удивление применение в рамках метода фундаментальных параметров таких регрессионных зависимостей для определения разрешающей способности спектральных приборов. Делается это с целью подгонки под определения IUPAC и ISO [15, 16, 17], смотри первую часть. Логично было бы делать это, оставаясь в рамках параметрической модели, аналогично тому, как это делал Зиболд.

Но я обнаружил ряд солидных изданий, предлагающих использовать исключительно регрессионные модели в связи со сложностью физических параметрических моделей.

Вообще - то, применением математических методов в химии занимается наука хемометрика. Почему это должно быть отдельной дисциплиной я не понимаю, ведь нет науки применения математики в медицине, биологии или лингвистике, ее просто применяют и все тут. Но допустим. Приведу определение: Хемометрика, материал из Википедии — свободной энциклопедии: «Хемометрика (от англ. chemistry — «химия», и -metrics как в «эконометрике» или «психометрии») — раздел аналитической химии, ставящий целью получение химических данных с помощью математических методов обработки и добычи данных....»

В проекте Устава Российского хемометрического общества даётся следующее определение хемометрики: «Хемометрика — это научная дисциплина, находящаяся на стыке химии и математики, предметом которой являются математические методы изучения химических явлений»

К чему бы это? А вот к чему: вот что пишет онлайн-журнал chemometry.com [9], по поводу применения регрессионных методов в спектроскопии дословный перевод:

«Цель этой онлайн - страницы состоит в том, чтобы рассмотреть успехи, достигнутые в определении предела обнаружения в присутствии искажений спектрального (то есть прямое наложение) и неспектрального характера (например матричные эффекты). Другими словами, данные сигнала не выделяемы для анализируемого элемента, и сигнал пустого образца (фоновый сигнал) изменяется. Этих условий можно часто избежать определенной типовой предобработкой и/или достаточно дорогой инструментальной обработкой.

Прямо ведущая к цели, звучащая теоретически, и более рентабельная chemometrics альтернатива должна использовать подходящие модели калибровки (регрессионные модели -Э.Ш.).

Предел обнаружения представляет собой аналитический показатель качества, который из-за сложности статистических компонент, заслуживает отдельного рассмотрения. Это имеет жизненно важное значение при анализе следов элементов. Можно ожидать, что все большая забота о безопасности пищевых продуктов, об охране окружающей среды, о «чистых» видах спорта, и так далее, будут по-прежнему стимулировать усилия по характеристике сложных инструментов с реалистичной оценкой их способности обнаружения.»

Другими словами, из-за сложности проблемы предлагается отказаться от физических представлений о механизме взаимодействия излучения с веществом и применять в целях вычислений и обработки регрессионные модели.

Я обнаружил другие солидные журналы типа *Journal of Chemometrics, Chemometry Consultancy, Spectroscopy*. Эти издания просто предложили регрессионную модель как основную модель при описании спектроскопического эксперимента, проигнорировав существующую практику.

Написав все это, я задумался. Что такое физика и что такое объективная реальность? Физика это наука, описывающая природные явления с помощью математических моделей. Мы оперируем с конструируемыми нами объектами, электрон, фотон и прочие как с реальными объектами.

Однако, например, зависимость поглощения излучения от глубины проникновения в образец может аппроксимироваться той или другой формулой, коэффициенты которой определяются с помощью модельных экспериментов. Эта формула – не физическое понятие а регрессионная зависимость. Физиков – прикладников это обстоятельство не слишком беспокоит. При этом говорить какая аппроксимация лучше – проблематично. Чем плавнее и грубее аппроксимирующая кривая, и ниже степень полинома, тем «робастнее» аппроксимация и более приемлема при предсказании значений при слегка других условиях анализа. Если условия анализа стабильны, подойдет более точная кривая.

Обратимся теперь к чисто регрессионной модели, как это было описано выше. Предположив для простоты линейную регрессионную зависимость концентрации от интенсивности излучения и, определив, согласно общей методологии регрессионного анализа, ее наклон на совокупности калибровочных образцов, мы тем самым сознательно проигнорировали физику явления и нелинейность зависимости, возникающей из-за наличия взаимодействия элементов в образце.

Но с точки зрения математики такое описание корректно. Неизвестные нам теперь факторы взаимодействия элементов скажутся на погрешности наклона прямой и приведут к загроблению описания. О выполнении уравнения (3) первой части теперь нет и речи, хотя в

реальности это повлияет на результат. Наилучшей модели теперь не существует, все модели линейные и нелинейные (полиномы) относительно равноправны, погрешность, даваемая калибровочной кривой, зависит от многих факторов, в том числе от области предсказания и совокупности образцов калибровки. Если подобного описания достаточно для практических целей, то все корректно. Но физики в этом нет.

Конечно, одно и то же физическое явление можно описывать с помощью разных математических моделей. Но вопрос переходит в философскую плоскость: так как же быть с объективной реальностью, можем ли мы ее описать с помощью математической модели?

Когда мы моделируем с помощью физико – математической модели некое природное явление, то придаем введенным при этом понятиям смысл объективной реальности. Далее мы логически рассуждаем относительно этого явления в терминах этих понятий, пытаюсь уточнить их, предсказать теоретически свойства явления, еще не измеряемые на опыте, расширить постановку задачи, обобщая введенные понятия. Удачные модели позволяют это осуществить. Мы рассуждаем о электроне, фотоне, позитроне, обсуждаем их свойства. Мы говорим тогда, что начинаем понимать природу явления. Пенроуз даже ввел классификацию «удачности» моделей.

Нужно ли оставаться только в рамках физических понятий? Наверное, нет. Ведь наука не религия. Но нужно четко разделять понятия, постулировать математическую постановку задачи.

Как мы видели, описание случайных факторов, «шумов» эксперимента является также составной частью постановки задачи, без которых определение понятия решения уравнений невозможно.

Так, например, если речь идет о единичном эксперименте, в ходе которого проводятся измерения на исследуемом образце и образце сравнения, то случайная ошибка обусловлена статистикой набора квантов характеристического излучения детектором на исследуемом и эталонном образце. Другие погрешности эксперимента, такие как неточность юстировки аппаратуры или ошибки теоретической модели будут систематическими ошибками в этом случае.

Если же измерения проводятся при этом только на исследуемом образце, а спектр для эталона рассчитывается, то случайная погрешность обусловлена только статистикой счета на образце, ошибки, связанные с расчетом спектров для эталона будут систематическими ошибками.

Другая ситуация если проводится многократный повторный эксперимент с повторным юстированием прибора или изменением энергии возбуждающего излучения, с целью выявления ошибок аппаратуры или факторов, влияющих на погрешность вычислений. Тогда все факторы, причисленные ранее к разряду систематических ошибок, должны считаться случайными ошибками, даже если они имеют неслучайную природу.

И уж вовсе нельзя путать устойчивость решения к вариациям параметров модели со статистической погрешностью решения, как это делает мой оппонент.

Но тот же самый количественный результат с определенной точностью можно достичь с помощью регрессионного полинома третьей степени. Нужно только перепоручить вычислительной технике трудоемкую и сложную процедуру определения коэффициентов этого полинома в каждом конкретном случае. Тогда правы авторы журналов *Journal of Chemometrics*, *Chemometry Consultancy*, *Spectroscopy*. Прав и мой немецкий профессор. Я

просто не заметил произошедший тренд в самом развитии науки. Интеллект становится все больше искусственным.

А, собственно, что в этом плохого? Ведь все физические величины определяются с определенной погрешностью. Тогда правомочен вопрос: а что такое, эта объективная реальность? регрессионный полином третьей степени для траектории полета самолета тоже объективная реальность? Если существует несколько математических описаний одного и того же физического явления с примерно одинаковой приемлемой точностью в требуемом диапазоне изменения параметров, то какое соответствует объективной реальности? И зачем ломать над этим голову?