

Матричная форма записи соотношений масс в химических соединениях (стехиометрия) применительно к рентгеноспектральному анализу.

Задачей спектрального анализа является определение состава вещества и в конечном счете вычисление концентраций элементов, входящих в химическую формулу. При решении уравнений рентгеноспектрального анализа с целью определения состава вещества часто приходится учитывать ограничения в виде стехиометрических соотношений для комплексов элементов, входящих в состав анализируемого образца.

Анализируемые образцы в геологии или полупроводниковые составы равно как сплавы металлов представляют собой при этом соединения с частично известными стехиометрическими формулами. Если образец состоит только из соединения с известной химической формулой, например Al_2O_3 , то из курса химии известно, как найти концентрации элементов из линейных стехиометрических соотношений. Если соединение более сложное, например $(Al_2O_3)_x(MnO)_{1-x}$, где x неизвестно, то искомые концентрации связаны линейными соотношениями

В работе предлагается математическая матричная запись стехиометрических соотношений для произвольной химической формулы, позволяющая просто формулировать задачу решения уравнений спектрального анализа как векторную задачу оценки параметров при наличии таких ограничений.

Предложим, что мы имеем образец, состоящий из комплексов, таких как оксиды, силикаты, сульфиды и так далее с известными стехиометрическими формулами, такой как, например, металлический сплав $(Al_2O_3)_x(MnO)_{1-x}$, где x не известно. Наша цель – получить соотношения концентраций, не содержащие неизвестного индекса.

Перепишем эту химическую формулу с целью дальнейших выкладок в виде

$(Al_2O_3)_{x_1}(MnO)_{x_2} + rest$, имея в виду формулы, в которых присутствуют элементы, не входящие в стехиометрические соотношения. Весовые концентрации элементов в этом образце могут быть выражены с помощью индексов химической формулы как отношение молярного веса составляющих элементов к молярному весу всего образца, то есть

$$c_1 = c_{Al} = \frac{2xM_{Al}}{M_{сплава}}$$

$$c_2 = c_{Mn} = \frac{(1-x)M_{Mn}}{M_{сплава}}$$

$$c_3 = c_O = \frac{3M_O x + M_O(1-x)}{M_{\text{сплав}}}$$

где M_{Al}, M_{Mn}, M_O атомные веса алюминия, магния, кислорода и

$M_{\text{сплав}} = (2M_{Al} + 3M_O)x_1 + (M_{Mn} + M_O)x_2 + rest$ - молярная масса сплава. Если в сплаве отсутствуют примеси, то $rest = 0$ и $x_1 + x_2 = 1$.

Эти соотношения можно переписать в матричной форме. Пусть $M_1 = M_{Al}, M_2 = M_{Mn}, M_3 = M_O$ - атомные веса соответствующих элементов. Если c - вектор весовых концентраций элементов, индекс x - вектор индексов комплексов, входящих в соединение, Q - матрица преобразования индексов в концентрации, то в нашем случае

$$c = Qx = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\frac{M_1}{M_{\text{сплав}}} & 0 \\ 0 & \frac{M_2}{M_{\text{сплав}}} \\ \frac{3M_3}{M_{\text{сплав}}} & \frac{M_3}{M_{\text{сплав}}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}, \quad (1)$$

Или

$$c = Qx = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$\text{где } A = \begin{bmatrix} 2\frac{M_1}{M_{\text{сплав}}} & 0 \\ 0 & \frac{M_2}{M_{\text{сплав}}} \end{bmatrix}, B = \begin{bmatrix} \frac{3M_3}{M_{\text{сплав}}} & \frac{M_3}{M_{\text{сплав}}} \end{bmatrix}.$$

Концентраций больше, чем индексов, но не все концентрации являются независимыми.

Чтобы записать это формальным образом, запишем

$$\text{Тогда } \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}, c_3 = B \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$

Далее

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = A^{-1} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}, \text{ тогда } c_3 = B \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = BA^{-1} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} \text{ или } \frac{3}{2} \frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2} - \frac{c_3}{M_3} = 0, \text{ это соотношения}$$

концентраций, где химические индексы и молярная масса сплава больше не присутствуют.

Если в матричной форме, то $Gc = 0$, где $G = \begin{bmatrix} 3 & 1 \\ 2M_1 & M_2 \end{bmatrix} - 1$, число уравнений -

ограничений равно разности числа элементов, входящих в уравнение стехиометрии, минус число комплексов, входящих в формулу (число индексов).

Данный результат можно было бы написать сразу, но предложенный способ записи легко обобщается на более сложный многокомпонентный образец с помощью неквадратных многокомпонентных матриц Q и G :

1. Часть вектора концентраций c с n компонентами, входящими в стехиометрическое соединение выражается через химические индексы комплексов, входящих в это соединение, вектор x с p компонентами, $c = Qx$.
2. Матрица связи Q разбивается на две произвольные матрицы, $Q_1 ((n-p) \times p)$, $Q_2 (p \times p)$,

$$Q = \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{bmatrix}, \text{ тогда } \begin{bmatrix} c_{1,n-p} \\ c_{2,p} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{bmatrix} x \quad (3)$$

3. С помощью одной из них вектор x выражается через часть вектора c . Так как вторая часть вектора c тоже выражается через вектор x , то, делая подстановку вектора x , получаем связь компонент вектора c , обусловленную наличием стехиометрии образца. $c_1 = Q_1 x = Q_1 Q_2^{-1} c_2$ или $c_1 - Q_1 Q_2^{-1} c_2 = 0$, при этом матрица Q_2 должна быть квадратной полного ранга. Тогда

$$\begin{bmatrix} I_{(n-p) \times (n-p)}, & -(Q_1 Q_2^{-1})_{(n-p) \times p} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{1,n-p} \\ c_{2,p} \end{bmatrix} = Gc = 0, \quad (4)$$

уравнения ограничений, которые должны учитываться при решении обратной задачи.

Так как в данном примере $x_1 + x_2 = 1$, то автоматически $c_1 + c_2 + c_3 = 1$. Но это не всегда так.

Если в многокомпонентном образце присутствуют элементы, не входящие в стехиометрическую формулу, то мы вынуждены сделать какие – либо предположения о сумме всех анализируемых элементов. Пусть теперь c_x доля той части вектора концентраций, который входит в стехиометрическую формулу, и c_{1-x} доля элементов, которые в нее не входят. Мы получили $Gc_x = 0$ и, кроме того, сумма всех анализируемых концентраций равна единице, $\sum c_i = 1$, иначе не получить корректного решения уравнений спектрального анализа. Тогда полное уравнение априорных ограничений

$$\begin{bmatrix} G_x & 0_{1-x} \\ 1'_x & 1'_{1-x} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ c_{1-x} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0_x \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

Здесь G ($p \times n$) матрица стехиометрических связей, $1'$ единичный вектор, 0 нулевой вектор.

Если примеси отсутствуют, $c_{1-x} = 0$, то (5) преобразуется в формулу работы [4].

$$\begin{bmatrix} \mathbf{G}_x \\ \mathbf{1}'_x \end{bmatrix} c_x = \begin{bmatrix} 0_x \\ 1 \end{bmatrix}$$

Если концентрации найдены, то вектор индексов на основании (2) равен тогда

$$x = Q^+ c = Q'(QQ')^{-1} c$$

Интересно, что алгебра неквадратных матриц применяется с успехом в химии для баланса неравновесных химических реакций. На языке алгебры записывается тот факт, что количество атомов в левой части химической реакции должно равняться количеству атомов справа после реакции. Точно также записывается баланс масс этих атомов или состоящих из них химических соединений.. Выход продуктов описывается вектором концентраций, то есть тем самым вектором, об анализе которого здесь речь. И рассматриваются неквадратные матрицы стехиометрического баланса, аналогичные предлагаемым здесь. Эта формулировка превратила химию реакций в математическую дисциплину с очень интересными и бурно развивающимися математическими приложениями. Это актуально в химии реакций газовых смесей, ядерных реакций, биохимии [1, 2].

Литература

1. Representing Reconstructed Networks Mathematically: The Stoichiometric Matrix, Bernhard Palsson, Lecture #4, September 15, 2003, University of California, San Diego, Department of Bioengineering.
2. The Stoichiometry of Reactions—Introduction, Copyright 2015 by Nob Hill Publishing, LLC
3. Е. Shekhter, Industrial Laboratory, 1986, v. 52, Nr. 5, p.p. 445-449 или
4. Шехтер Э. М. , Обнаружение следовых концентраций в количественном рентгеноспектральном анализе как задача обнаружения сигнала в шуме и оценки его параметров. Теоретический предел обнаружения. <http://www.chekhter.de>