

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОТЕРИ ИНФОРМАЦИИ ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Показано, что при использовании методов атомно-эмиссионной спектроскопии для количественного анализа происходит определенная потеря информации об определяемом элементе, а задача спектрального анализа сложных систем, в которых отсутствует элемент сравнения, требует разработки новых методов анализа

Анализ состояния проблемы. Как известно, основным аналитическим сигналом при количественном анализе вещества методами атомно-эмиссионной спектроскопии является отношение интенсивностей гомологической пары спектральных линий: аналитической линии определяемого элемента и линии элемента сравнения. Исторически в процессе развития этих методов и распространения их на область веществ сложного многоэлементного состава было установлено существование межэлементных эффектов, состоящих в том, что значение аналитического сигнала зависит не только от концентрации анализируемого элемента, но и от концентрации сопутствующих элементов. Начало фундаментальных исследований этих эффектов положено монографией [1]. В связи с непрерывным расширением области анализируемых веществ рациональный выбор учета таких эффектов продолжает оставаться актуальной проблемой до сих пор. При этом опыт показывает, что и с применением относительно новых источников излучения, таких как индуктивно связанная плазма [2, 3] или плазма, индуцируемая лазером [4], взамен традиционных дуговых и искровых источников, данную проблему разрешить полностью также не удалось.

В ряде источников межэлементные эффекты определяются как влияние «третьих» элементов. Хотя такое определение возникло давно и стало общеизвестным, оно неточно отображает сущность проблемы. Методологически правильным при изучении истинных влияний следует принимать во внимание влияние данного элемента на абсолютную интенсивность аналитической линии определяемого элемента, а не на отношение интенсивностей выбранной аналитической пары, так как влияющий элемент способен оказывать действие на интенсивность каждой линии в отдельности. По отношению же интенсивностей нельзя ничего определенного заключить об истинном влиянии, что свидетельствует о потере информации. Поэтому изучение межэлементных эффектов по абсолютным интенсивностям является единственно правильным.

Из предыдущего следует, что в данном вопросе тесно переплетаются две различные проблемы:

- а) потеря информации в методах атомно–эмиссионной спектроскопии;
 б) оценка межэлементных эффектов.

Цель работы. Теоретическая сторона этих проблем ни в [1] ни в последующих работах исследована недостаточно полно. Поэтому представляется целесообразным дальнейшая их теоретическая разработка.

Изложение основных материалов исследования. Ниже следуют результаты предпринятой нами попытки восполнить указанный пробел.

Количественную оценку потери информации при переходе от абсолютных интенсивностей к относительным лучше всего можно получить на основании применения теории информации к спектрографическому анализу, где световой сигнал от источника излучения регистрируется посредством спектрографа на фотопластинку. Этот сигнал, как и любой другой, конечен в пространстве и времени. Из конечности сигнала вытекает важное следствие о конечности заключенного в нем объема информации.

В течение своей жизни сигнал является определенной функцией времени и при известных условиях его можно представить в виде математической модели. Ввиду конечности сигнала такая модель будет характеризоваться временем длительности $\Delta t = t_2 - t_1$ и полосой частот $\Delta \nu = \nu_2 - \nu_1$.

Пусть наименьшая разность частот, которая может быть различима в данных условиях опыта, равна $\delta \nu$. Тогда разрешающая сила равна

$$R = \frac{\nu}{\delta \nu}. \quad (1)$$

Важным следствием здесь является то, что эта наименьшая различаемая разность частот $\delta \nu$ зависит от длительности Δt сигнала:

$$\Delta t \cdot \delta \nu = 1. \quad (2)$$

Выражение (2) является общим уравнением неопределенности, устанавливающим предел разрешающей силы.

Определим теперь, сколько различных деталей несет рассматриваемый сигнал. Так как наименьшая различимая разность частот равна $\delta \nu$, то на интервале частот $\Delta \nu$ число k различных деталей равно $\Delta \nu / \delta \nu$ или, используя (2),

$$k = \Delta \nu \cdot \Delta t. \quad (3)$$

Припишем каждой различимой детали частоту ν_i . Тогда каждой такой частоте ν_i будет соответствовать некоторая амплитуда A_i . Если наименьшее и наибольшее значения амплитуды равны соответственно нуль и A_{max} , а наименьшая определяемая разность амплитуд равна δA , то максимальное число различных ступенек амплитуды будет равно

$$S = \Delta A / \delta A, \quad (4)$$

где $\Delta A = A_{max}$.

Искомое максимальное число D различных структурных деталей, содержащихся в сигнале, конечно в переменных ν , t , A , равно

$$D = \Delta\nu \cdot \Delta t \cdot S. \quad (5)$$

В силу уравнения неопределенности (3) объем информации данного сигнала принципиально не может превышать величины D . Конечность числа D открывает возможность пронумеровать все детали сигнала, а затем полностью математизировать всю аналитическую процедуру.

В теории информации имеется лучший способ представления объема информации, чем формула (5). Согласно этому способу устанавливают, сколько цифр двоичного числа (битов) требуется для обозначения каждой детали сигнала. Для S ступенек амплитуды требуется $\lg_2 S$ битов. Для каждой из k частот потребуется отдельный набор двоичных чисел. Поэтому объем V информации в сигнале, измеренный в битах, равен

$$V = \Delta\nu \cdot \Delta t \cdot \lg_2 S. \quad (6)$$

Применительно к методу анализа оперируют мощностью информации P , которая в общем случае, когда величины R и S являются функциями частоты, определяется как

$$P = \int_{\nu_1}^{\nu_2} R(\nu) \cdot \lg_2 S(\nu) \frac{d\nu}{\nu}. \quad (7)$$

При постоянных R и S формула (7) упрощается:

$$P = R \lg_2 S \cdot \ln \frac{\nu_2}{\nu_1}. \quad (8)$$

В частности, для полихроматического метода, реализуемого, например, на квантометрических приборах, когда в спектре используется только несколько частот $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n$ с одинаковой точностью, получим

$$P = n \lg_2 S, \quad (9)$$

а для бездисперсного монохроматического метода мощность информации равна

$$P = \lg_2 S. \quad (10)$$

Во всех аналитических методах атомно-эмиссионной спектроскопии основной количественной характеристикой является интенсивность спектральной линии

$$I = f(C), \quad (11)$$

где C – искомая концентрация, причем большинство спектральных методов основано на общей методологии, согласно которой в качестве спектроаналитической функции принимается не интенсивность аналитической спектральной линии, а отношение интенсивностей гомологической пары

спектральных линий или другая связанная с этим отношением функция, как например разность почернений этих линий, что имеет своей целью устранить влияние возмущающих факторов на зависимость (10).

Пусть почернение S_1 аналитической линии и почернение S_2 линии сравнения имеют m и n различных ступенек соответственно. Тогда общее число всех возможных разностей почернений равно

$$N = mn. \quad (12)$$

Пронумеруем ступеньки почернения каждой линии числами $0, 1, 2, \dots$ и припишем каждой ступеньке значение, равное ее номеру. Тогда наименьшее и наибольшее значения разности почернений будут равны соответственно $-n$ и $+m$. Среди всех разностей почернений встречается много равных по значению, хотя и образованных разными парами почернений.

В спектральном анализе учитываются только различающиеся значением разности почернений. Число таких разностей равно

$$N_0 = m + n - 1. \quad (13)$$

Отсюда потеря информации в числе разностей почернений равна

$$\Delta N = N - N_0 = mn - (m + n) + 1. \quad (14)$$

Если $m = n$, то $N = m^2$; $N = 2m - 1$, и тогда

$$\Delta N = (m - 1)^2. \quad (15)$$

Соответственно в битах полная и используемая мощность информации метода запишется как

$$P = \lg_2 N; P_0 = \lg_2 N_0. \quad (16)$$

Отсюда искомая модель потери запишется как

$$\Delta P = \lg_2 \frac{m^2}{2m - 1}. \quad (17)$$

Из формулы (17) следует, что потеря информации возрастает с увеличением числа ступенек. Так, если $m = 10$, то $\Delta P = 6,7 - 4,3 = 2,4$ битов, а уже при $m = 100$ потеря возрастает до $\Delta P = 13,3 - 7,7 = 5,6$ битов.

Аналогичная потеря возможна на уровне аргументов спектроаналитической функции (10). Показать это проще всего на примере анализа бинарного сплава. В таком сплаве кроме двух основных компонентов с концентрациями C_1 и C_2 имеется также некоторое количество A примесей, так что условие полноты здесь имеет вид

$$C_1 + C_2 + A = 100\%, \quad (18)$$

причем значение A обычно полагается постоянным.

В общем случае бинарный сплав нельзя анализировать известным методом гомологических пар, так как в сплаве отсутствует элемент сравне-

ния. Поэтому обычно прибегают к одному из трех нижеследующих методов.

В первом из них спектроаналитические функции задаются в виде системы из двух уравнений с двумя неизвестными

$$\begin{cases} S_1 = a_1 \lg C_1 + b_1 \lg C_2 + d_1; \\ S_2 = a_2 \lg C_1 + b_2 \lg C_2 + d_2. \end{cases} \quad (19)$$

Здесь важно заметить, что почернения аналитических линий первой и второй компоненты являются функциями не только концентраций C_1 и C_2 , но также и ряда возмущающих факторов k_i :

$$S_1 = f_1(C_1, C_2, k_1, k_2, \dots); \quad S_2 = f_2(C_1, C_2, k_1, k_2, \dots). \quad (20)$$

Явный вид функций (20) не известен. Тем не менее дисперсия почернения в силу аддитивности равна сумме дисперсий, обусловленных вариацией аргументов:

$$\sigma_S^2 = \sigma_{C_1}^2 + \sigma_{C_2}^2 + \sigma_k^2, \quad (21)$$

где

$$\sigma_k^2 = \sum k_i^2. \quad (22)$$

Недостатком этого метода является большая величина слагаемого (22) в общей дисперсии (21).

Этого недостатка лишен метод, в котором спектроаналитическая функция строится как разность почернений аналитической пары:

$$\Delta S = a \lg C_1 + b \lg C_2 + d. \quad (23)$$

Однако одного уравнения (23) для однозначного определения неизвестных C_1 и C_2 недостаточно. В качестве недостающего второго уравнения, связывающего эти неизвестные, используют условие полноты (18), что автоматически обеспечивает результатам анализа субъективную иллюзию полного благополучия независимо от объективных качеств самой процедуры метода. Допущение субъективизма в аналитическую процедуру составляет существенный недостаток данного метода.

Точно таким же недостатком обладает и третий метод – метод отношения концентраций, в котором аналитическая функция имеет вид

$$\Delta S = a \lg \kappa + b, \quad (24)$$

где

$$\kappa = C_1 / C_2. \quad (25)$$

Заключение. Как видим, в отличие от метода (23), спектроаналитическая функция строится здесь как функция отношения двух концентраций (замена двух переменных на одну), что на деле приводит к потере одной переменной и, следовательно, – к потере информации. В результате для

решения аналитической задачи приходится привлекать не только условие (25), но и (18).

Следовательно, ни один из перечисленных методов не является полностью удовлетворительным. Поэтому задача спектрального анализа бинарных, равно как и тройных и других более сложных систем, в которых отсутствует элемент сравнения, требует разработки новых методов, свободных от перечисленных недостатков.

Из вышеизложенного следует, что по данному значению разности почернений ΔS или отношению интенсивностей I_1 / I_2 нельзя однозначно восстановить исходные значения почернений S_1 и S_2 или интенсивностей I_1 и I_2 , и в этом смысле потеря информации является необратимой. Упущение из внимания как самого факта потери информации, так и ее необратимости, может стать причиной ошибочных заключений при исследованиях, например при изучении природы межэлементных эффектов, что в свою очередь может ограничить использование объективных возможностей исследуемого метода анализа.

1. Буравлев Ю.М. Влияние состава и размеров пробы на результаты спектрального анализа сплавов. – Киев.: Техніка, 1970. – 212 с.
2. Эффективный способ коррекции взаимных спектральных влияний с использованием методологии корректирующих коэффициентов при проведении многоэлементного анализа при помощи атомно–эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / Z. Jin, B. Chen, H. Jiang и др. // Guangpuxue yu guangpu fenxi = Spectroscopy and Spectral Analysis. – 1999. – 18. – № 3. – С. 329 – 333.
3. Sun Y.C., Wus H., Lee C.C. Исследование матричных эффектов со стороны легко и трудно ионизирующихся элементов и разработка метода внутренней стандартизации для атомно–эмиссионной спектроскопии с аксиальным и радиальным наблюдением излучения // ICP Inf. Newslett. – 2002. – 27. – № 10. – С.752.
4. Kraushaar M., Noll R., Schmitz H. U. Slag analysis with laser–induced breakdown spectrometry // Appl. Spectroscopy. – 2003. – 57. – № 1. – P.1282 – 1287.

*Статья рекомендована к печати
докт.техн.наук Э.В.Приходько*