

# Обобщение формулы Зиболда на многокомпонентный образец

---

Eduard Shekhter,

The free researcher, Germany, Linsingenstr. 34, 30163 Hannover,

ed.shekhter@gmail.com

[www.chekhter.de](http://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 в рентгеновском электроннозондовом микроанализе (уравнения Зиболда – Огилви, Бенса - Алби), в рентгенофлуоресцентной 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

$$c_i = k_i P_i(c_1, \dots, c_n) \quad (1)$$

где  $c_i$  искомые весовые концентрации,  $k_i$  отношение «чистых» интенсивностей спектральных линий к интенсивностям, измеренным на образце сравнения,  $P_i(c_1, \dots, c_n)$  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  $\alpha_{ij}$  константы. Тогда (1) преобразуется.

$$c_i = k_i \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} c_j, \quad i = 1, \dots, m \quad (2)$$

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 рентгенофлуоресцентной 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

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

Кроме того, справедливо уравнение нормировки

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

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

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

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

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

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

$$\hat{\mathbf{c}}_g = \mathbf{c} - (\mathbf{B}'\mathbf{B})^{-1}\mathbf{G}'[\mathbf{G}(\mathbf{B}'\mathbf{B})^{-1}\mathbf{G}']^{-1}(\mathbf{Gc} - \mathbf{u}) \quad (7)$$

где  $\mathbf{c}$  безусловное решение для  $\min_{\mathbf{c}} \|\mathbf{Bc}\|^2$ . 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

$$\hat{\mathbf{c}}_g = (\mathbf{B}'\mathbf{B})^{-1}\mathbf{G}'[\mathbf{G}(\mathbf{B}'\mathbf{B})^{-1}\mathbf{G}']^{-1}\mathbf{u} \quad (8)$$

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

$$\hat{\mathbf{c}}_g = \frac{(\mathbf{B}'\mathbf{B})^{-1}\mathbf{1}}{\mathbf{1}'(\mathbf{B}'\mathbf{B})^{-1}\mathbf{1}} \quad (9)$$

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

$$\hat{\mathbf{c}}_r = \frac{\mathbf{1}}{n} + \left[ \mathbf{B}(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{1}\mathbf{1}'}{n}) \right]^+ \mathbf{B}\mathbf{1} \quad (10)$$

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]. Хейнрих 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](http://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](http://www.chekhter.de)

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