

ЛИТЕРАТУРА

1. Eklundh J. O.—IEEE Trans. on Computers, 1972, v. C-21, № 7, p. 801.
2. Alltop W. O.—IEEE Trans. on Computers, 1975, v. C-24, № 10, p. 1038.
3. Twogood R. E., Ekstrom M. P.—IEEE Trans. on Computers, 1976, v. C-25, p. 950.

Поступила в редакцию
05.02.79.

НИИ ПФП

УДК 535.34

И. П. ЗЯТЬКОВ, Н. Д. КНЯЖЕВИЧ, Д. И. САГАЙДАК, Н. В. ПАРФИАНОВИЧ

РОЛЬ ВЕСОВОЙ ФУНКЦИИ И ФОНОВОГО ВКЛАДА В ФОРМИРОВАНИИ КРИВОЙ ОШИБОК ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

ИК спектры поглощения многокомпонентных систем зачастую представляют собой сплошные спектральные континуумы, что сильно затрудняет их использование для количественного анализа этих систем. Число значений оптических плотностей D_ν , используемых при этих расчетах, как правило, значительно превышает предполагаемое или известное число компонентов смеси. Для случая невзаимодействующих компонентов смеси связь между оптической плотностью D_ν энергетической зоны спектра и концентрациями компонентов смеси C_n имеет вид

$$D_\nu = \sum_{n=1}^N E_{\nu n} C_n, \quad (1)$$

где $E_{\nu n}$ — экстинкция n вещества в ν энергетической зоне спектра.

Задача заключается в отыскании решения переопределенной системы (1), а именно: в нахождении наиболее вероятных значений C_n , которые, вообще говоря, не будут точно удовлетворять ни одному из уравнений (1).

Решение системы (1) может быть получено методом наименьших квадратов, который применительно к настоящей задаче состоит в нахождении таких C_n , при которых величина A принимает минимальное значение:

$$A = \sum_{\nu=1}^{\nu} P_\nu (D_\nu^{\text{эксп}} - \sum_{n=1}^N E_{\nu n} C_n)^2 = \min. \quad (2)$$

Здесь P_ν — весовой вклад в ν энергетической зоне.

Согласно определению [1], характеристическая весовая функция (ХВФ) — специальная характеристика относительной точности результатов измерений, вычисляемая как величина, обратно пропорциональная среднеквадратичному отклонению. Оптимальный вид ХВФ оценивается минимумом суммы квадратов отклонений экспериментальных оптических плотностей от расчетных, т. е. условием (2). Однако точных рекомендаций по выбору ХВФ в литературе не имеется.

В работе [2] показано, что для многокомпонентных смесей с достаточно свободными полосами, максимумы и часть контуров которых легко идентифицируются на спектрограмме, разностный контур между исследуемой и синтезированной (рассчитанной на ЭВМ) спектрограммами (кривая абсолютных отклонений Δ_ν) совпадает со спектром неидентифицированной компоненты. Однако в случае сильно перекрывающихся полос кривая ошибок перестает быть однозначной спектральной характеристикой неучтенных компонентов смеси. В связи с этим нами проведен анализ спектрального распределения Δ_ν и численных результатов расчета состава модельных смесей в зависимости от характера фонового вклада и вида весовой функции P_ν .

Для получения наиболее вероятных значений C_n нами предложено учитывать усредненный фон $d_{\nu n}$, создаваемый полосой с максимумом ν_0 на любых бегущих частотах ν , причем суммарный фоновый вклад на ν спектральном интервале в спектре многокомпонентной смеси рассчитывался двумя способами:

$$D_{\nu}^{\text{фон}} = \sum_{n=1}^N d_{\nu n}, \quad (3)$$

$$D_{\nu}^{\text{фон}} = \sum_{n=1}^N d_{\nu n}/N. \quad (4)$$

С учетом этих поправок выражения (1) и (2) принимают, соответственно, вид:

$$D_{\nu} = \sum_{n=1}^N E_{\nu n} C_n + D_{\nu}^{\text{фон}}, \quad (5)$$

$$A' = \sum_{\nu=1}^{\nu} P_{\nu} (D_{\nu}^{\text{экс}} - D_{\nu})^2 = \min. \quad (6)$$

Моделью для расчета служила смесь слабозаимодействующих искусственного ангидрида (УА) и вторичного бутилацетата (ВБ) в четыреххлористом углероде при эквимолярном соотношении компонентов и соотношении их 10:1. Результаты расчета содержания компонентов смеси, а также абсолютные и относительные ошибки метода при учете фоновой оптической плотности в форме (3) и (4) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Истинное и рассчитанное при учете фона по (3) и (4) содержание УА и ВБ в модельных смесях ($P_{\nu} = 1$)

Вещество	Взвешено $C, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	Рассчитано (3)	ΔC_n $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$\delta, \%$	Рассчитано, (4)	ΔC_n $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$\delta, \%$
УА	0,0230	0,0251	0,0021	9,2	0,0254	0,0023	10,1
ВБ	0,0195	0,0191	0,0004	2,3	0,0201	0,0006	3,0
УА	0,0213	0,0226	0,0013	6,6	0,0228	0,0015	7,1
ВБ	0,0013	0,0004	0,0009	71,1	0,0014	0,0001	9,2

Абсолютные и относительные ошибки при расчете содержания ВБ в случае эквимолярного соотношения компонентов смеси в 3—3,5 раза меньше соответствующих ошибок определения УА, что обусловлено практически полным совпадением максимума аналитической полосы ВБ и максимума кривой поправок фона, тогда как в случае УА контур кривой поправок не повторяет контура поглощения. В случае модельной смеси с малым содержанием ВБ фоновый вклад в форме (4) приводит к значительно более точным результатам расчета концентрации ВБ, чем вклад в форме (3). При малых содержаниях ВБ высокое значение собственного относительного фона поглощения (3) и вклад фоновых крыльев со стороны полос УА приводят к большим ошибкам расчета.

При учете фона по (3) кривая Δ_{ν} исследовалась по форме и интенсивности для четырех ХВФ вида: $P_{\nu} = E_{\nu n}^1, E_{\nu n}^0, E_{\nu n}^{-1/2}, E_{\nu n}^{-1}$. Для указанной эквимолярной смеси видно, что наиболее точный результат получается при $P_{\nu} = E_{\nu n}^0 = 1$ (табл. 2).

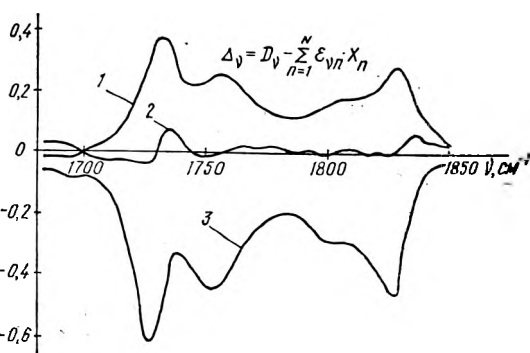
Абсолютные и относительные ошибки определения содержания компонентов модельной смеси при различных видах ХВФ

Веще- ство	$P_v =$ $= E_{\nu n}^{-1/2}$	$\Delta C_n,$ моль л	$\delta, \%$	$P_v =$ $= E_{\nu n}^0$	$\Delta C_n,$ моль л	$\delta, \%$	$P_v =$ $= E_{\nu n}^1$	$\Delta C_n,$ моль л	$\delta, \%$
УА	0,0623	0,0393	170,6	0,0251	0,0021	9,2	0,0028	0,0202	87,8
ВБ	0,0498	0,0303	155,3	0,0191	0,0005	2,3	0,0014	0,0181	92,9

Функциональная роль ХВФ в анализе спектральных особенностей слабовзаимодействующих смесей видна на рисунке, где представлена зависимость величины абсолютных ошибок $\Delta_\nu = D_\nu^{\text{испр}} - \sum_{n=1}^N E_{\nu n} C_n$ от частоты ν , где $D_\nu^{\text{испр}}$ — исправленное с учетом фонового вклада значение оптической

плотности анализируемой смеси на ν спектральном интервале. Минимальные значения абсолютных отклонений получаются при $P_\nu = 1$. $P_\nu = E_{\nu n}^1$ приводит к большому положительным ошибкам Δ_ν , что свидетельствует о пропорциональном занижении рассчитанного содержания продуктов по отношению к фактическому, а $P_\nu = E_{\nu n}^{-1/2}$ — к очень завышенным численным значениям искомым компонентов, так как Δ_ν принимает только отрицательные значения. К подобному результату приводит и $P_\nu = E_{\nu n}^{-1}$.

Таким образом, при использовании математического подхода, развитого для спектрально-неаддитивных систем, к системам с частичным взаимодействием компонентов удовлетворительные результаты получаются за счет введения характеристических весовых функций и специфического учета фона.



Кривые абсолютных отклонений Δ_ν , рассчитанные при различных значениях ХВФ:

$$P_\nu = E_{\nu n}^1 (1); P_\nu = E_{\nu n}^0 (2); P_\nu = E_{\nu n}^{-1/2} (3)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахвалов П. С. Численные методы. — М., 1975.
2. Васильев А. В. — В сб.: Применение ЭВМ в химических и биохимических исследованиях. — М., 1976, гл. 8, с. 286.

Поступила в редакцию
05.02.79.

Кафедра физической оптики

УДК 681.142.01

А. А. КОЛЯДА

СТРУКТУРА БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИХ АУ В ОБОБЩЕННЫХ СОК

Отличительной чертой алгоритмов арифметики обобщенных систем остаточных классов (ОСОК) является высокий уровень параллелизма, позволяющего не только выполнять каждую из операций вычислительного процесса за минимальное число модульных тактов, но и совмещать