مجلة جامعة الملك سعود، م١٨، العلوم (١) ، ص ص ١-١٤ (١٤٢٦هـ/٢٠٠٥هـ)

استخدام نظرية المعلومات لتقويم طرق التحليل الكيميائية

محمد أحمد الشحنة

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة تشرين،

الجمهورية العربية السورية

(قدم للنشر في ١٤٢٤/١/١٥هـ ؛ وقبل للنشر في ١٤٢٤/١٢/١٩هـ)

ملخص البحث. تتعرض معايرة طريقة التحليل إلى مؤثرات عديدة عند إجراء قياس العناصر الواحد تلو الآخر (طريقة تحليل منفردة) في عينة ما، ولكن يمكن التغلب عليها عند أخذ الاحتياطات اللازمة.ويمكن تحقيق معايرة ناجحة لكل العناصر عند قياسها في آن واحد معا (طريقة تحليل جماعية). في هذه الحالات يكون تقويم قيم المعاملات المحسوبة المتوافرة غير واضح. وبسبب هذه الصعوبة فإن نظرية المعلومات تقدم حلا يمكن قبوله ويعبّر عن كمية المعلومات الكلية لطريقة التحليل باستخدام دليل مميز.

الرموز المستخدمة

X : يدل هذا الرمز على العنصر المراد تحليله
R : يعني هذا أنه يعالج قيمة عددية نسبية
T : يدل هذا الرمز على قيمة متفاوتة محددة
C : قيمة التركيز

S : قيمة الانحراف المعياري
t : قيمة الزمن
Q : القيمة العظمى لكلفة العناصر المراد تحليلها
I,F,G : تعني هذه الرموز تسلسل من واحد وحتى العدد الأعظمي المحدد

المقدمة

إن معايرة طريقة التحليل تعني دراسة المهمة التحليلية المحددة والمطروحة من قبل قطاعات المجتمع وذلك من أجل معالجة هذه المهمة بشكل ناجح مفيد [١]. لكن هذه المهمة التحليلية تكون أساسية متعددة الجوانب وتتطلب إجراء معالجة لميزات طرق التحليل، مثل:

- مجال التراكيز المحددة.
- الدقة النسبية المطلوبة لقياس التراكيز.
- الفترة الزمنية اللازمة للحصول على نتيجة التحليل النهائية.
- عدد العناصر المقاسة.

وأثناء معايرة طرق التحليل المنفردة تظهر عوائق تؤثر على هذه المعايرة ويمكن تجنب ذلك بنجاح عند تطبيق شروط مختلفة لحالات محددة. ومن ناحية أخرى يمكن إجراء معايرة ناجحة لطرق تحليل جماعية.ونتيجة لذلك تكون قيم المعاملات التي يتم الحصول عليها غير دقيقة وبالاعتماد على نظرية المعلومات يمكن تجاوز هذه العوائق.

القسم النظري

تتوجه نظرية المعلومات لإجراء تقويم للقياسات المنفردة وفقا لثلاثة معاملات أساسية:كمية المعلومات ويعبّر عنها بـ $I\ (p,p_o)_x$، فعالية المعلومات ويعبّر عنها بـ $E\ (p,p_o)_x$ وريع(مردود) المعلومات ويعبّر عنها بـ $R\ (p,p_o)_x$.

وتحسب قيم هذه المعاملات دائما في التسلسل المعطى سابقا [١،٣؛ ص٤٧؛ ص٣٣١]. ويتم الانطلاق من هذه القيم لقياس مكونات عديدة،لكن يجب حساب المعيار الدائم لمبدأ الإضافة [٣].

ويمكن أن يتم كشف قيم المعاملات المذكورة،إما باستخدام القيم العيارية الموجودة في المراجع العلمية أو باستخدام مجموعة من القيم التجريبية الناتجة من الطرق التحليلية. توضح المعايرة في الحالة الأولى مقارنة القياسات الناتجة المطلوبة وفي الحالة الثانية تعطي مقارنة القيم الناتجة من العمل التجريبي صورة عن مجريات عملية المعايرة.

استخدام قيم كمية المعلومات

يمكـن اسـتنتاج المعـايير المختلفـة [٤؛ ص٣٥؛ص ٤٣٥] لكميـة المعلومات من أجل قياس تحليلي محدد لـ:

$$c(x_i) \in < c(x_1), c(x_2) >$$

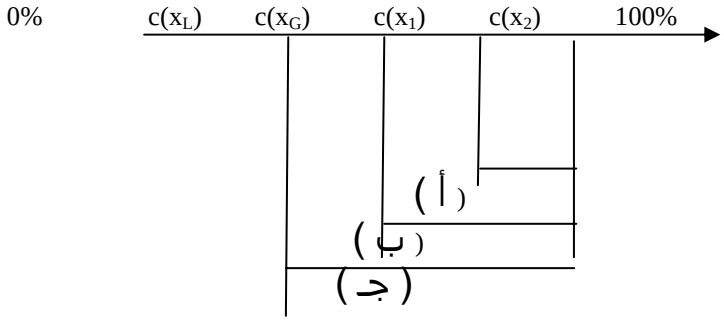
باستخدام المعادلة الأساسية التالية:

$$I(p,p_0) = \log_e [(c(x_2)-c(x_1))/s(c_x)].(N)^{1/2}/2t(\alpha,F) \quad (١)$$

عند الشرح التحليلي للمعادلة (١) يكون ضروري تعريف رموزها. تمثل القيمة $c(x_2)$ معايرة تحليلية محددة والرمز (x) قيمة التركيز العظمى القابلة للقياس (مثلا:القيمة العظمى لتركيز المعايرة). وبالنسبة للقيمة $c(x_1)$ يمكن استخدام ثلاث قيم مختلفة. فمثلا في الطرق التي تستخدم لقياس العناصر الرئيسية والثانوية للمواد الغريبة يتم استخدام القيمة الصغرى للتركيز المعاير $c(x_{min})$ الذي يقع في مجال البعد شبه الثابت $s(c_{x,r})$.

وعند قيا س الكميات الضئيلة جدا (trace) للعناصر، تستخدم الحدود الأكيدة $c(x_G)$ لأجل القيمة $c(x_1)$ وهكذا تزداد قيمة التركيز بموثوقية إحصائية قدرها ٩٩،٧٣% عن القيمة الأساسية. حيث ترمز N إلى عدد مرات القياس و t الزمن اللازم لإنجاز التحليل ويرمز s إلى الانحراف المعياري للنتائج.

ومن أجل قياس الكميات الضئيلة للعناصر المدروسة التي تستفيد من إمكانية الكشف العظمى المتوافرة،يجب استخدام عتبة الكشف $c(x_L)$ وذلك كما هو موضح في الشكل رقم (١).



الشكل رقم (١). يوضح مجال التركيز لأنواع القياسات المختلفة؛ حيث إن:

أ - مجال التركيز المحدد.

ب - مجال قياسات الأثر(الكميات الضئيلة جدا).

جـ - مجال القياس الذي يستخدم إمكانية الكشف المتوافرة لطريقة التحليل.

يجب التأكيد هنا أنه يمكن استخدام المعادلة (١) عندما تقع قيمة التركيز الحقيقية $c\ (x_i)$ في المجال $< c\ (x_G), c\ (x_2) >$. فعندما توجد القيمة $c(x_i)$ في المجال $<c(x_L), c(x_G)>$ فقط، فإنه يتم الحصول على كمية المعلومات باستخدام المعادلة (٢) :

$$I\ (p,p_o)=\log_e[c\ (x_G)/c\ (x_L)] \quad (٢)$$

ولذلك فإنه يجب تطبيق شروط صارمة لتقويم كمية المعلومات عند إجراء قياس منفرد وأيضا عند تقييم النتائج الكلية للطرق المستخدمة. أخيرا يجب التأكيد أنه لم يتم الكشف عن كمية المعلومات بالطريقة المذكورة للعناصر التي تقع تراكيزها تحت عتبة الكشف $c\ (x_L)$.

استخدام فعالية المعلومات

يتم إيجاد فعالية المعلومات باستخدام قيمتين: الأولى هي كمية المعلومات $I(p,p_o)$ التي تم الحصول عليها والثانية معامل الفعالية الكلي المقاس $E(x)$ وذلك كما هو موضح في المعادلة التالية:

$$E\ (p,p_o)= E\ (x)\ .\ I\ (p,p_o) \quad (٣)$$

يتم الحصول على معاملات الفعالية عن طريق مضاعفة معاملات الفعالية الجزئية المقاسة وهذا ما تبينه المعادلة (٤):

$$E(X) = \prod_{f=1} e(X_F) \quad (٤)$$

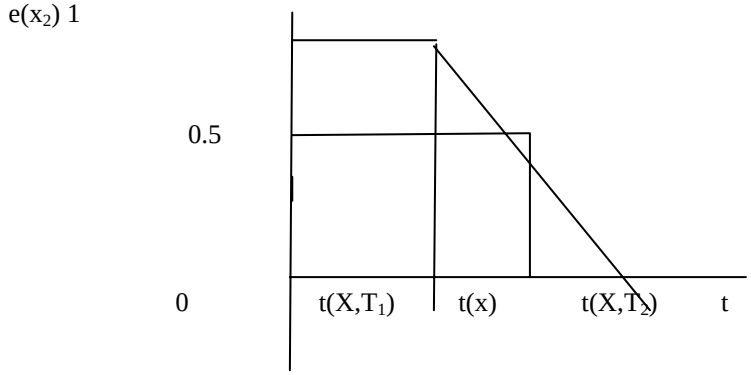
يحدد الرمز (f) للمعاملات الجزئية بواسطة نوع المهمة التحليلية والطريقة المستخدمة وأخيرًا بواسطة خواص العناصر الغريبة،لكن حساب قيم معاملات الفعالية الجزئية يحتاج إلى عدد من القيم المختلفة المسموحة التي تكون متداولة في المهمات التحليلية المطلوبة اجتماعيا. يتم حساب المعامل الجزئي الأول ككسر لقيمة الانحراف المعياري المعطاة لتحديد التركيز ولقيمة القياسات التجريبية التي تم الحصول عليها من العلاقة التالية:

$$e(x_1) = s(c_{x,T}) / s(c_x) \quad (٥)$$

إنه توجد إجراءات مقترحة عديدة من أجل كشف معاملات الفعالية الجزئية الثانية. الإجراء الأول الذي يشترط بشكل خاص لكل الأزمنة القصيرة (يكون محدد كقيمة عظمى ٣٠ دقيقة) الذي يطرح خواص زمنية ثنائية: $t(X,T_1)$ وهذا يكوّن الزمن الذي يحتاجه أحد ما للحصول على نتيجة التحليل والقيمة $t(X,T_2)$ هي الزمن عندما تأتي نتيجة التحليل بشكل متأخر وهي زائدة وغير قابلة للاستخدام. تكون النتائج بين القيمتين الزمنيتين $t(X,T_1)$ و$t(X,T_2)$ نسبية لمعامل الفعالية الجزئي $e(x_2)$ وهذا ما تبينه المعادلة (٦):

$$e(x_2) = [t(X,T_2) - t(x)] / [t(X,T_2) - t(X,T_1)] \quad (٦)$$

ويوضحه الشكل رقم (٢):

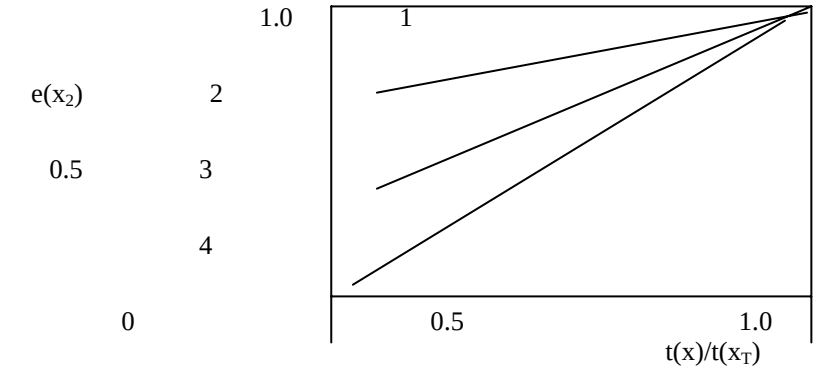


الشكل رقم (٢) . شكل توضيحي يبين تغيرات معاملات الفعالية الجزئية e (x2) عند قـيم زمنيـة محددة t (x).

وبشكل أساسي عندما تكون $t(x) \le t(X,T_1)$ يكون المعامل $e(x_2)$ مساويا الواحد. ويتم إجراء الحساب الثاني باستخدام المعادلة التالية:

$$e(x_2) = 1 - [a \cdot (1 - (t(x) / t(x_T)))] \quad (٧)$$

وتوضح القيمة a المعامل المعني المذكور والتي تم اختيارها بين الحدود <٠&١>. يبين الشكل رقم (٣) تغيرات القيم $e(x_2)$ وقيم المعامل (a) المختلفة والنسبة $t(x) / t(x_T)$.



الشكل (٣). يوضح تغيرات القيم $e(x_2)$ لأجل قيم المعامل (a) المختلفة والنسبة $t(x) / t(x_T)$.

وهذا ما توضحه المعادلة التالية:

$$e(x_2) = 1 - (t(x) / t(x_T))^n \quad (٨)$$

ومع ذلك تكون $t\,(x_T)$ القيمة الزمنية النهائية المختلفة المطبقة لـ: $[\,t\,(x_T) = t\,(X,T_2)\,]$.

وضعت المعادلات (٧) و (٨) لمثل هذه المهمات التحليلية التي تعمل بشكل أساسي بالقيم الزمنية الطويلة المختلفة:

$$t\,(x_T) \geq 2h$$

حيث

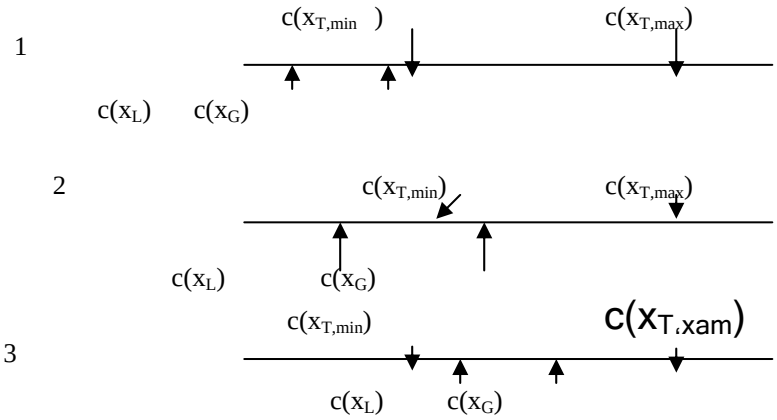
ترمز h إلى ساعة

وهذه ميزة سيئة واضحة بأن تتجاوز إجراء رياضي دقيق لتأكيد قيم المعاملات n و a. لهذا يكون تأكيد هذه المعاملات مشروط باعتبارات موضوعية جدا.

إن كشف قيم معاملات الفعالية الجزئية الثالثة (x_3) يكون معطى بواسطة الكسر الموجود في العلاقة التالية:

$$e\,(x_3) = c\,(x,T_{min}) / c\,(x_G) \quad (٩)$$

يمثل المقدار $c\,(x,T_{min})$ قيم التراكيز الدنيا القابلة للقياس و تحدد القيمة $c\,(x_G)$ القيم المثبتة تجريبيا. تم عرض الإمكانيات البارزة القوية في الشكل رقم (٤):



الشكل رقم (٤). يوضح عرض مواقع القيم $c\,(x,T_{min})$ على محور التراكيز في الحالات التالية:

١- حالة الفعالية الكاملة . ٢- حالة الفعالية المحددة . ٣- حالة الفعالية الملغاة

استخدام ريعية المعلومات

يتم الحصول على ريعية المعلومات بتقسيم قيم معامل الفعالية $E(p,p_o)$ على النفقات (τ) التي نحتاج إليها لتحديد عنصر مؤكد (x) :

$$R(p,p_o) = (1/\tau) \cdot E(p,p_o) \quad (١٠)$$

ومن الجدير بالذكر أن قيمة الكمية المعطاة (τ) تتأثر بنوع المشكلة التحليلية الموجودة في الحياة الاجتماعية وذلك من أجل زيادة حساسية الكشف والدقة والتقليل ما أمكن من الأعطال التي يمكن أن تحدث أثناء إجراء التحليل عن طريق استخدام أجهزة تملك قدرة عالية على العمل لفترة طويلة.

حساب كمية المعلومات ومقادير أخرى

يتم الحصول على كمية المعلومات بواسطة جمع هذه الكمية لكل العناصر القابلة للقياس:

$$MI(p,p_o) = \sum_{g=1}^{Q} [I(p,p_o)_x]_g \; ; \; g= 1,2,...,Q \quad (١١)$$

لكن كمية فعالية المعلومات تشتق من فعاليات المعلومات النوعية العنصرية المنفردة:

$$ME(p,p_o) = \sum_{g=1}^{Q} [E(x) \cdot I(p,p_o)_x]_g \quad (١٢)$$

ومع ذلك ليس حتما أن تكون قيمة (Q) القيمة العظمى لكلتا المعادلتين. ونفس الشيء عندما يكون معامل الفعالية الجزئي تماما صفر فإن فعالية العناصر الكلية يتم إلغاؤها ولهذا تنخفض قيمة العدد (Q).

تشتق كمية ريعية المعلومات من حساب كمية فعاليات المعلومات:

$$MR(p,p_o) = (1/\tau^*) \cdot ME(p,p_o) \quad (١٣)$$

لكن القيمة (τ^*) تمثل الكلفة الكلية للتحليل الكامل ولكل العناصر القابلة للقياس.

خطة استخدام نظرية المعلومات للطرق التحليلية

إن خطة نظرية المعلومات في الكيمياء التحليلية تكون متعلقة بشكل أساسي بنوع الكميات التي يمكن مقارنتها مع بعضها البعض.فقد استند النوع الأول للتقويم على مقارنة العمل التجريبي الذي يكون في متناول اليد للكميات المستنتجة مع الكميات التي تم الحصول عليها من القيم المختلفة المحددة.

وهكذا تسمح المقارنة بتقويم هذه الكميات و الإجابة على الشروط المحددة المطلوبة في الحياة الاجتماعية. باستخدام النوع الثاني لتقويم مثل هذه الكميات فقط أو كميات العناصر الغريبة التي تستنتج من المعطيات التجريبية وفي هذه الحالة يتم معرفة كميات العناصر الغريبة عن طريق المقدرة العالية لطرق تحليل عديدة أو بتطبيق مراحل معايرة لطريقة مؤكدة. و عن طريق المقارنة يكون التأثير النهائي ممكن و تجري مراقبة فعالية المعايرة بشكل واضح وتام.

ولقد نجح النوع الأول للمقارنة في حساب القيم النظرية لكميات المعلومات باستخدام المعادلات (١) و (٢) على أساس القيم المختلفة المحددة. ومن جهة ثانية تم حساب كمية المعلومات النظرية على أساس مبدأ الإضافة. يجب أن تشترط فعالية المعلومات النظرية وكذلك كميات المعلومات الطريق الصحيح والمنطق السديد بحيث يكون معامل الفعالية المتوقع لكل العناصر (Q) مساوي الواحد. لهذا السبب يطبق إيضاحين محددين آخرين وذلك وفق المعادلتين التاليتين:

$$E\,(p,p_o)_{theor} \equiv I\,(p,p_o)_{theor} \qquad (١٤)$$

$$ME\,(p,p_o)_{theor} \equiv MI\,(p,p_o)_{theor} \qquad (١٥)$$

تم كشف القيم الناتجة تجريبيا [$I\,(p,p_o)_{exp}$] ،لكن حاليا تبنى خطة التقويم على مقارنة متبادلة لقيم كمية المعلومات النظرية [$I\,(p,p_o)_{theor}$] و التجريبية [$I\,(p,p_o)_{exp}$] بشكل حقيقي وواقعي لكل العناصر (Q).

وتظهر هذه المقارنة،فيما إذا تم الحصول على كميات المعلومات النظرية المحققة أو تم تجاوزها.إن انخفاض القيم [$I\ (p,p_o)_{exp}$] يعطي حالة غير مرغوب فيها دائما لكن أهمية الانخفاض هذا تكون معطاة،إما بتحديد مجال التركيز الديناميكي أو بالتأثير السيئ على الدقة.ولهذا يكون المقدار المعطى عند البرنامج التحليلي هو المفضل.إن زيادة القيم [$I(p,p_o)_{exp}$] بالمقارنة مع القيم المختلفة يجب أن لا يكون دائما ميزة ملائمة. وبصورة رئيسية في هذه الحالات عندما يتم زيادة القيم [$I\ (p,p_o)_{exp}$] بواسطة زيادة القيم [$c\ (x_2)$] . وهكذا تحتاج زيادة كمية المعلومات أموالا باهظة وليس بالضرورة أن تكون مفيدة حتمًا.

الاستنتاجات

يرتبط الاستخدام المجدي لنظرية المعلومات بالمهمة التحليلية المحددة، ولهذا يمكنها التعبير عن نتائج التحليل مباشرة بواسطة ثلاثة أرقام للحصول على الصورة الواضحة المعنية.

إن استخدام هذه النظرية عند إجراء قياسات لعناصر عديدة له فائدة كبيرة، لكن تظهر قيود مؤكدة بشكل خاص عند إجراء قياسات المردود (الريعية).

المراجع

[١] Floran, K. and Matherny, M., "Information Theory-A Tool for Evaluation of Spectrochemical Multicomponent Analytical Methods." *Fresenius Zeitschrift Fuer Analytiche Chemie*, 324, 6 (1986), 525-30.

[٢] Eckschlager, K. and Stepanek, V. *Information Theory as Applied to Chemical Analysis* . New York: J. Willey, 1979 .

[٣] Matherny, M. and Eckschlager, K. "Application of Information Theory to Atomic Spectro chemistry. I. General and Specific Theoretical Explanations."

Tech.Hochisch. Kosice, Czech. Chemicke Zvesti., 38, 4 (1984), 479-89.
Kullback, S. *Information Theory and Statistics*. New York: J. Willey, 1959. [٤]

Using the Information Theory to Evaluate the Chemical Analytical Methods

Mohammad Al-Chahneh
Chemistry Department,
Tishreen University, Lattakia, Syria

(Received 15/1/1424H.; accepted for publication 19/12/1424H.)

Abstract. The Analytical Method Standarization is exposed to several influencing factors upon measuring the elements one by one (separated analytical method) in a sample aray, but it can be overcome by taking necessary precautions. A successful standarization for all the elements upon measuring them simultaneously can be achieved (collective analytical method). In those cases, the evaluation of available calculated coefficient values is not clear then, because of this difficulty, the information theory offers a solution which

can be accepted. So it expresses the amount of complete information for the analytical method using a distinguished exponent.