

# Интервальная таблица Менделеева элементов и изотопов

А.Н. Баженов

Всероссийский веб-семинар по интервальному анализу и его приложениям

28.11.2022

# ПЛАН

- Периодическая таблица Менделеева
- Изотопы нуклидов во Вселенной и на Земле
- Атомные веса элементов
- Периодическая таблица элементов и изотопов
- Трудности в использовании интервальной неопределённости
- Обработка данных методами интервального анализа

# Периодическая таблица Менделеева, элементы и изотопы

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА МЕНДЕЛЕЕВА, ЭЛЕМЕНТЫ И ИЗОТОПЫ

# Периодическая таблица Менделеева

1869 год. «Соотношение свойств с атомным весом элементов» [1]

## 6) Versuche eines Systems der Elemente nach ihren Atomgewichten und chemischen Functionen.

Von

D. Mendeleeff,

Professor an der Universität zu St. Petersburg.

	Ti = 50	Zr = 90	? = 180
	V = 51	Nb = 94	Ta = 182
	Cr = 52	Mo = 96	W = 186
	Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
	Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
	Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199
H = 1	Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2
	B = 11	Al = 27,4	Cd = 112
	C = 12	Si = 28	? = 68
	N = 14	P = 31	Ur = 116
	O = 16	S = 32	Sn = 118
	F = 19	Cl = 35,5	Sb = 122
Li = 7	Na = 23	Br = 80	Bi = 210?
		K = 39	Te = 128?
		Rb = 85,4	I = 127
		Ca = 40	Tl = 204
		Sr = 87,6	Ba = 137
		? = 45	Pb = 207
		Ce = 92	
		?Er = 56	La = 94
		?Yt = 60	Di = 95
		?In = 75,6	Th = 119?

Рис.: Периодическая таблица 1869 [2]

# Периодическая таблица Менделеева

<https://www.chemistryworld.com/opinion/is-this-the-worlds-oldest-classroom-periodic-table/3009960.article>

Reihen R <sup>2</sup> O	Gruppe I R O	Gruppe II R <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	Gruppe III R <sup>2</sup> O <sub>5</sub>	Gruppe IV R H <sup>4</sup> R O <sup>2</sup>	Gruppe V R H <sup>3</sup> R <sup>2</sup> O <sub>5</sub>	Gruppe VI R H <sup>2</sup> R O <sub>3</sub>	Gruppe VII R H R <sup>2</sup> O <sup>7</sup>	Gruppe VIII R O <sup>4</sup>
	H=I			C=12	N=14	O=16	F=19	
1								
2	Li=7	Be=9,4	B=II	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	Sc=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56,20=59 Ni=59,Cu=63
5	(Cu=63)	Zn=65	Ga=68	--72	As=75	Se=79	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	--100	Ru=104,Rh=104 Pd=106,Ag=108
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	Ce=137	La=139	-	Di=145?	-	- - - -
9	(-)	-	-	-	-	-	-	
10	-	I65	-	I69 Er=170	-I73 Ta=182	W=184	-	Pt=194, Os=195 (?) Ir=193, Au=196
11	(Au=196)	Hg=200	Tl=204	Pb=206	Bi=210	-	-	

Рис.: Периодическая таблица Менделеева, XIX век

## Историческая справка — литература

- Трифонов Д.Н., Кривомазов А.Н., Лисневский Ю.И. Учение о периодичности и учение о радиоактивности (комментированная хронология важнейших событий). М., Атомиздат, 1974, 248 с.
- E. Scerri. The Periodic Table. Its Story and Its Significance. 2nd edition. New York, NY : Oxford University Press, 2019
- Бекман, И. Н. Атомная и ядерная физика: радиоактивность и ионизирующие излучения : учебник для вузов / И. Н. Бекман. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 493 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-08692-8.

# Развитие учения о периодичности

Год	Автор	Проблема
1885	Ридберг	Атомные веса не могут рассматриваться в качестве независимой переменной
	Балмер	Формула для спектральных линий водорода
1886	Крукс	Атомные веса не одинаковы для всех атомов элемента, а существует распределение
1888		
1890	Ридберг	Обобщение формулы Бальмера на разные элементы
1895	Рентген	Открытие X-лучей
	Стрэтт, Рамзай	Аргон — новая составляющая часть атмосферы
1896	Беккерель	Радиоактивность урановых соединений и металлического урана
	Томсон	Катодные лучи — носитель отрицательного заряда для всех веществ, в 1800 раз легче водорода
1897	Ридберг	Атомный вес элементов $M = N + D$ , $N$ — целое, $D$ — малая периодическая функция

# Исследования атома и ядра

Год	Автор	Открытие
1913	Дж.Дж.Томсон А.Ван-ден-Брук	Открытие изотопов неона с массой 20 и 22 <b>Порядковый номер элемента в Периодической системе равен заряду ядра его атомов</b>
1914, 1921	Ф.Содди Н.Бор	Понятие изотопа у радиоактивных элементов Свойства элементов периодической системы
1914	Г.Мозли	суть функции зарядов ядер их атомов Зависимость частоты характеристического излучения от порядкового номера элементов
1916	У.Д.Харкинс	<b>Правило большей распространенности элементов с четными порядковыми номерами</b>
1918	А.У.Стюарт	Открытие изобар
1919	Э.Резерфорд	Открытие протона; доказательство наличия в ядрах элементов протонов; первая искусственная ядерная реакция
1921	Ф.Астон	<b>212 природных изотопов различных элементов;</b> <b>Массы изотопов — целые числа</b>

# Накопление данных об изотопах на Земле — до ядерных проектов

## НАКОПЛЕНИЕ ДАННЫХ ОБ ИЗОТОПАХ ЭЛЕМЕНТОВ

# Накопление данных об изотопах на Земле — до ядерных проектов

1919 Астон и Демпстер — создание масс-спектрометра (спектрометра)  
Астон — 212 изотопов

К 1935 году была составлена почти полная таблица изотопных  
составов всех известных к тому времени химических элементов.

Примерно к 1940 изотопный анализ был осуществлен для всех  
существующих на Земле элементов.

к 1950 были выявлены и идентифицированы практически все  
стабильные и долгоживущие радиоактивные изотопы природных  
элементов.

# Таблица элементов и изотопов Астона-Демстера — 1925

Table of Elements and Isotopes \*.

Element.	Atomic number.	Atomic weight.	Minimum number of isotopes.	Mass-numbers of isotopes in order of intensity.	Element.	Atomic number.	Atomic weight.	Minimum number of isotopes.	Mass-numbers of isotopes in order of intensity.
H .....	1	1·008	1	1	Zn .....	30	65·38	4	64, 66, 68, 70
He.....	2	4·00	1	4	Ga .....	31	69·72	2	69, 71
Li .....	3	6·94	2	7, 6	Ge .....	32	72·38	3	74, 72, 70
Be .....	4	9·02	1	9	As .....	33	74·96	1	75
B .....	5	10·82	2	11, 10	Se .....	34	79·2	6	80, 78, 76, 82, 77, 74
C .....	6	12·00	1	12	Br .....	35	79·92	2	79, 81
N .....	7	14·01	1	14	Kr .....	36	82·92	6	84, 86, 82, 83, 80, 78
O .....	8	16·00	1	16	Rb .....	37	85·44	2	85, 87
F .....	9	19·00	1	19	Sr .....	38	87·63	2	88, 86
Ne .....	10	20·20	2	20, 22	Y .....	39	88·9	1	89
Na .....	11	23·00	1	23	Zr .....	40	(91)	3 (4)	90, 94, 92, (96)
Mg .....	12	24·32	3	24, 25, 26	Ag .....	47	107·88	2	107, 109
Al .....	13	26·96	1	27	Cd .....	48	112·41	6	114, 112, 110, 113, 111, 116
Si .....	14	28·06	3	28, 29, 30	In .....	49	114·8	1	115
P .....	15	31·02	1	31	Sn .....	50	118·70	7 (8)	120, 118, 166, 124, 119, 117, 122, (121)
S .....	16	32·06	1	32	Sb .....	51	121·77	2	121, 123
Cl .....	17	35·46	2	35, 37	Te .....	52	127·5	3	128, 130, 126
A .....	18	39·88	2	40, 36	I .....	53	126·92	1	127
K .....	19	39·10	2	39, 41	X .....	54	130·2	7 (9)	129, 132, 131, 134, 136, 128, 130, (126), (124)
Ca .....	20	40·07	2	40, 44	Os .....	55	132·81	1	133
Sc .....	21	45·1	1	45	Ba .....	56	137·37	(1)	138
Ti .....	22	48·1	1	48	La .....	57	138·91	1	139
V .....	23	51·0	1	51	Ce .....	58	140·25	2	140, 142
Cr .....	24	52·0	1	52	Pr .....	59	140·92	1	141
Mn .....	25	54·93	1	55	Nd .....	60	144·27	3 (4)	142, 144, 146, (145)
Fe .....	26	55·84	2	56, 54	Hg .....	80	200·6	(6)	(197), 202, 204, 198, 199, 200
Co .....	27	58·97	1	59	Bi .....	83	209·00	1	209
Ni .....	28	58·68	2	58, 60					
Cu .....	29	63·57	2	63, 65					

\* Including Dempster's results.

Ядерные проекты — изучение деления атомов, ядер и радиоактивных нуклидов

- Количественная теория атомного ядра
- Технологии разделения и производства изотопов
- Детальное изучение свойств ядер, элементарных частиц и реакций на реакторах и ускорителях
- Численные методы расчёта атомов — квантовая химия
- Численные методы расчёта ядерных реакций ( $10^4$  уравнений)

# Вторая половина XX в. — накопление данных об изотопах на Земле и во Вселенной

## На Земле

- Науки о Земле
- Науки о живом

С началом космической эры — изучение изотопов атмосферы Земли и Солнечной системы

- Солнечная система
- Космос

# Определение содержание изотопов в образцах

- Международный союз теоретической и прикладной химии IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)
- Комиссия по изотопному и атомному весу (Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights, CIAAW)

## Описание изменчивости изотопного состава

**Атомная масса**  $m_a(^iE)$  несвязанного нейтрального атома нуклида  ${}^iE$  элемента  $E$  с массовым числом  $i$  определяется как «масса покоя атома в его основном состоянии».

**Атомный вес** или **относительная атомная масса**,  $A_r(^iE)$ , атома (нейтрального нуклида в свободном состоянии)  ${}^iE$  элемента  $E$  определяется как «отношение массы атома к универсальной атомной единице массы». Атомная массовая постоянная  $m_u$  равна дальтону (Да) или универсальной атомной единице массы и определяется через массу атома углерода-12:

$$m_u = 1u = 1Da = m_a({}^{12}C)/12. \quad (1)$$

Таким образом, атомный вес есть безразмерная величина:

$$A_r(^iE) = m_a(^iE) / [m_a({}^{12}C)/12] \quad (2)$$

## Описание изменчивости изотопного состава

Атомный вес элемента  $E$  в веществе  $P$ ,  $A_r(E, P)$  это средневзвешенное значение атомных весов  $A_r(^i E)$  изотопов (нуклидов)  $^i E$  этого элемента в веществе  $P$ :

$$A_r(E, P) = \sum \chi(^i E, P) A_r(E) \quad (3)$$

Здесь  $\chi(^i E, P)$  — количественная доля изотопа  $^i E$  в веществе  $P$  (также называемая изотопным составом), а суммирование проводится по всем стабильным изотопам и радиоактивным изотопам, имеющим характерные земные изотопные подписи и они перечислены в Таблице изотопных составов элементов.

Атомный вес элемента в данном веществе можно определить, зная атомные массы изотопов и соответствующие количественные доли изотопов этого элемента в этом конкретном веществе.

# Описание изменчивости изотопного состава

**Стандартный атомный вес элемента**,  $A_{r\circ}(E)$ , представляет собой «рекомендуемое значение атомного веса (относительно атомная масса) элемента, пересматриваемого каждые два года комиссией CIAAW и применимого к элементам в любом обычном материале с высоким уровнем достоверности».

Он состоит либо из интервала (в настоящее время используется для 14 элементов), либо из базового значения и неопределенности (стандартная неопределенность атомного веса), которые в настоящее время используются для 71 элемента.

Стандартный атомный вес определяется на основе оценки рецензируемых научных публикаций.

## Измерения величины $\delta$ изотопов.

Обычно измерения изотопной дельты являются основой для определения атомного веса.

Величина  $\delta$  изотопа получается из отношения числа изотопов  $R(^iE)$  в веществе  $P$ :

$$R(^{i/j}E, P) = \frac{N(^iE, P)}{N(^jE, P)} \quad (4)$$

где  $N(^iE, P)$  и  $N(^jE, P)$  — число атомов каждого изотопа, а  $^iE$  в общем случае обозначает наибольшее (верхний индекс  $i$ ) и  $^jE$  наименьшее (верхний индекс  $j$ ) атомные массовые числа изотопов химического элемента  $E$  в вещество  $P$ .

$^jE$  представляет эталонный изотоп.

## Измерения величины $\delta$ изотопов.

Дельта-значение изотопов (символ  $\delta$ ), также называемое разностью относительных изотопных отношений, представляет собой дифференциальное измерение, полученное из соотношения изотопов вещества  $P$  и шкалы, представленной опорным материалом.

$$\delta_{\text{Ref}}(i/j E, P) = \frac{R(i/j E, P)}{R(i/j E, \text{Ref})} - 1. \quad (5)$$

Дельта-значения изотопов являются небольшими числами и поэтому часто представляются кратными  $10^{-3}$  или промилле (символ  $\text{\AA}$ ).

Чтобы согласовать дельта-шкулу изотопов элемента со шкалой количеств изотопов, необходимо вещество, содержание изотопов и дельта-значения изотопов которых также хорошо известны.

Например, для углерода  $^{13}\text{C}$  шкала содержания согласуется посредством измерения изотопного эталона материала NBS 19 (карбонат кальция).

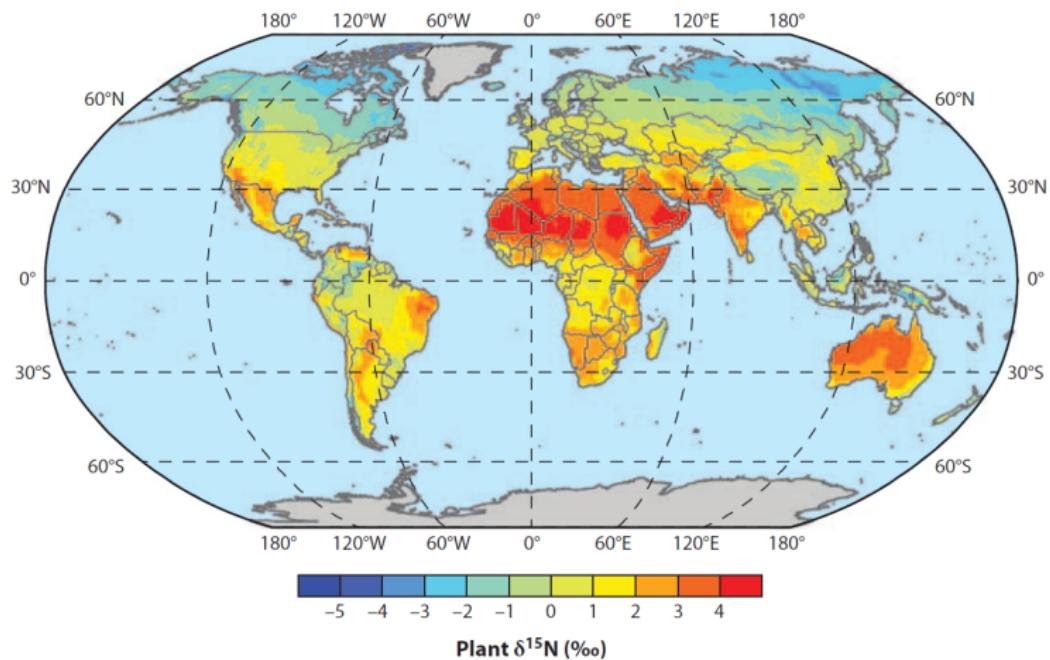
## Измерения величины $\delta$ изотопов — пример $^{13}C$ .

Например, для углерода  $^{13}C$  шкала содержания согласуется с  $\delta_{VPDB}(^{13/12}C)$  посредством измерения изотопного эталона материал NBS 19 (карбонат кальция), которому было присвоено согласованное значение  $\delta_{VPDB}(^{13/12}C, NBS19) = +1.95\text{‰}$ .

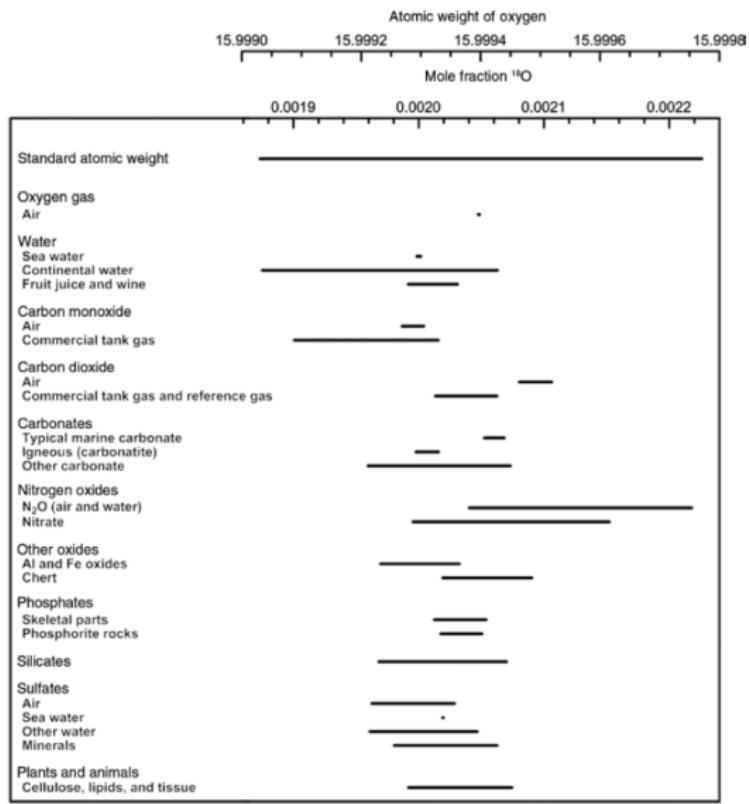
Отношение числа изотопов углерода NBS 19 составляет  
 $R(^{13/12}C, NBS19) = 0.011202 \pm 0.000028$ .

# Изотопные ландшафты — $^{15}\text{N}$ на Земле

Изотопное отношение для  $\delta^{15}\text{N}$  в растениях

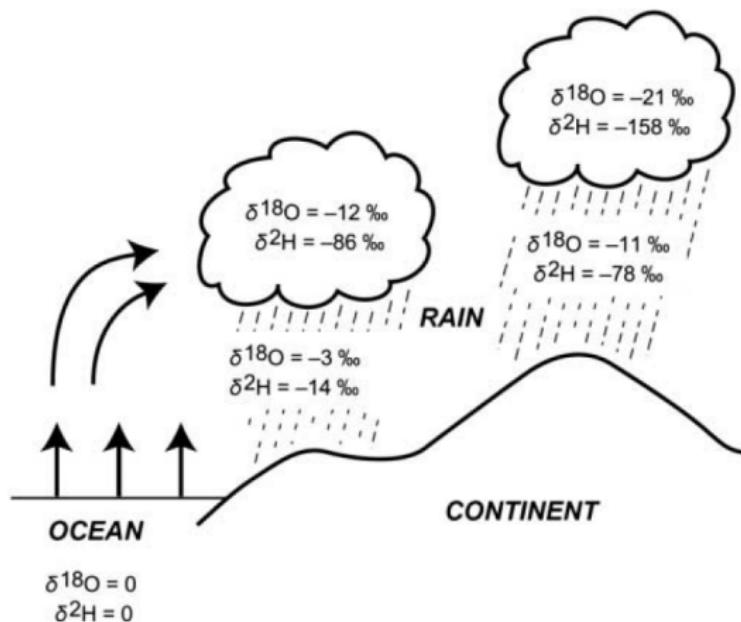


# Изотопная подпись — кислород на Земле



# Пример фракционирования изотопов в природе

Фракционирование изотопов водорода и кислорода при испарении-конденсации



# Изотопная ниша

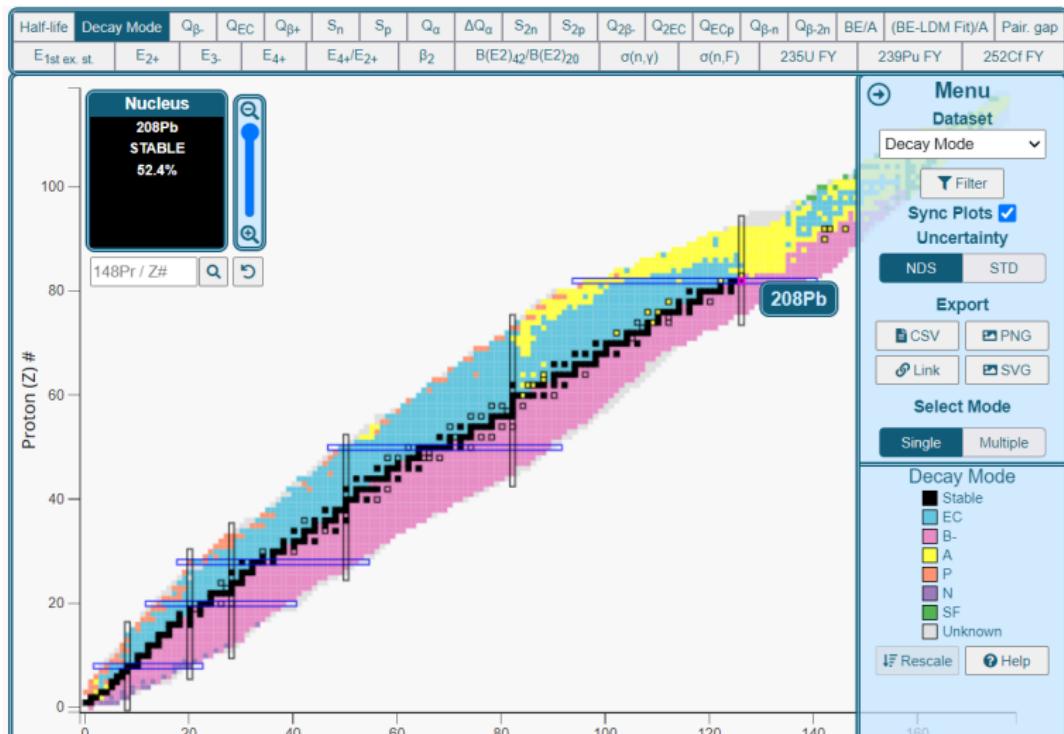
Ареалы 12 видов водяных пекников по изотопному составу перьев



# Изотопы нуклидов во Вселенной и на Земле

Элементы и их изотопы.  $N-Z$  диаграмма

<https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/>, моды распадов



# Изотопы нуклидов во Вселенной и на Земле

## НЕКОТОРЫЕ СЛЕДСТВИЯ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АТОМНЫХ ЯДЕР

# Доминирование элементов с чётными порядковыми номерами

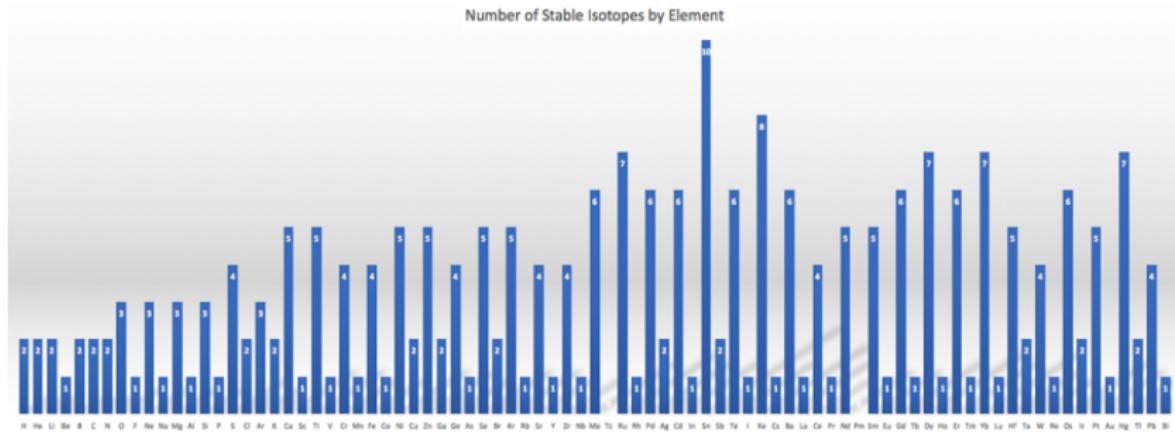


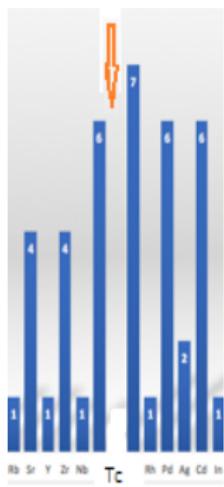
Рис.: Число стабильных изотопов у элементов

1916 — У.Д.Харкинс — Правило большей распространенности элементов с чётными порядковыми номерами

# Отсутствие стабильных изотопов технеция

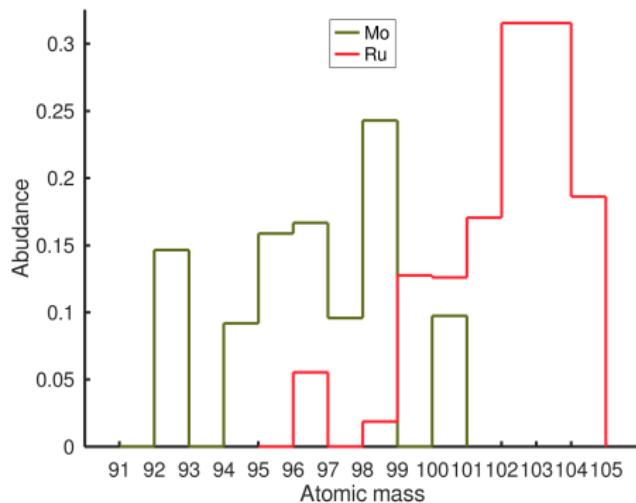
1934 Правило запрета Маттауха — Щукарева: **в природе не могут существовать два стабильных изобара, заряды ядра которых отличаются на единицу.**

Если у какого-либо химического элемента есть устойчивый изотоп, то его ближайшие соседи по таблице не могут иметь устойчивых изотопов с тем же массовым числом. Пример —<sub>43</sub>Tc<sup>55</sup>.



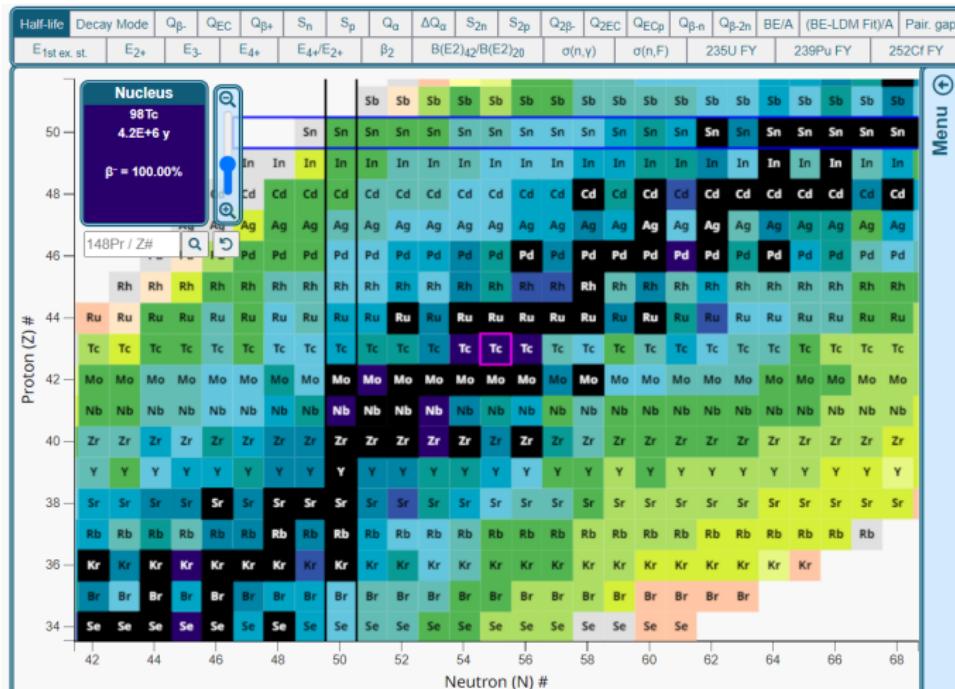
# Отсутствие стабильных изотопов технеция

Правило запрета Маттауха — Щукарева объясняет, в частности, **отсутствие стабильных изотопов у технеция**: соседние с ним молибден и рутений имеют стабильные изотопы с массовыми числами 92, 94, 95, 96, 97, 98, 100 и 96, 98, 99, 100, 101, 102, 104, соответственно.



# Отсутствие стабильных изотопов технеция

<https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/>



Запрет по Маттауху — Щукарёву изотопа  $^{43}Tc^{55}$

# Периодическая таблица элементов и изотопов

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА ЭЛЕМЕНТОВ И ИЗОТОПОВ

# Переход от элементов к изотопам

В отчете 1969 г. Комиссия CIAAW впервые признала, что:  
«Открытие того, что большинство химических элементов существует в природе в виде изотопных смесей, которые, как известно, различаются по составу, делает необходимым изменить историческое понятие атомных весов как констант природы. Несмотря на то, что для некоторых элементов (для 21) [стабильные] изотопы не найдены в природе, представляется более логичным считать, что<sup>1</sup>

изотопные смеси представляют собой нормальное, а не исключительное состояние элемента.

... Комиссия будет использовать процедуры определения весов, так чтобы значения были оптимизированы для материалов в мировой науке, химической технологии и торговле, а не представлять расчетное среднее геохимическое значение».

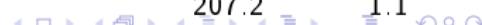
---

<sup>1</sup>выделение автора презентации

# Таблица стандартных атомных весов 2021

## Часть таблицы

Символ	Атомный номер	Вес	Неопред-лённость	Комм-й	Вес	Неопред-лённость
2	3	4	5	6	7	8
H	1	[1.000784, 1.00811]		m	1.0080	0.0002
He	2	4.002602	0.00002	g r	4.0026	0.0001
Li	3	[6.938, 6.997]		m	6.94	0.06
B	5	[10.806, 10.821]		m	10.81	0.02
C	6	[12.0096, 12.0116]			12.011	0.002
N	7	[14.00643 14.00728]		m	14.007	0.001
O	8	[15.99903, 15.99977]		m	15.999	0.001
S	16	[32.059, 32.076]			32.06	0.02
Cl	17	[35.446, 35.457]		m	35.45	0.01
Ar	18	[39.792, 39.963]			39.95	0.16
Br	35	[79.901, 79.907]		g	79.904	0.003
Tl	81	[204.382, 204.385]			204.38	0.01
Pb	82	[206.14, 207.94]			207.2	1.1



# Периодическая таблица элементов и изотопов

<https://applets.kcvs.ca/IPTEI/IPTEI.html>

HOME HELP ABOUT

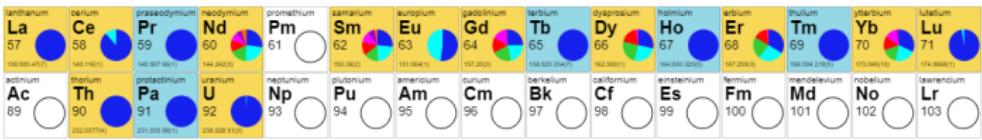
IUPAC

KCVS.ca

## IUPAC Periodic Table of the Elements and Isotopes

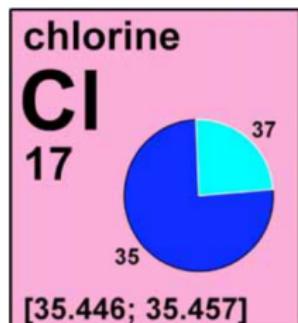


### Element Colors And Legends

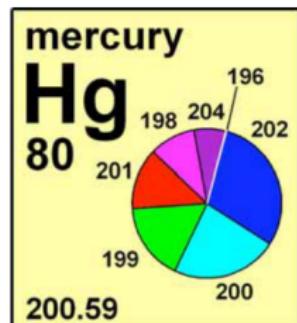


# Периодическая таблица элементов и изотопов

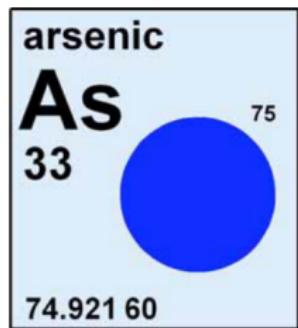
## Цветовая легенда



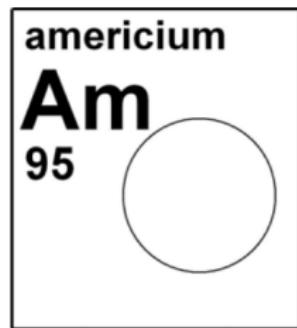
a



b



c



d

# Периодическая таблица элементов и изотопов

## «Розовая» информация

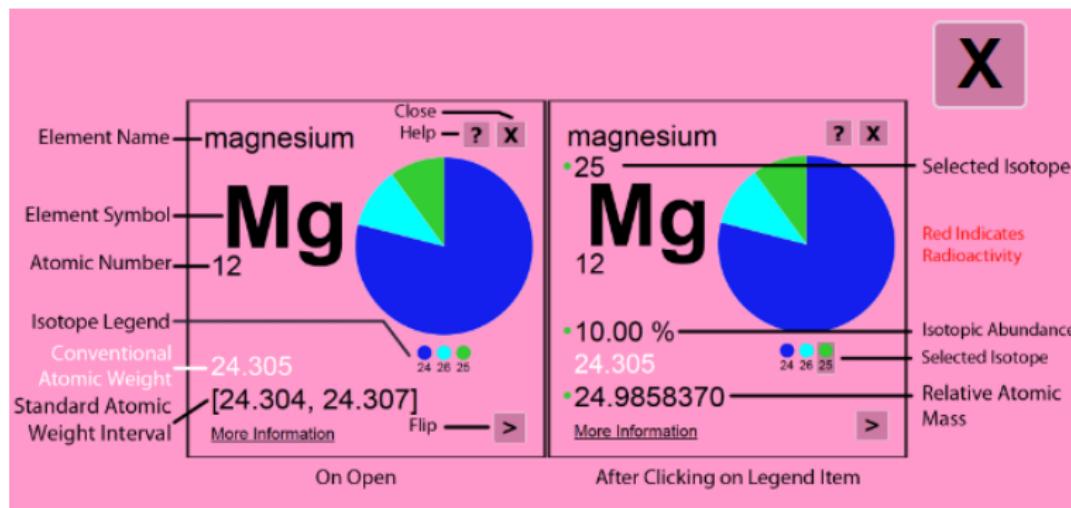


Рис.: Интерактивная таблица Менделеева элементов и изотопов, случай интервального представления

# Трудности в использовании интервальной неопределённости

## ТРУДНОСТИ В ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНТЕРВАЛЬНОЙ НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ

# Трудности в использовании интервальной неопределённости

Общая проблема — интерпретация интервала как равномерного распределения

Наиболее актуальный документ по стандартным атомным весам  
T.Prohaska, J.Irregeher, J.Benefield, et al.

Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report)  
Pure Appl. Chem. 2022; 94(5): 573–600

# Интерпретация интервала как равномерного распределения

The interval does not imply any statistical distribution of atomic weight values between the lower and upper bound (e.g. the arithmetic mean of  $a$  and  $b$  is not necessarily the most likely value). Similarly, the interval does not convey a simple statistical representation of uncertainty. The probability density function may differ case by case, due to varying sources and their proportions may need to be considered.

If no additional information is available or utilized, the probability density function associated with the standard atomic weights can be considered as uniform (rectangular).

Формулировка, провоцирующая ложную интерпретацию:

Если нет дополнительной доступной или уже используемой информации, о функции плотности вероятности, связанной с атомными весами, то она может считаться равномерной (прямоугольной).

# Непонимание интервальной арифметики

Рассмотрим публикацию IUPAC.

A. Possolo, A.M.H. van der Veen, J. Meija and D.B. Hibbert «Interpreting and propagating the uncertainty of the standard atomic weights» (IUPAC Technical Report).

Pure Appl. Chem. 2018; 90(2): 395–424

# Непонимание интервальной арифметики

## Исходные данные

$$A_r(H) = [1.00784, 1.00811],$$

$$A_r(O) = [15.99903, 15.99977],$$

$$\begin{aligned}M_r(H_2O) &= 2 \cdot [1.00784, 1.00811] + [15.99903, 15.99977] \\&= [18.01471, 18.01599]\end{aligned}$$

Расчёт массовой доли кислорода в молекуле воды даёт разные результаты в зависимости от способа расчёта

$$w_{H_2O}(O) = \frac{1}{2A_r(H)/A_r(O) + 1} = [0.888\text{083}, 0.888\text{114}] \quad (6)$$

$$\neq \frac{A_r(O)}{M_r(H_2O)} = [0.888\text{046}, 0.888\text{150}]. \quad (7)$$

Сравним ширины (6) и (7):  $wid(1) = 0.000\text{031} \neq wid(2) = 0.000\text{104}$ .

# Непонимание интервальной арифметики

«Ввиду очевидных практических трудностей, связанных с применением интервальной арифметики, и учитывая желательность количественной оценки и распространения неопределенностей в расчетах, связанных с атомными весами, мы рекомендуем вместо этого вероятностный подход к интерпретации интервалов, который мы считаем полностью последовательным с мотивацией, которая побудила CIAAW принять такое обозначение. В остальной части этого отчета объясняется основа и общие процедуры такого подхода и иллюстрирует их применение на конкретных и содержательных примерах.»

# Непонимание интервальной арифметики

**Table 1:** Classes of sources of boron, and observed intervals of  $\delta_{\text{SRM951}}(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$  as listed by Coplen *et al.* [23, table 8] and Coplen and Shrestha [24, table 3].

J		Class	$\delta_{\text{SRM951},J} (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})/\text{\%}$	
			min	max
1	Marine	Seawater	+38.4	+40.4
2	Marine	Evaporated seawater	+36.5	+58.5
3	Marine	Hydrothermal fluids	+30.0	+36.8
4	Marine	Evaporite minerals	+18.2	+31.7
5	Marine	Carbonates	+4.0	+32.2
6	Non-marine	Rain water	+0.8	+35.0
7	Non-marine	Brines, surface ground waters	-21.3	+59.2
8	Non-marine	Hydrothermal fluids	-9.3	+29.1
9	Non-marine	Evaporite minerals	-31.3	+7.3
10	Rocks	Igneous	-17.0	-1.7
11	Rocks	Metamorphic	-34.2	-22.0
12	Rocks	Sediments	-17.0	+26.2
13	Organic	Boron	-12.0	+29.3

Boron isotopic reference material SRM 951 is certified by NIST as comprising 19.827 % of  $^{10}\text{B}$  and 80.173 % of  $^{11}\text{B}$  (amount-of-substance fractions), both with expanded uncertainty (for 95 % coverage) of 0.013 %, hence  $R_{\text{SRM951}}(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) = 4.044$ , with expanded uncertainty (for 95 % coverage) of 0.003.

Рис.: Данные для атомных весов образцов бора

# Непонимание интервальной арифметики

Множественные пики и впадины на синей кривой обусловлены тем, что соответствующее распределение представляет собой смесь 13 различных прямоугольных распределений.

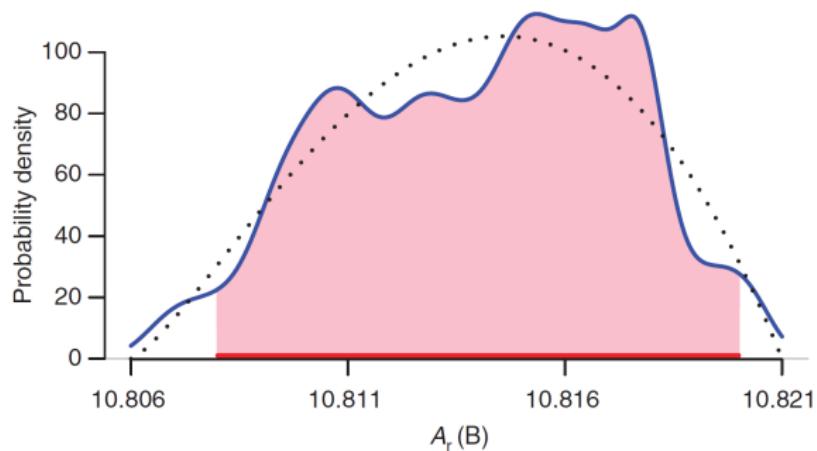


Рис.: «Плотность вероятности» для атомных весов образцов бора и её аналитическая аппроксимация

# Проблемы описания интервальных весов

T.B. Coplen, N.E. Holden, T. Ding, H.A.J. Meijer, J. Vogl, and X. Zhu,  
«The Table of Standard Atomic Weights-An exercise in consensus»,  
Rapid Commun Mass Spectrom. 2022; 36:e8864.

- Элементы с 2 изотопами
- Элементы с асимметричными распределениями изотопов

## Элементы с 2 изотопами

«...введения нового определения значений атомного веса в 1979 г. ...неопределенности в значении атомного веса для элементов с двумя стабильными изотопами стали асимметричными; то есть, неопределенность в верхней части значения атомного веса не была такой же, как и на нижней стороне. Это привело к серьезной проблеме которая сохраняется в течение последних четырех десятилетий. Середина симметричной неопределенности может соответствовать значениям атомного веса, которое не относится ни к одному известному источнику этого элемента, обнаруженному в природе. Естественное решение этой проблемы было бы введением асимметричных неопределенностей. К сожалению, Комиссия последовательно отвергала это решение. В итоге, это привело к введению интервалов атомного веса для выбранных элементов ...»

# Элементы с асимметричными распределениями изотопов

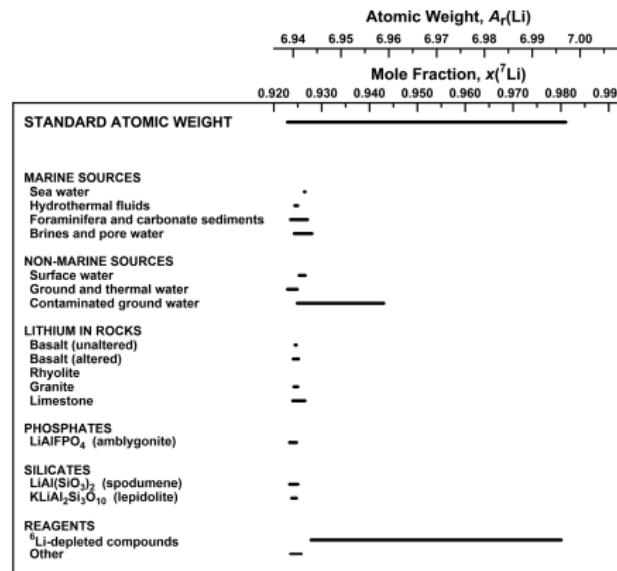


Рис.: Пример распределения атомных масс для стандартного образца карбоната лития

# 3 способа описания неопределённостей

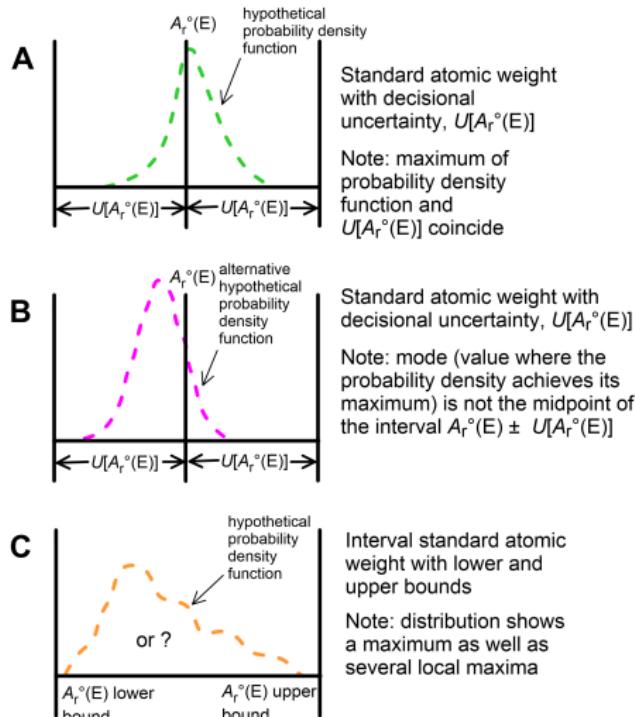


Рис.: Типы представления неопределённостей

## 3 способа описания неопределённостей

A,

пример одного из 21 элемента, имеющего значение  $A_r(E)$ , определяемое одним изотопом, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, оцененная распределением Гаусса с коэффициентом охвата 6.

B,

пример одного из 49 элементов, имеющих стандартный атомный вес значение и неопределенность, определяемые консенсусом; наибольшее значение вероятности функция плотности не обязательно должно совпадать с  $A_r(E)$

C,

Пример одного из 14 элементов, имеющих согласованные стандартные атомные веса, выраженные как интервалы; функции плотности вероятности неизвестны.

Распределение функции вероятностей также неизвестны для 6 элементов, имеющих метку «r» (гелий, никель, медь, цинк, селен и стронций)

## ОБРАБОТКА ДАННЫХ МЕТОДАМИ ИНТЕРВАЛЬНОГО АНАЛИЗА — примеры

# Обработка данных методами интервального анализа

Обработка данных методами интервального анализа. Теория — книга [3]

- Представление данных (диаграмма рассеяния)
- Интервальные оценки (мода)
- Одновременное вычисление внешних и внутренних оценок (твины)
- Минимумы по включению
- ...

# Вариации углерода в органических объектах

Рассмотрим часть данных, относящихся к углероду природных объектов.

Категория	Нижняя граница	Верхняя граница
Наземные растения (C3 метаболический процесс)	-35	-21
Наземные растения (C4 метаболический процесс)	-16	-9
Наземные растения (CAM метаболический процесс)	-34	-10
Морские организмы	-74.3	-2
Морские отложения и соединения	-130.3	7
Уголь	-30	-19
Сырая нефть	-44	-16.8
Природный этанол	-32	-10.3

Таблица: Вариации углерода в органических объектах

в единицах  $10^3 \cdot \delta^{13} C_{VPDB}$

# Вариации углерода в органических объектах

$$10^3 \cdot \delta^{13}C_{VPDB} = \{ [-35, -21], [-16, -9], [-34, -10], [-74.3, -2], [-130.31, +7], [-30, -19], [-44, -16.8], [-32, -10.3] \} \quad (8)$$

Диаграмма рассеяния

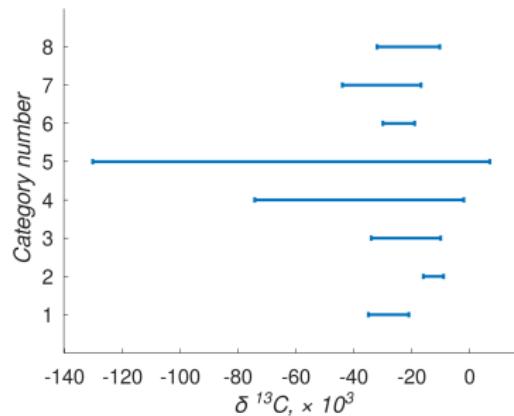


Рис.: Вариации углерода в органических объектах

# Вариации углерода в органических объектах

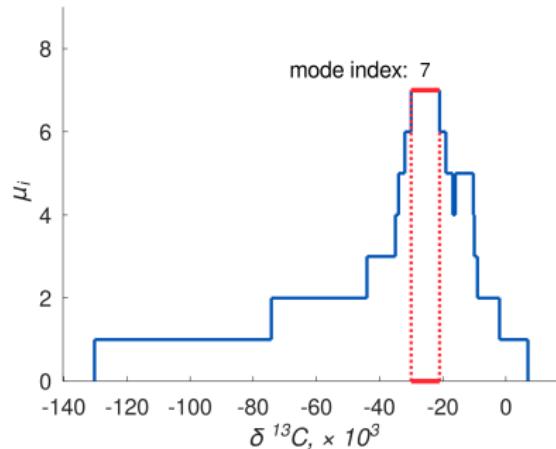


Рис.: Интервальная мода вариаций  $10^3 \cdot \delta^{13}C_{VPDB}$  в органических объектах

Интервальная мода

$$\text{mode}(10^3 \cdot \delta^{13}C_{VPDB}) = [-30, -21]. \quad (9)$$

# Расчёт молекулярной массы молекулы метана в виде твина

Рассмотрим массу молекулы метана  $CH_4$ .

Пусть источником водорода и углерода является морская фауна.

Данные об изотопных вариациях берутся с сайта

<https://www.sciencebase.gov/catalog/item/580e719ae4b0f497e794b7d8>.

Представим массы компонент молекулы в виде твинов в форме Нестерова.

$$X_{\subseteq} = [X^{in}, X^{out}]$$

$X^{in}, X^{out}$  — интервалы внутренней и внешней оценки величины.

Внешней оценкой будет служит максимум по включению для атомов молекулы,

внутренней оценкой — мода выборки.

# Расчёт молекулярной массы молекулы метана в виде твина

Твины атомных весов водорода и углерода

$$M(H) = [[1.00013, 1.00015], [1.00012, 1.00017]], \quad (10)$$

$$M(C) = [[12.0102, 12.011], [12.0096, 12.0111]] \quad (11)$$

Твин веса молекулы метана  $CH_4$

$$M(CH_4) = [[16.0109, 16.0115], [16.0101, 16.0118]]. \quad (12)$$

Графическое представление твина веса молекулы метана  $M(CH_4)$



## Мультиинтревалы — пример технеция

Мультиинтревалы стабильных изотопов молибдена и рутения и наиболее долгоживущий изотоп технеция

$$M_{Mo} = [92, [94, \textcolor{red}{98}], 100 ],$$

$$M_{Tc} = \textcolor{red}{[98]},$$

$$M_{Ru} = [96, \textcolor{red}{[98, 102]}], 104 ].$$

Минимум по включению мультиинтревалов стабильных изотопов молибдена и рутения содержит значение наилучшего кандидата для технеция

$$M_{Mo} \cap M_{Ru} = 98 \supseteq M_{Tc}.$$

# Мультиинтревалы — пример технекия

97Ru 2.83 d $\varepsilon = 100.00\%$	98Ru STABLE 1.87%  $\varepsilon = 100.00\%$	99Ru STABLE 12.76%	100Ru STABLE 12.60%	101Ru STABLE 17.06%	102Ru STABLE 31.55%
96Tc 4.28 d $\varepsilon = 100.00\%$	97Tc 4.21E+6 y $\varepsilon = 100.00\%$	98Tc 4.2E+6 y $\beta^- = 100.00\%$	99Tc 2.111E+5 y $\beta^- = 100.00\%$	100Tc 15.46 s $\beta^- = 100.00\%$ $\varepsilon = 2.6E-3\%$	101Tc 14.02 min $\beta^- = 100.00\%$
95Mo STABLE 15.84%	96Mo STABLE 16.67%	97Mo STABLE 9.60%	98Mo STABLE 24.39%	99Mo 65.976 h $\beta^- = 100.00\%$	100Mo 7.3E+18 y 9.82% $2\beta^- = 100.00\%$

# Программное обеспечение для анализа данных с интервальной неопределённостью

С.И.Жилин

Matlab/Octave/Scilab:

<https://github.com/szhilin/octave-interval-examples>

<https://github.com/szhilin/kinterval>

Julia <https://github.com/szhilin/julia-interval-examples>

Python:

базовая библиотека

intvalpy — А.Андросов <https://github.com/AndrosovAS/intvalpy>,

арифметика твинов Нестерова

twin — А.Жаворонкова <https://github.com/Zhavoronkova-Alina/twin>

Вычисления с изотопами

MendeleevTwin — Т.Яворук

<https://github.com/Tatiana655/MendeleevTwin>

# Литература

-  МЕНДЕЛЕЕВ, Д. (1869). "Соотношение свойств с атомным весом элементов". Журнал Русского Химического Общества. 1: 60—77.
-  MENDELEEV, DMITRI (1869). "Versuche eines Systems der Elemente nach ihren Atomgewichten und chemischen Functionen". Journal für Praktische Chemie. 106: 251.
-  А.Н. Баженов, С.И. Жилин, С.И. Кумков, С.П. Шарый. Обработка и анализ данных с интервальной неопределенностью. РХД. Серия «Интервальный анализ и его приложения». Ижевск. 2023. с.280.