

Ряд Фибоначчи в тест-анализе и граница зрительного восприятия

Л. П. Экспериандова, С. В. Химченко

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины,
просп. Ленина, 60, Харьков, 61001, Украина, eksperand@isc.kharkov.com

Поступила: 27 марта 2008 / Принята к печати: 25 июня 2008

Предложено в визуальном тест-анализе строить колориметрическую шкалу сравнения не на основе ряда, расположенного в геометрической прогрессии, а на основе ряда Фибоначчи. Предположено, что такая шкала является естественной границей цветового зрительного восприятия. Показано что использование ряда Фибоначчи способствует повышению точности анализа. Установлено, что рассматривание окраски сравниваемых проб при помощи шкалы, расположенной на фоне, дополнительно к цвету пробы, обостряет зрительное восприятие.

L.P. Eksperiandova, S.V. Khimchenko. Fibonacci series in the test analysis and scope of visual perception – *It is proposed to build the colorimetric scale of comparison for visual test analysis on the base of Fibonacci series but not the base of geometric series. It is supposed that this scale is a natural scope of visual perception. It is shown the Fibonacci series promotes increasing of the analysis accuracy. It is ascertained the visual perception is intensified if the color of the compared samples is observed by means of comparison scale in front of the background which is adding to sample color.*

Ключові слова: тест-анализ · цветометрия · шкала сравнения · ряд Фибоначчи
Keywords: test analysis · colorimetry · comparison scale · Fibonacci series

Проблеме оптимизации построения цветовой шкалы сравнения для визуального колориметрического анализа уделяется постоянное внимание. Такую шкалу можно готовить так, чтобы концентрация **C** определяемого элемента в последовательно расположенных пробах увеличивалась либо в соответствии с арифметической, либо с геометрической прогрессией. Еще Н.П.Комарь утверждал, что результаты анализа с использованием геометрической прогрессии, в отличие от арифметической, характеризуются постоянной по всей шкале относительной погрешностью и ее применение в колориметрии предпочтительно [1]. А.К.Бабко в своей книге отмечал [2, с.173], что наилучшее восприятие человеком различия окраски растворов наблюдается при построении шкал в геометрической прогрессии, а в случае, когда проба, не содержащая определяемого элемента, имеет собственную окраску, можно строить арифметическую шкалу. В той же книге [2, с. 222] описан критерий, равный 10 %, для оценки минимального шага шкалы (разницы в интенсивности световых потоков) при построении колориметрических шкал на основе окрашенных растворов. Позже В.М. Иванов с сотр. [3] по аналогии с критерием для растворов, предложенным А.К.Бабко, для построения твердофазных цветовых шкал ввел

критерий общего цветового различия $\Delta E = 10$, оцениваемый инструментально. В работе [4] обсуждается статистический подход для коррекции градуировочной шкалы, поскольку, как утверждают авторы, только совокупность достаточно большого числа реальных наблюдателей может дать адекватную оценку шага шкалы. Видно, что до сих пор нет единого критерия для оценки минимального шага цветовой шкалы. Кроме уточнения шага шкалы, в визуальной колориметрии важен правильный выбор условий наблюдения элементов шкалы. Этот вопрос описывается лишь в общих чертах, например, в монографии [5]. В частности, практически нет публикаций, посвященных выбору фона, на котором правильнее сравнивать элементы шкалы.

Целью настоящей работы является исследование еще одного способа оценки минимального концентрационного шага для построения цветовой шкалы сравнения, а также условий рассматривания элементов этой шкалы и контрольной пробы при проведении анализа.

Методика исследования

В мерную колбу с раствором, содержащим перхлораты, вводили раствор тионина, формиатный

буферный раствор с pH 3, разбавляли водой до метки и переносили полученный раствор в стакан, куда затем помещали таблетку ППУ. Содержимое стакана перемешивали на магнитной мешалке, затем таблетку отжимали при помощи стеклянной палочки, удаляли остаток раствора фильтровальной бумагой и оставляли на воздухе до окончательного высыхания [6]. Готовили набор таблеток ППУ с разными содержаниями перхлоратов (концентрации выражали в мг/л, нулевая точка не содержала перхлораты, но тоже имела синюю окраску), в соответствии с рядом Фибоначчи либо с геометрической прогрессией, имеющей коэффициент прогрессии 1,5 или 2. Располагали таблетки на белом фоне в порядке возрастания концентрации перхлоратов и сравнивали их синюю окраску между собой. По результатам наблюдений большого числа независимых наблюдателей (более 100 студентов ХНУ) делали вывод о вероятности “попаданий”, которую оценивали, как отношение числа правильных ответов к общему числу наблюдателей. Минимальным шагом шкалы считали концентрацию, равную разности соседних концентраций шкалы, определяемую с вероятностью 0,9.

Результаты и их обсуждение

Коэффициент геометрической прогрессии $q = C_{n+1} / C_n$ чаще всего выбирается экспериментально и, как правило, минимальный коэффициент равен 2. На примере такого ряда (0); 1; 2; 4; 8; 16; 32; 64 и т.д. видно, что, если исследуемая проба имеет промежуточную между двумя соседними точками окраску (концентрацию) на шкале, то абсолютная погрешность результатов колориметрирования $\Delta_{abc} = (C_{n+1} - C_n)/2$ составляет (0,5); 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 16 и т.д. единиц концентрации (Е.К.). Это соответствует относительной (по отношению к середине интервала) погрешности (1); 0,33; 0,33; 0,33; 0,33; 0,33; 0,33 и т.д. $\Delta_{отн} = (C_{n+1} - C_n)/(C_{n+1} + C_n)$.

Мы для построения шкалы сравнения предложили применять ряд Фибоначчи, в котором каждый последующий член равен сумме двух предыдущих: (0); 1; 2; 3; 5; 8; 13; 21; 34; 55 и т.д. [7]. Можно видеть, что для начального участка этого ряда ((0); 1...3) выполняется арифметическая прогрессия (где $q_{арифм} = 1$), но, начиная с 4-го члена (5; ...), прогрессия асимптотически приближается к геометрической с $q = 1,618$, всемирно известному числу золотого сечения – “Фи”. Использование этого ряда приводит к уменьшению абсолютной и относительной погрешностей анализа. Так, для ряда Фибоначчи Δ_{abc} составляет (0,5); 0,5; 0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 4,0; 6,5; 10,5 и т.д. Е.К., а $\Delta_{отн}$ составляет (1); 0,33; 0,20; 0,25; 0,23; 0,24; 0,24 и т.д.

Пригодность ряда Фибоначчи для построения шкалы сравнения была нами проверена статистически на визуальном тест-определении перхлоратов в виде их ионных ассоциатов с тионином, сорбированных на пенополиуретане (ППУ). Оценку минимального шага (интервала концентраций между двумя соседними точками шкалы) осуществляли с помощью вероятностного подхода, примененного авторами [8] для оценки предела обнаружения. При этом производили сравнение цветов двух слабо различимых глазом проб на шкале, рассматривая каждый интервал как отдельную область ненадежной реакции. Наблюдателям задавали вопрос: “Какая из двух соседних таблеток на шкале имеет большую, а какая меньшую интенсивность синей окраски?”. Оказалось, что из 120 независимых наблюдателей ~ 90% дали правильный ответ. Такая вероятность является правдоподобной, поскольку ~ 10% населения, не ведая того, имеет аномальное цветовое зрение и не может дать объективную оценку [5, 9]. Отметим, что авторы [4] тоже статистически оценивали минимальный шаг геометрической шкалы при определении фосфатов с привлечением большого числа “наивных” наблюдателей, но использовали при этом несколько другой подход – изучение разброса результатов вокруг истинного значения.

Как уже отмечалось, геометрическая прогрессия для колориметрической шкалы предпочтительнее арифметической. На самом же деле, в области малых концентраций правильнее было бы строить шкалу в арифметической прогрессии с малым ее шагом, т.к. геометрическая прогрессия делает интервалы между соседними начальными точками шкалы слишком большими. Напротив, для дальних членов шкалы разумнее было бы использовать геометрическую прогрессию, т.к. арифметическая в этом случае была бы незаметна (относительная погрешность анализа составляла бы $\gg 100\%$). Именно таким условиям удовлетворяет предлагаемый нами в качестве шкалы сравнения ряд Фибоначчи, поэтому его применение для этой цели оправдано.

По всей видимости, глаза, являясь частью природы, устроены так, что оптимальное восприятие различия окраски двух объектов наблюдения, по аналогии с множеством других [7, 10] пропорций природы, как раз соответствует числу “Фи”. Подтверждением этого является неработоспособность шкалы, в основании которой лежит ряд с $q = 1,5$. Несмотря на небольшое различие коэффициентов прогрессии сравниваемых шкал, вероятность “попаданий” в последнем случае почти для всех шагов $< 10\%$ (табл. 1). Следовательно, можно предположить, что ряд с $q = 1,618$ является естественной

Таблица 1. Результаты наблюдения окраски ППУ для разных шкал

Число наблюдателей	Шкала Фибоначчи		Число наблюдателей	Шкала $q = 1,5$		Цвет фона
	Вероятность обнаружения, %	Интервал C (ClO_4^-), мг/л		Вероятность обнаружения	Интервал C (ClO_4^-), мг/л	
121	93	0 – 1,0	118	23	0 – 1,0	белый
121	92	1,0 – 2,0	118	3	1,0 – 1,5	– “ –
121	80	2,0 – 3,0	118	21	1,5 – 2,25	– “ –
121	87	3,0 – 5,0	118	6	2,25 – 3,4	– “ –
121	97	5,0 – 8,0	118	0	3,4 – 5,1	– “ –
121	85	8,0 – 13,0	118	6	5,1 – 7,6	– “ –
119	99	0 – 1,0	119	45	0 – 1,0	желтый
119	99	1,0 – 2,0	119	50	1,0 – 1,5	– “ –
119	87	2,0 – 3,0	119	37	1,5 – 2,25	– “ –
119	93	3,0 – 5,0	119	50	2,25 – 3,4	– “ –
119	99	5,0 – 8,0	119	50	3,4 – 5,1	– “ –
119	95	8,0 – 13,0	119	56	5,1 – 7,6	– “ –

границей цветового восприятия глаза. Заметим, что еще Н. П. Комарь, теоретически оценивая границу восприятия (разностную чувствительность глаза) при помощи колориметра типа Дюбоска, равную 1% ($q = 1,01$), справедливо полагал, что при визуальном сравнении “условия далеки от оптимальных, и это ведет к возрастанию значения q ” [1]. Нами для более точной оценки работоспособности обсуждаемых шкал применен критерий, предложенный Ивановым. Найдены ΔE для шкал с q , равным 1,5; 1,618 и 2, после сканирования и последующей компьютерной обработки окрашенных шкал, которые уже были подвергнуты их визуальному анализу. Как видно из результатов цветиметрического исследования, приведенных на рис. 1, оказалось, что хорошо различимые точки на шкале с $q = 2$ характеризуются общим цветовым различием $\Delta E \approx 6$, а не 10, и это говорит о том, что нельзя безоговорочно применять критерий $\Delta E = 10$ в качестве универсального. Шкала с $q = 1,618$ имеет примерно такое же значение этой величины ($\Delta E \approx 5$). В неработоспособной же шкале с $q = 1,5$ значение ΔE падает до ≈ 2 .

Как подчеркнуто в книге [5], важно, чтобы наблюдение, по возможности, велось в рассеянном дневном свете или при искусственном освещении, имеющем цветовую температуру 6000 К. Важно также, чтобы каждый элемент колориметрической шкалы имел размер, занимающий поле с угловым размером $4 < \alpha < 10$ градусов [5]. Мы при тест-определении перхлоратов сравнивали при дневном освещении круглые окрашенные таблетки ППУ (диаметр 16 мм) с угловым размером ≈ 6 градусов. Угловой размер рассматриваемого поля находили по тангенсу этого

угла, равного отношению радиуса таблетки к расстоянию (~ 25 см) от нее до глаза наблюдателя.

На практике в визуальной колориметрии цвету фона, на котором сравниваются окрашенные пробы, не придают особого значения. Общепринятым является рассмотрение окраски на белом фоне. Такой ахроматический фон универсален по отношению ко всем цветам, т.к. он практически полностью отражает световой поток. Авторы книги о цветиметрии [5] утверждают, что глаз имеет способность адаптироваться к какому-нибудь произвольному цвету, при этом восприятие дополнительного цвета становится

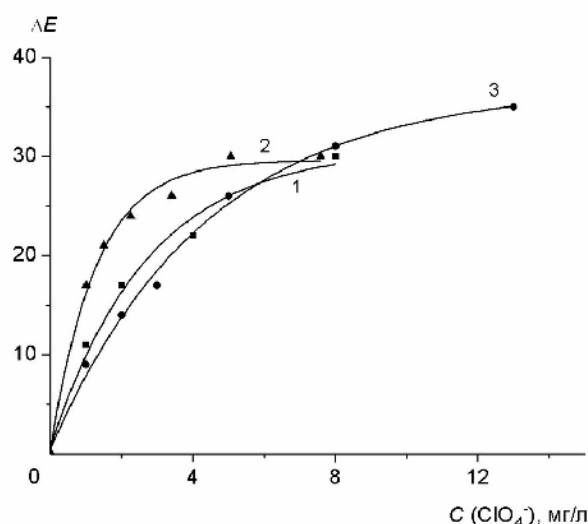


Рис. 1. Зависимость общего цветового различия таблеток ППУ от концентрации перхлоратов для разных шкал: кривые 1, 2, 3 соответствуют $q = 2$, $q = 1,5$; $q = 1,618$.

острее. Действительно, когда мы поместили синие таблетки ППУ на желтый фон, различие в окраске таблеток стало заметнее, причем восприятие такого различия улучшилось даже в случае неработоспособной шкалы (табл. 1). Вероятно, таким нехитрым способом можно нивелировать желтизну постаревшего окрашенного ППУ, появляющуюся при длительном хранении уже готовой шкалы. Более того, этот прием должен оказаться полезным для облегчения фиксирования начала появления синей или, в особенности, желтой окраски (например, обнаружение NO_2^- и Co^{2+} с SCN^- [8]). Очевидно, что такой же эффект будет наблюдаться для пары красный – зеленый и для других пар.

На практике трудно найти [5] фон, соответствующий дополнительному цвету пробы. Для этой цели можно использовать цветовой атлас [9] или подбор цвета с помощью компьютера, используя цветные координаты. Более точно дополнительный цвет можно определить визуально, неотрывно рассматривая окраску пробы в течение ~ 10 с, а затем быстро переводя взгляд на лист белой бумаги; на белом фоне проявляется изображение пробы в дополнительном цвете. При затруднениях в выборе фона следует пользоваться белым или ахроматическим серым [5] фоном, слегка жертвуя при этом насыщенностью.

Выводы

Таким образом, показано, что применение синей шкалы сравнения, построенной на основе ряда Фибоначчи и расположенной на желтом фоне, позволяет существенно повысить точность сорбционно-колори-

метрической тест-методики. По-видимому, такой вывод можно распространить и на другие тест-системы с визуальной индикацией, в которых аналитическим сигналом служит интенсивность окраски аналита.

Литература

1. Комарь Н.П. Особенности и возможности колориметрического и спектрофотометрического анализа // В сб. Труды комиссии по аналитической химии. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – Т.VIII (XI). – С. 21–51.
2. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. – М.: Химия, 1968. – 388 с.
3. Иванов В.М., Морозко С.А., Качин С.В.. Тест-методы в аналитической химии. Обнаружение и определение кобальта иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом // Журн. аналит. химии. – 1994. – 49, № 8. – С. 857–861.
4. Князев Д.А., Жевнеров А.В., Иванов В.М., Князев В.Д. Коррекция градуировочной шкалы для визуального полуколичественного экспресс-определения фосфат-ионов в сельскохозяйственных объектах // Журн. аналит. химии. – 2006. – 61, № 12. – С. 1249–1253.
5. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. Пер. с англ. / Под ред. Л.Ф. Артюшина. – М.: Мир, 1978. – 593 с.
6. Химченко С.В., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б. Сорбционно-спектроскопический и тест-метод определения перхлорат-ионов с тионином на пенополиуретане // Журн. аналит. химии. – 2009. – 64, № 1 (в печати).
7. Воробьев Н.Н. Числа Фибоначчи. – М.: Наука, 1978. – 144 с.
8. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Логинова Л.П., Островская В.М. Предел обнаружения в тест-методах анализа с визуальной индикацией. Влияющие факторы // Журн. аналит. химии. – 2005. – 60, № 10. – С. 1102–1109.
9. Большая советская энциклопедия / Под ред. А.М. Прохорова. – М.: Изд. Советская энциклопедия, 1972. – Т.7, с. 441, с.520.
10. Бердукидзе А.Д. Золотое сечение // Квант. – 1973. – № 8. – http://kvant.mirror1.mccme.ru/1973/08/zolotoe_sechenie.htm.