

УДК 543.422

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ПРОБ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

В. И. Барсуков¹, Е. М. Бучнева²

*Кафедры: «Физика» (1); phys@nnn.tstu.ru;
«Конструкции зданий и сооружений» (2), ФГБОУ ВПО «ТГТУ»*

Ключевые слова и фразы: коэффициенты регрессии; математическое планирование; пламенная спектроскопия; полный факторный эксперимент; продукты горно-обогатительной промышленности.

Аннотация: Представлена разработка расчетного способа определения состава проб без предварительного исследования его влияния на результаты анализа методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. Предложен метод определения железа в объектах горно-обогатительной промышленности: руде, концентратах и «хвостах».

Введение

Оптическую плотность D атомов анализируемого элемента с концентрацией $C_{ат}$ при наличии мешающих компонентов с концентрацией $C_{меш}$ выразим как

$$D = f(C_{ат}, C_{меш}), \quad (1)$$

откуда видно, что определить содержание элемента можно только при знании концентрации мешающего компонента, либо при устранении его воздействия. Однако задачу возможно решить, если иметь систему двух уравнений типа (1). При одном мешающем компоненте система будет иметь вид:

$$D = f(C_{ат}, C_{меш}); \quad D' = f'(C_{ат}, C_{меш}). \quad (2)$$

где D и D' – оптические плотности атомов железа в пламени, определяемые по аналитическим линиям с длинами волн 248,3 и 302,0 нм соответственно.

Учитывая, что спектральные линии определяемого элемента имеют разную концентрационную чувствительность, для получения системы уравнений (2) при определении железа методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии воспользовались линиями с длинами волн 248,3 и 302,0 нм и методом математического планирования эксперимента. В работе [1] показано, что наименьшее влияние со стороны основы проб (руда, концентраты и «хвосты») наблюдалось при их растворении в соляной кислоте, поэтому решено применить полный факторный эксперимент (ПФЭ) типа 2^k (k – число факторов) для двухкомпонентной системы, где первый компонент Fe – анализируемый элемент и второй HCl – мешающий компонент. Уравнение регрессии в таком случае для двух компонентов имеет вид [2]:

$$\hat{y}_n = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + B_1B_2x_1x_2, \quad (3)$$

где \hat{y}_n – вычисленное по уравнению регрессии со значимыми членами значение функции отклика в n -й точке плана; B_0, B_1, B_2 и $B_{1,2}$ – нулевой, первый и второй коэффициенты регрессии и коэффициент регрессии при члене учета взаимодействия первого и второго факторов соответственно; x_1 и x_2 – кодированные значения первого (содержание железа) и второго (содержание соляной кислоты) факторов соответственно.

Отклик \hat{y}_n и его коэффициенты являются выборочными оценками истинного отклика и его теоретических коэффициентов, так как на результаты эксперимента накладываются случайные ошибки. В данном случае планирование эксперимента осуществлялось согласно работам [3 – 5].

Постановка задачи

Значения переменных при планировании эксперимента: X_1 и X_2 – натуральные значения (концентрации) первого и второго факторов соответственно; \bar{y}_n – экспериментальное среднее значение функции отклика в n -й точке плана; N – число измерений функции отклика, равное числу точек плана; K – число значимых коэффициентов регрессии, включая B_0 ; $t_{\alpha f}$ – коэффициент Стьюдента при уровне значимости α и числе степеней свободы f ; S_{y_1} и S_{y_2} – среднеквадратические ошибки в определении среднего значения величины оптической плотности по линиям железа с длинами волн 248,3 и 302,0 нм соответственно.

Необходимо получить зависимость величины оптической плотности y от концентрации железа X_1 (мкг/мл) и соляной кислоты X_2 (н. – нормальность раствора). Пределы изучения факторов: $40 \leq X_1 \leq 80$; $0 \leq X_2 \leq 1,2$. Уровни изменения факторов и интервалы их варьирования показаны в табл. 1.

План эксперимента и результаты измерений

Матрица планирования и результаты измерений отклика при повторности $v = 3$ показаны в табл. 2. Значения \bar{y}_n получены по формуле

$$\bar{y}_n = \frac{1}{v} \sum_{j=1}^v y_{nj} \quad (4)$$

Построчные дисперсии для каждого опыта подсчитывались по формуле

$$S_{y_n}^2 = \frac{1}{v-1} \sum_{j=1}^v (y_n - y_{nj})^2. \quad (5)$$

Таблица 1

Уровни изменения факторов и интервалы их варьирования

Обозначение	Концентрация железа X_1		Концентрация соляной кислоты X_2	
	Физическое значение, мкг/мл	Кодовое значение	Физическое значение, н.	Кодовое значение
Основной уровень x_{0i}	60	0	0,6	0
Интервал варьирования h_i	20	–	0,6	–
Верхний уровень $x_{0i} + h_i$	80	+1	1,2	+1
Нижний уровень $x_{0i} - h_i$	40	–1	0,0	–1

Таблица 2

Матрица планирования и результаты измерений отклика

Аналитическая линия железа, нм	Код	x_0	x_1	x_2	$x_{1,2}$	\bar{y}_n	$S_{y_n}^2 \cdot 10^6$
1	2	3	4	5	6	7	8
248,3	1(1)	+	-	-	+	0,048	17,50
	2	+	+	-	-	0,092	1,50
	3	+	-	+	-	0,042	9,50
	4	+	+	+	+	0,084	9,50
38,00							
302,0	1(1)	+	-	-	+	0,031	0,90
	2	+	+	-	-	0,062	0,67
	3	+	-	+	-	0,028	0,67
	4	+	+	+	+	0,057	1,67
3,91							

Проверка равномерности измерений. Однородность дисперсий проверялась по критерию Кохрена, экспериментальное значение которого вычислялась по формуле

$$G = \frac{1}{\sum_{n=1}^N S_{y_n}^2} S_{y_n \max}^2, \quad (6)$$

где $S_{y_n \max}^2$ – максимальная из всех значений дисперсия, и сравнивалась с табличным значением $G_{f,N}^T$ при уровне значимости $\alpha = 0,05$, числе степеней свободы $f = v - 1 = 3 - 1 = 2$ и $N = 2^2 = 4$. Критерии Кохрена равны: табличное значение $G_{2;4}^T = 0,7679$; экспериментальные для длины волны железа 248,3 нм – $G_{248,3}^3 = 0,4610$ и для длины волны 302,0 нм – $G_{302,0}^3 = 0,4280$.

Так как $G_{248,3}^3 < G_{2;4}^T$ и $G_{302,0}^3 < G_{2;4}^T$, то измерения во всех опытах равно точны.

Среднеквадратическая ошибка эксперимента определялась по формуле

$$S_{\bar{y}} = \sqrt{\frac{1}{Nv} \sum_{n=1}^N S_{y_n}^2}. \quad (7)$$

Вычисления показали, что ошибка при использовании длины волны 248,3 нм равна $1,780 \cdot 10^{-3}$, а при длине волны 302,0 нм – $0,494 \cdot 10^{-3}$.

Коэффициенты регрессии вычислялись по матричной формуле

$$B = \frac{1}{N} x^1 y. \quad (8)$$

Матрица x^1 и функция отклика y для полного факторного эксперимента типа 2^2 приведены в столбцах 4 – 8 табл. 2. Расчеты показали, что коэффициенты регрессии для длины волны железа, равной 248,3 нм, составляют: $B_0 = 66,5 \cdot 10^{-3}$; $B_1 = 21,5 \cdot 10^{-3}$; $B_2 = -3,5 \cdot 10^{-3}$; $B_{1,2} = -0,5 \cdot 10^{-3}$, а для длины волны 302,0 нм – $B_0 = 44,5 \cdot 10^{-3}$; $B_1 = 15,0 \cdot 10^{-3}$; $B_2 = -2,0 \cdot 10^{-3}$ и $B_{1,2} = -0,5 \cdot 10^{-3}$.

Ошибка в вычислении коэффициентов регрессии. Ввиду ортогональности ПФЭ типа 2^2 среднеквадратическая ошибка для каждого коэффициента одна и та же. Поэтому для всех коэффициентов она определялась по формуле

$$S_{B_i} = \frac{1}{\sqrt{N}} S_{\bar{y}}. \quad (9)$$

Вычисления показали, что при использовании длины волны 248,3 нм эта ошибка равна $0,890 \cdot 10^{-3}$, а при длине волны 302,0 нм $-0,247 \cdot 10^{-3}$.

Коэффициент регрессии признается незначимым и его можно опустить в уравнении регрессии, если $|B_i| < t_{\alpha f} S_{B_i}$. Значение коэффициента Стьюдента $t_{\alpha f}$ при уровне значимости $\alpha = 0,05$ и числе степеней свободы $f = N(v - 1) = 4(3 - 1) = 8$ равно 1,86.

Расчеты показали, что произведение $t_{\alpha f} S_{B_i}$ для длины волны железа 248,3 нм равно $1,660 \cdot 10^{-3}$, а для длины волны 302,0 нм $-0,462 \cdot 10^{-3}$, в то время как значение коэффициента $B_{1,2}$ в обоих случаях не превышает величину ошибки, и поэтому в дальнейшем он не учитывался.

Проверка адекватности уравнения регрессии проводилась для уравнения со значимыми членами. Вычислялась дисперсия неадекватности по формуле

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{1}{N - K} \sum_{n=1}^N (\bar{y}_n - \hat{y}_n)^2. \quad (10)$$

Предварительные вычисления для определения дисперсии неадекватности приведены в табл. 3.

Вычислялось экспериментальное значение критерия Фишера, которое сравнивалось с его табличным значением при уровне значимости $F_{f_1 f_2}^T = 0,05$ и числе степеней свободы: $f_1 = N - K = 4 - 3 = 1$ и $f_2 = N(v - 1) = 4(3 - 1) = 8$. Экспериментальное значение вычислялось по формуле

$$F_{f_1 f_2}^{\text{э}} = \frac{1}{S_{y_n}^2} S_{y_n \text{ max}}^2. \quad (11)$$

Таблица 3

**Предварительные вычисления
для определения дисперсии неадекватности**

Аналитическая линия железа, нм	n	\bar{y}_n	$\hat{y}_n \cdot 10^3$	$(\bar{y}_n - \hat{y}_n) \cdot 10^3$	$(y_n - \hat{y}_n) \cdot 10^6$
248,3	1	0,048	$66,5 - 21,5 + 3,5 = 48,5$	-0,5	0,25
	2	0,092	$66,5 + 21,5 + 3,5 = 91,5$	+0,5	0,25
	3	0,042	$66,5 - 21,5 - 3,5 = 41,5$	+0,5	0,25
	4	0,034	$66,5 + 21,5 - 3,5 = 84,5$	-0,5	0,25
					1,00
302,0	1	0,031	$44,5 - 15,0 + 2,0 = 31,5$	-0,5	0,25
	2	0,062	$44,5 + 15,0 + 2,0 = 61,5$	+0,5	0,25
	3	0,028	$44,5 - 15,0 - 2,0 = 27,5$	+0,5	0,25
	4	0,057	$44,5 + 15,0 - 2,0 = 57,5$	-0,5	0,25
					1,00

Уравнение регрессии адекватно описывает действительный процесс, если $F_{f_1 f_2}^3 \leq F_{f_1 f_2}^T$. Расчеты показали, что экспериментальное значение критерия Фишера для длины волны железа 248,3 нм составляет 0,316, а для длины волны 302,0 нм – 4,100, в то время, как табличное его значение равно 5,320.

Система двух уравнений зависимости оптической плотности (отклика y) от содержания в анализируемых пробах железа X_1 и соляной кислоты X_2 (последние составляют натуральные значения кодированных переменных x_1 и x_2) имеет вид:

$$\begin{aligned} y_1 \cdot 10^3 &= 5,5 + 1,075x_1 - 5,83x_2; \\ y_2 \cdot 10^3 &= 1,5 + 0,750x_2 - 3,3x_2. \end{aligned} \quad (12)$$

Можно считать, что коэффициенты уравнения вычислены точно, так как ошибка при их определении всегда меньше, чем при определении оптической плотности атомов железа в пламени. Однако факт наличия ошибок при вычислениях и измерениях делает равенство в уравнениях приблизительным.

С учетом этого система (12) в общем виде выглядит как

$$\begin{aligned} y_1 &\approx a_{1,0} + a_{1,1}x_1 + a_{1,2}x_2; \\ y_2 &\approx a_{2,0} + a_{2,1}x_1 + a_{2,2}x_2. \end{aligned} \quad (13)$$

Очевидно, что истинные значения оптических плотностей атомов железа по аналитическим линиям с длинами волн 248,3 и 302,0 нм лежат в интервале соответственно

$$\begin{aligned} y_1 - t_{\alpha f} S_{y_1} &\leq y_{1\text{ист}} \leq y_1 + t_{\alpha f} S_{y_1}; \\ y_2 - t_{\alpha f} S_{y_2} &\leq y_{2\text{ист}} \leq y_2 + t_{\alpha f} S_{y_2}. \end{aligned}$$

Ошибки определений концентраций элементов в пламенно-фотометрических исследованиях подчиняются закону нормального распределения. Поэтому, наилучшей оценкой истинного значения корней X_1 и X_2 в системе уравнений являются их средние значения \bar{X}_1 и \bar{X}_2 . Разработанная программа, блок-схема которой представлена на рис. 1, позволяет найти значения этих корней.

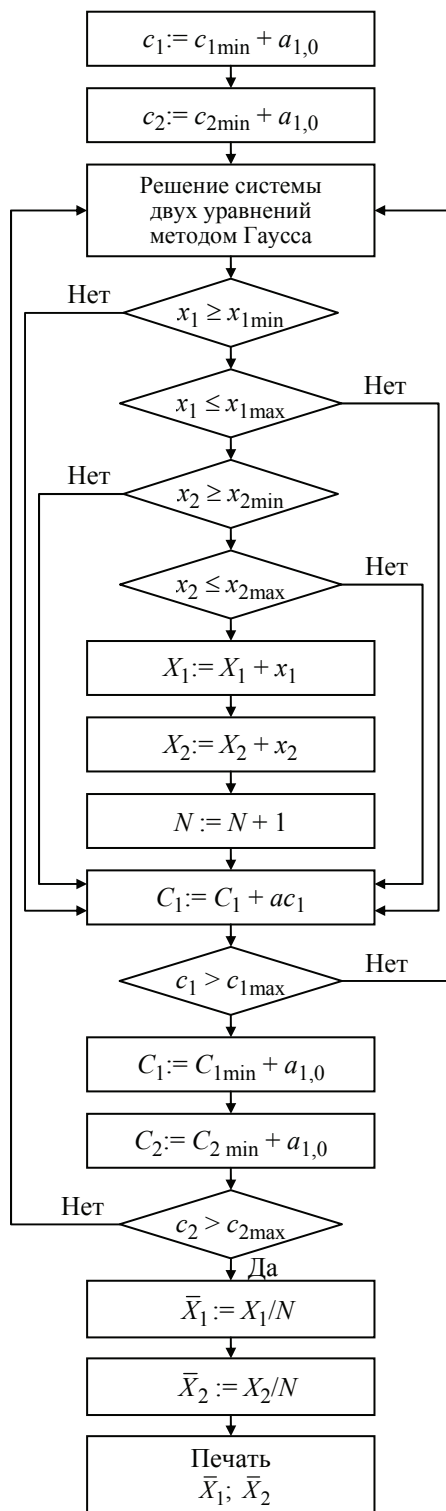


Рис. 1. Блок-схема поиска средних значений корней системы уравнений (12)

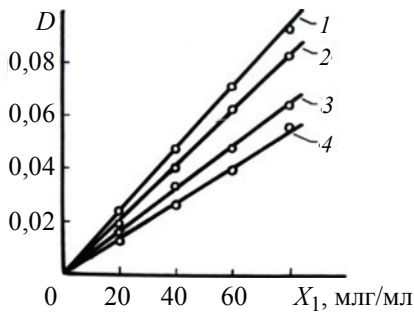


Рис. 2. Влияние соляной кислоты на величину оптической плотности атомов железа в пламени:

по аналитическим линиям с длинами волн, равными 248,3 нм (1,2) и 302,0 нм (3,4); 1, 3 – без содержания соляной кислоты; 2, 4 – концентрация соляной кислоты 1,2 н.

$$C_{1\min} = C_1 - t_{af} S_{y_1}, \quad C_{1\max} = C_1 + t_{af} S_{y_1},$$

$$C_{2\min} = C_2 - t_{af} S_{y_2}, \quad C_{2\max} = C_2 + t_{af} S_{y_2},$$

C_1 и C_2 – промежуточные значения вычислений; $X_1 = \sum_{i=0}^N x_{1i}$, $X_2 = \sum_{i=0}^N x_{2i}$; N – число решений, удовлетворяющих полным условиям.

Влияние соляной кислоты на величину оптической плотности атомов железа в пламени показано на рис. 2, откуда видно, что при определении содержания железа без учета кислотности анализируемого раствора допускается значительная погрешность. Содержание соляной кислоты в концентрации 1,2 н. при оптической плотности атомов железа, равной 0,077 вносит абсолютную ошибку в определение концентрации железа по линии с длиной волны 248,3 нм, равную примерно 8 мкг/мл, а по линии 392,0 нм при оптической плотности атомов железа, равной 0,053 – около 12 мкг/мл. Разработанный расчетный способ лишен данного недостатка. Кроме того, он позволяет одновременно получить содержание соляной кислоты. Максимальная относительная ошибка в определении содержания железа расчетным способом не выше 4,5 %; при обычном способе она достигает 15 % (табл. 4).

Таблица 4

Результаты определения содержания железа и соляной кислоты расчетным способом и концентрации железа по градуировочным графикам

Расчетный способ				Согласно градуировочным графикам по линиям железа с длинами волн, нм			
X_1 , мкг/мл		X_2 , н.		248,3		302,0	
Введено	Найдено	Введено	Найдено	Оптическая плотность	Содержание железа при изменении X_2 от 0 до 1,2 н.	Оптическая плотность	Содержание железа при изменении X_2 от 0 до 1,2 н.
60	61,5	0,60	0,62	0,068	59...67	0,040	59...67
65	67,6	0,66	0,60	0,073	63...71	0,051	62...75
70	68,0	0,60	0,62	0,075	65...72	0,051	62...75
70	70,4	0,72	0,73	0,077	67...75	0,053	65...77

Вывод. Таким образом, расчетный метод при установленных коэффициентах $a_{i,j}$ в системе уравнений (13) позволяет, не производя громоздких исследований по учету мешающего действия со стороны компонентов пробы на анализируемый элемент, определять не только концентрации данного элемента, но и содержание мешающих компонентов в том же растворе.

Список литературы

1. Барсуков, В. И. О взаимном влиянии основы пробы и определяемого элемента при атомно-абсорбционном анализе сталей / В. И. Барсуков, Ю. П. Ляшенко, Ю. И. Пыльнева // Труды естественно-научного и гуманитарного факультета Тамбовского государственного технического университета : сб. науч. и науч.-метод. ст. / редкол.: А. В. Богословский [и др.]. – Тамбов, 2014. – С. 17 – 32.
2. Налимов, В. В. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В. В. Налимов, Н. А. Чернова. – М. : Наука, 1965. – 340 с.
3. Пустыльник, Е. И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений / Е. И. Пустыльник. – М. : Наука, 1969. – 288 с.
4. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – М. : Наука, 1971. – 284 с.
5. Барсуков, В. И. Планирование эксперимента для фотометра с активной интегрирующей ячейкой / В. И. Барсуков, О. С. Дмитриев, А. А. Коробов // Труды естественно-научного и гуманитарного факультета Тамбовского государственного технического университета : сб. науч. и науч.-метод. ст. / редкол.: А. В. Богословский [и др.]. – Тамбов : Изд-во Першина Р. В., 2014. – С. 9 – 16.
6. Березин, Н. С. Методы вычислений. В 2 т. Т. 2 / Н. С. Березин, Н. П. Жидков. – М. : Физматгиз, 1962. – 640 с.

Mathematical Planning of Experiments to Identify Composition of the Samples by Flame Atomic Absorption Spectroscopy

V. I. Barsukov¹, E. M. Buchneva²

*Departments: “Physics” (1); phys@nnn.tstu.ru;
“Structure of Buildings and Constructions” (2), TSTU*

Key words and phrases: flame emission spectroscopy; full factorial experiment; mathematical planning; products of mining industry; regression factors.

Abstract: The paper describes the design of a calculation method to determining the composition of the samples without prior study of the effect of their composition on the results of the analysis by flame atomic absorption spectroscopy. We propose a method to determine the content of iron in the mining industry objects: ore, concentrates and “tailings”.

References

1. Barsukov V.I., Lyashenko Yu.P., Pyl'neva Yu.I. *Trudy estestvenno-nauchnogo i humanitarnogo fakul'teta Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* (Proceedings of the science and the humanities faculty of Tambov State Technical University), Tambov, 2014, pp. 17-32.

2. Nalimov V.V., Chernova N.A. *Statisticheskie metody planirovaniya ekstremal'nykh eksperimentov* (Statistical methods for planning of extreme experiments), Moscow: Nauka, 1965, 340 p.

3. Pustyl'nik E.I. *Statisticheskie metody analiza i obrabotki nablyudenii* (Statistical methods for the analysis and processing of observations), Moscow: Nauka, 1969, 288 p.

4. Adler Yu.P., Markova E.V., Granovskii Yu.V. *Planirovanie eksperimenta pri poiske optimal'nykh uslovii* (Planning experiment in finding the optimal conditions), Moscow: Nauka, 1971, 284 p.

5. Barsukov V.I., Dmitriev O.S., Korobov A.A. *Trudy estestvenno-nauchnogo i gumanitarnogo fakul'teta Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* (Proceedings of the science and the humanities faculty of Tambov State Technical University), Tambov, 2014, pp. 9-16.

6. Berezin N.S., Zhidkov N.P. *Metody vychislenii* (Computing methods), vol. 2 of 2, Moscow: Fizmatgiz, 1962, 640 p.

Mathematische Planung des Verfahrens für die Bestimmung der Zusammensetzung der Proben mit Hilfe der lodernen Atomabsorptionsspektroskopie

Zusammenfassung: Es ist die Entwicklung eines Abrechnungsverfahrens für die Bestimmung der Zusammensetzung der Proben ohne vorherige Untersuchung der Wirkung der Zusammensetzung auf die Ergebnisse der Analyse mit Hilfe der lodernen Atomabsorptionsspektroskopie vorgestellt. Es wird das Verfahren zur Bestimmung von Eisen in den Objekten der Bergbauindustrie: Erz, Konzentraten und „Schwänzen“ vorgeschlagen.

Planification mathématique de l'expérience pour la définition de la composition des échantillons par la méthode de la spectroscopie enflammée par absorption atomique

Résumé: Est présentée une élaboration du moyen de calcul de la définition de la composition des échantillons sans une analyse préalable de l'influence de leur composition sur les résultats de l'analyse par la méthode de la spectroscopie enflammée par absorption atomique. Est proposée la méthode de la définition du fer dans les objets de l'industrie minière: minerai, concentrés, «queue».

Авторы: *Барсуков Владимир Иванович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Физика»; *Бучнева Екатерина Михайловна* – магистрант кафедры «Конструкции зданий и сооружений», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Ярцев Виктор Петрович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Конструкции зданий и сооружений», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».