

## ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ МАГНИЯ В ВОДАХ

**В. И. Барсуков, О. С. Дмитриев, А. А. Барсуков**

*Кафедра «Физика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; phys@nnn.tstu.ru*

**Ключевые слова:** матрица; оптическая плотность; относительная ошибка; параметр оптимизации; планирование эксперимента; предел обнаружения; факторы.

**Аннотация:** Применен метод математического планирования эксперимента для выбора оптимальных параметров атомно-абсорбционного спектрофотометра при определении магния в минеральных питьевых и лечебных водах.

---

### Введение

Магний имеет большое значение в жизнедеятельности человека. Он используется, например, в металлургии для изготовления легких сплавов, высокопрочного чугуна; при производстве огнеупорных материалов, тиглей; в военном деле – зажигательные и осветительные ракеты, снаряды и т.п. Нельзя переоценить использования магниевых соединений в сельском хозяйстве и животноводстве, а также в медицине. Соединения магния присутствуют во многих медицинских препаратах для лечения желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистых заболеваний и других. Магний участвует во многих ферментативных реакциях. Его недостаток в организме проявляется мышечной слабостью, повышением возбудимости, расстройством сна, нарушением работы сердца и рядом других заболеваний.

Содержание магния в земной коре составляет примерно 2,1 % масс. По распространенности он занимает шестое место среди элементов. Существует достаточно много методик определения магния в различных объектах с применением химического анализа.

Настоящая работа посвящена спектральному определению магния в минеральных питьевых, столовых и лечебных водах на спектрофотометре с электротермической атомизацией пробы (атомизатор – графитовый стержень) и регистрацией аналитического сигнала (оптическая плотность  $D$ ) с помощью потенциометра Endin 620.01.

Методика подготовки пробы к анализу описана в [1], выбор оптимальных размеров и формы атомизатора – в [2], где также представлен выбор оптимального режима работы спектрофотометра.

### Планирование эксперимента и выбор оптимальных параметров

В атомно-абсорбционной спектроскопии величина аналитического сигнала  $D$  зависит от многих переменных величин, например, тока в лампе с полым катодом (ЛСП); напряжения на фотоэлектронном умножителе (ФЭУ); расхода инертного газа, обдувающего атомизатор; температуры стержня атомизатора и других. Поэтому для нахождения оптимального режима работы спектрофотометра по аналогии

с вариантом атомизации пробы в пламени [3] применен метод математического планирования эксперимента [4 – 9].

Переменными факторами взяты вышеперечисленные параметры. Каждый из них по-своему влияет на основной выходной параметр спектрофотометра – среднюю величину оптической плотности  $\bar{D}$ , знание которой позволяет рассчитать две других характеристики, наиболее удобные для оценки результатов измерений при постановке задачи определения наилучших настроек прибора в четырехмерном пространстве выбранных влияющих факторов.

Поэтому параметрами оптимизации выбраны: предел обнаружения [C] и относительная ошибка  $\varepsilon$  определения элемента, которые рассчитывались по формулам:

$$[C] = \frac{2SC}{\bar{D}}; \quad \varepsilon = \frac{t_{\alpha n} S}{\bar{D}} 100\%,$$

где  $C$  – концентрация магния в пробе, мкг/мл;  $\bar{D}$  – среднее значение оптической плотности из  $n = 8$  измерений;  $t_{\alpha n}$  – коэффициент Стьюдента для числа измерений  $n$  и надежности  $\alpha = 0,95$ ;  $S$  – стандартное отклонение, определяемое по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta D_i)^2}{n(n-1)}},$$

где  $\Delta D_i$  – абсолютная ошибка определения оптической плотности  $i$ -го измерения.

Функция отклика для такого гиперпространства имеет вид:

$$\bar{D} = f(x_1, x_2, x_3, x_4),$$

где  $x_1$  – расход газа, л/ч;  $x_2$  – напряжение на ФЭУ, В;  $x_3$  – ток ЛСП, мА;  $x_4$  – температура стержня, °С. Вид функции  $f$  можно определить по результатам экспериментальных исследований: самый эффективный алгоритм для этого – матричное планирование условий проведения экспериментов.

В таблице представлены матрица планирования эксперимента и результаты измерений. В первых строках указаны: основной уровень значений выбранных факторов, шаги их варьирования и соответственно верхний и нижний уровни со знаками «+» и «–», а также кодовое обозначение переменных  $x_1, x_2, x_3, x_4$ . Опыты рандомизированы по времени (случайная очередность проведения испытаний).

Чтобы уменьшить число опытов, исследование проводили по одной из возможных полуреплик  $2^{4-1} = 8$  (4 – число факторов). Полагая, что функция отклика с приемлемой точностью может оказаться линейной, как первый этап исследования, уравнение регрессии будем искать в следующем виде

$$\bar{D} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4,$$

где  $b_i$  – коэффициенты регрессии,  $i = \overline{1,4}$ . Тогда при  $n = 8$  получаем переопределенную систему и коэффициенты регрессии  $b_i$  легко находим методом наименьших квадратов [7 – 9] по формулам:

$$b_0 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^n \bar{D}_i x_0^n \quad \text{и} \quad b_i = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^n \bar{D}_i x_i^n,$$

где  $\bar{D}_i$  – среднее значение оптической плотности  $i$ -го опыта из трех ( $k = 3$ ) повторностей ( $i$  – принимает значение от 1 до 8);  $x_0^n$  и  $x_i^n$  – значение данного фактора в  $n$ -м опыте (принимает значения +1 или –1).

Матрица планирования и результаты эксперимента

| Параметры             | Расход газа, л/ч | Напряжение на ФЭУ, В | Ток ЛСП, мА | Температура стержня, °С | Нулевой коэффициент | Оптическая плотность | Предел определения, $\times 10^{-2}$ мкг/мл | Относительная ошибка, % | Стандартное отклонение, $\times 10^{-2}$ | Абсолютная ошибка, $\times 10^{-2}$ |
|-----------------------|------------------|----------------------|-------------|-------------------------|---------------------|----------------------|---|-------------------------|--|-------------------------------------|
|                       | $x_1$            | $x_2$                | $x_3$       | $x_4$                   |                     |                      |   |                         |  |                                     |
| Основной уровень      | 27,75            | 1000                 | 25          | 1800                    | -                   | 0,886                | 2,271                                       | 5,450                   | 2,012                                    | 4,829                               |
| Шаги варьирования     | $\pm 5,25$       | $\pm 50$             | $\pm 2$     | $\pm 200$               |                     |                      |   |                         |  |                                     |
| Верхний уровень       | 33,00            | 1050                 | 27          | 2000                    | -                   |                      |   |                         |  |                                     |
| Нижний уровень        | 22,50            | 950                  | 23          | 1600                    |                     |                      |   |                         |  |                                     |
| Кодовые обозначения   | $x_1$            | $x_2$                | $x_3$       | $x_4$                   |                     |                      |   |                         |  |                                     |
| Опыт                  | Испытание*       |                      |             |                         |                     |                      |   |                         |  |                                     |
| 1                     | 3                | -                    | -           | -                       | +                   | 0,504                | 3,669                                       | 8,806                   | 1,849                                    | 4,438                               |
| 2                     | 5                | +                    | -           | -                       | +                   | 0,732                | 5,385                                       | 12,92                   | 3,942                                    | 9,461                               |
| 3                     | 7                | +                    | +           | -                       | +                   | 0,684                | 1,744                                       | 4,185                   | 1,193                                    | 2,863                               |
| 4                     | 2                | +                    | -           | +                       | +                   | 0,499                | 5,136                                       | 12,33                   | 2,563                                    | 6,151                               |
| 5                     | 8                | -                    | +           | -                       | +                   | 0,723                | 2,941                                       | 7,056                   | 2,126                                    | 5,102                               |
| 6                     | 1                | -                    | -           | +                       | +                   | 0,420                | 2,093                                       | 5,023                   | 0,879                                    | 2,120                               |
| 7                     | 4                | -                    | +           | +                       | +                   | 0,654                | 3,885                                       | 11,01                   | 2,541                                    | 7,200                               |
| 8                     | 6                | +                    | +           | +                       | +                   | 0,788                | 2,727                                       | 7,980                   | 2,149                                    | 6,289                               |
| Коэффициент регрессии | $b_1=0,050$      | $b_2=0,040$          | $b_3=0,086$ | $b_4=0,035$             | $b_0=0,626$         |                      |   |                         |  |                                     |

\* Опыты рандомизированы по времени.

Если же проверка на адекватность покажет, что данная линейная модель неадекватна, тогда постулируем нелинейную модель, учитывающую взаимодействие факторов:

$$\bar{D} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4,$$

и, поскольку при  $n = 8$  получаем замкнутую систему уравнений, то по уже полученным результатам экспериментов определим все восемь коэффициентов регрессии этого уравнения, причем отдельные из них могут оказаться незначимыми.

Проведя серии опытов, рассчитали для каждой из них оптическую плотность  $\bar{D}$ , стандартное отклонение  $S$ , предел обнаружения  $[C]$  и относительную ошибку  $\varepsilon$ .

Проверка однородности дисперсий параметра оптимизации проводилась по критерию Кохрана [5]

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

где

$$S_{y_n}^2 = \sum ([C]_i - [\bar{C}])^2 / (n-1); \quad G_{0,95}^{\text{табл}} = 0,3185.$$

Проверка гипотезы об адекватности линейного приближения осуществлялась по критерию Фишера, где экспериментальное значение

$$F^{\text{эксп}} = \frac{1}{S_y^2} S_{\text{ад}}^2,$$

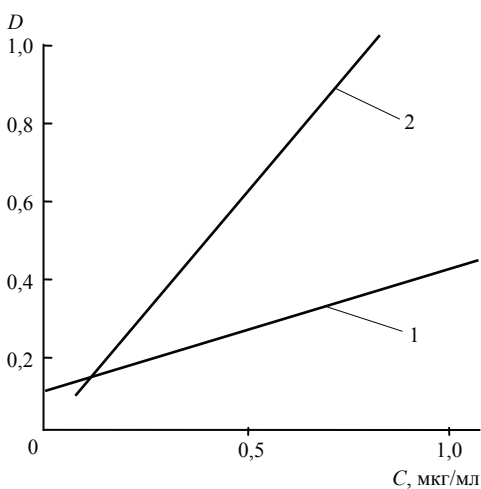
сравнивалось с табличным [7, 9]. Здесь  $S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 - \sum_{i=1}^k b_i}{n-k-1}$ ; с числом независимых

переменных  $k = 3$ . Значения коэффициентов оказались соизмеримыми (около 4, 5), т.е. функция отклика практически линейна, в связи с чем дальнейшее планирование эксперимента не стали проводить.

Анализируя значения параметров оптимизации (см. табл.) находим результаты опытов с минимальными значениями величин  $[C]$  и  $\varepsilon$ , и выписываем соответствующие значения величин  $x_1, x_2, x_3, x_4$  по третьей строке матрицы планирования.

В результате находим: ток в лампе ЛСП – 27 мА; напряжение на ФЗУ – 950 В; расход инертного газа – 33,0 л/ч; температура атомизатора (угольного стержня) – 1600 °С.

Сравнение градуировочных графиков при определении магния до и после планирования эксперимента приведено на рисунке.



**Градуировочные графики:**

1 – до планирования эксперимента;  
2 – после планирования

## Вывод

Применение математического планирования эксперимента позволило приблизиться к оптимальным параметрам работы спектрофотометра, что способствовало снижению предела определения магния в 1,8 раза, а также увеличению угла наклона градуировочного графика в 2,8 раза (см. рисунок).

### Список литературы

1. Барсуков, В. И. Применение метода атомно-абсорбционной спектроскопии для анализа различного состава воды / В. И. Барсуков, А. В. Краснова // Вест. Тамб. гос. ун-та. – 2014. – Т. 20, № 1. – С. 110 – 116.
2. Барсуков, В. И. Расчет электротермического атомизатора / В. И. Барсуков, О. С. Дмитриев, В. В. Худяков // Вест. Тамб. гос. ун-та. – 2015. – Т. 21, № 1. – С. 148 – 155.
3. Барсуков, В. И. Математическое планирование эксперимента при определении состава проб методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии / В. И. Барсуков, Е. М. Бучнева // Вест. Тамб. гос. ун-та. – 2014. – Т. 20, № 4. – С. 793 – 800.
4. Налимов, В. В. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В. В. Налимов, Н. А. Чернова. – М. : Наука, 1965. – 340 с.
5. Налимов, В. В. Логические основания планирования эксперимента / В. В. Налимов, Т. И. Голиков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1981. – 152 с.
6. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. М. : Наука, 1971. – 284 с.
7. Пустыльник, Е. И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений / Е. И. Пустыльник. – М. : Наука, 1969. – 288 с.
8. Поиск оптимальных условий при пламенной спектроскопии / В. И. Барсуков [и др.] // Науч. вест. Воронежского гос. архитектурно-строит. ун-та. Сер.: Физико-хим. проблемы и высокие технологии строит. материаловедения. – 2015. – № 1 (10). – С. 87 – 91.
9. Ашмарин, И. П. Быстрые методы статистической обработки и планирование экспериментов / И. П. Ашмарин, Н. Н. Васильев, В. А. Амбросов // – Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1975. – 78 с.

---

## Experiment Design for Spectral Determination of Magnesium in Waters

V. I. Barsukov, O. S. Dmitriev, A. A. Barsukov

*Department of Physics, TSTU; phys@nnn.tstu.ru*

**Keywords:** experiment design; factors; limit of detection; matrix; optical density; optimization parameter; relative error.

**Abstract:** We applied the method of mathematical design of an experiment to select the optimal parameters of the atomic absorption spectrophotometer in the determination of magnesium in drinking water and mineral curative waters.

### References

1. Barsukov V.I., Krasnova A.V. *Transactions of Tambov State Technical University*, 2014, vol. 20, no. 1, pp. 110-116.
2. Barsukov V.I., Dmitriev O.S., Khudyakov V.V. *Transactions of Tambov State Technical University*, 2015, vol. 1, no. 1, pp. 148-155.
3. Barsukov V.I., Buchneva E.M. *Transactions of Tambov State Technical University*, 2014, vol. 20, no. 4, pp. 793-800.

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

5. Nalimov V.V., Golikov T.I. *Logicheskie osnovaniya planirovaniya eksperimenta* (Logical foundations of experimental design), Moscow: Metallurgiya, 1981, 152 p.

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

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

8. Barsukov V.I., Grebennikov M.V., Dmitriev O.S., Emel'yanov A.A. *Nauchnyi vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Fiziko-khimicheskie problemy i vysokie tekhnologii stroitel'nogo materialovedeniya*, 2015, no.1 (10), pp. 87-91.

9. Ashmarin I.P., Vasil'ev N.N., Ambrosov V.A. *Bystrye metody statisticheskoi obrabotki i planirovanie eksperimentov* (Rapid methods of statistical processing and design of experiments), Leningrad: Izdatel'stvo Leningradskogo universita, 1975, 78 p.

---

### **Planung des Experimentes bei der spektralen Bestimmung des Magnesiums in den Wässern**

**Zusammenfassung:** Es ist die Methode der mathematischen Planung des Experimentes für die Auswahl der optimalen Parameter des atomabsorbierenden Spektrophotometers bei der Bestimmung des Magnesiums in den mineralischen trinkbaren und therapeutischen Wässern verwendet.

---

### **Planification de l'expérience lors de la définition spectrale de magnésium dans les eaux**

**Résumé:** Est appliquée la méthode de la planification mathématique de l'expérience pour le choix des paramètres optimaux du spectrophotomètre atomique d'absorption lors de la détermination du magnésium dans les eaux potables et les eaux thérapeutiques.

---

**Авторы:** *Барсуков Владимир Иванович* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Физика»; *Дмитриев Олег Сергеевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика»; *Барсуков Александр Андреевич* – бакалавр, ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Ляшков Василий Игнатьевич* – кандидат технических наук, профессор кафедры «Энергоэффективные системы», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

---