

ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В. И. Барсуков¹, М. В. Гребенников², О. С. Дмитриев¹,
А. А. Емельянов², А. А. Барсуков¹

*Кафедра «Физика» (1); Испытательный центр (2),
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; phys@nnn.tstu.ru*

Ключевые слова: анализ; крутое восхождение; матрица; факторы; оптическая плотность; параметр оптимизации; планирование эксперимента.

Аннотация: Представлен метод полного факторного эксперимента для выбора оптимальных параметров работы атомно-абсорбционного пламенного спектрофотометра в целях повышения чувствительности определения микроэлементов в водных растворах и сокращения времени проведения исследований.

Введение

При разработке методик определения меди, кобальта, хрома, железа, марганца и цинка в питьевых водах, водах рек и водоемов, промышленных и сельскохозяйственных сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием электротермического атомизатора в виде трубчатой печи с ограничивающими вкладышами [1 – 5] наряду с обычными исследованиями [3, 4] были применены методы полного факторного эксперимента и крутого восхождения [6 – 10].

Цель эксперимента – нахождение аналитических параметров для получения максимальной чувствительности определения вышеназванных микроэлементов, а также сокращение времени проведения исследований. При этом постановка полного факторного эксперимента свелась к проведению следующих операций: выбору уравнения регрессии; составлению плана полного факторного эксперимента; расчету коэффициентов регрессии; оценке значимости этих коэффициентов; анализу уравнения регрессии. По завершению этих операций был применен метод крутого восхождения.

В качестве примера приведены результаты эксперимента при определении марганца в водных растворах по аналитической линии $\lambda = 2795 \text{ \AA}$

Выбор уравнения регрессии. Параметром оптимизации выбрана оптическая плотность D , за переменные факторы взяты: температура сушки пробы, температура ее атомизации и напряжение на фотоэлектронном умножителе (ФЭУ). Уравнение регрессии для данных трех x_i факторов ($i = 3$) имеет вид

$$\hat{D} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{1,2}x_1x_2 + b_{1,3}x_1x_3 + b_{2,3}x_2x_3 + b_{1,2,3}x_1x_2x_3, \quad (1)$$

где x_1, x_2, x_3 – значения факторов; b_0 – свободный член, равный оптической плотности при $x_i = 0$; b_1, b_2, b_3 – коэффициенты регрессии соответствующих факторов, указывающие на влияние того или иного фактора на изучаемый процесс (оптиче-

скую плотность), остальные коэффициенты указывают на двойное или тройное взаимодействие между факторами.

Составление плана многофакторного эксперимента. Для определения коэффициентов регрессии проведен эксперимент, содержащий $N = 2^i = 2^3 = 8$ вариантов. Для оценки значимости коэффициентов число повторностей в каждом варианте выбрано равным трем ($k = 3$).

При составлении матрицы планирования введены следующие кодовые обозначения, представленные в табл. 1, а сама матрица планирования – в табл. 2.

Оптическая плотность D при значениях факторов на нулевом уровне определена четырехкратно и составила

$$D_0^1 = 0,28; D_0^2 = 0,30; D_0^3 = 0,38; D_0^4 = 0,36; \bar{D}_0 = 0,33.$$

Расчет коэффициентов регрессии. Коэффициенты регрессии рассчитывали по формулам

$$b_0 = \frac{\sum \bar{D}_N x_0^N}{N}, \quad b_i = \frac{\sum \bar{D}_N x_i^N}{N}, \quad b_{ij} = \frac{\sum \bar{D}_N x_i^N x_j^N}{N} \quad (2)$$

$$b_0 = \frac{+0,27 + 0,30 + 0,12 + 0,62 + 0,20 + 0,42 + 0,35 + 0,50}{8} = 0,35.$$

Данный коэффициент есть среднее арифметическое оптической плотности всех восьми вариантов, когда все факторы находятся на нулевом уровне;

$$b_1 = \frac{-0,27 + 0,30 - 0,12 + 0,62 - 0,20 + 0,42 - 0,35 + 0,50}{8} = 0,11;$$

Таблица 1

Кодовые обозначения

Параметры	Начальное значение фактора 0_{x_i}	Шаг варьирования λ_i	Верхний уровень (+1)	Нижний уровень (-1)
Температура сушки, x_1	70	50	120	20
Температура атомизации, x_2	2350	100	2450	2250
Напряжение на ФЭУ, x_3	700	50	750	650

Таблица 2

Матрица планирования

№ варианта *	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	D_N^1	D_N^2	D_N^3	\bar{D}_N
1	+	-	+	-	-	+	-	+	0,25	0,26	0,30	0,27
2	+	+	-	-	-	-	+	+	0,29	0,30	0,31	0,30
3	+	-	+	-	+	+	+	-	0,09	0,13	0,14	0,12
4	+	+	+	+	+	+	+	+	0,61	0,63	0,62	0,62
5	+	-	-	+	+	-	-	+	0,25	0,15	0,20	0,20
6	+	+	-	+	-	+	-	-	0,42	0,41	0,43	0,42
7	+	-	+	+	-	-	+	-	0,31	0,32	0,42	0,35
8	+	+	+	-	+	-	-	-	0,49	0,50	0,51	0,50

* варианты рандомизированы по времени.

$$\begin{aligned}
b_2 &= \frac{+0,27 - 0,30 - 0,12 + 0,62 - 0,20 - 0,42 + 0,35 + 0,50}{8} = 0,09; \\
b_3 &= \frac{-0,27 - 0,30 - 0,12 + 0,62 + 0,20 + 0,42 + 0,35 - 0,50}{8} = 0,05; \\
b_{1,2} &= \frac{-0,27 - 0,30 + 0,12 + 0,62 + 0,20 - 0,42 - 0,35 + 0,50}{8} = 0,03; \\
b_{1,3} &= \frac{+0,27 - 0,30 + 0,12 + 0,62 - 0,20 + 0,42 - 0,35 - 0,50}{8} = 0,01; \\
b_{2,3} &= \frac{-0,27 + 0,30 + 0,12 + 0,62 - 0,20 - 0,42 + 0,35 - 0,50}{8} = 0,00; \\
b_{1,2,3} &= \frac{+0,27 + 0,30 - 0,12 + 0,62 + 0,20 - 0,42 - 0,35 - 0,50}{8} = 0,00.
\end{aligned}$$

Коэффициенты b_1, b_2, b_3 показывают, на сколько изменяется оптическая плотность при изменении соответствующих факторов x_1, x_2, x_3 от 0 до $\pm\lambda$.

Остальные коэффициенты, как упоминалось выше, указывают на двойное или тройное взаимодействие между факторами.

Найдя коэффициенты регрессии, составим уравнение для оптической плотности

$$\hat{D} = 0,35 + 0,11x_1 + 0,09x_2 + 0,05x_3 + 0,03x_1x_2 + 0,01x_1x_3. \quad (3)$$

Далее приступим к оценке статистической значимости найденных величин.

Оценка значимости коэффициентов регрессии. Для оценки значимости коэффициентов регрессии необходимо найти их выборочную дисперсию $s^2[b_i]$.

Для этого рассчитаем:

1) построчную дисперсию по формуле:

$$\begin{aligned}
s^2[D_N^k] &= \sum (\bar{D}_N - D_N^k)^2 / (k - 1): \quad (4) \\
\frac{(0,27 - 0,25)^2 + (0,27 - 0,26)^2 + (0,27 - 0,30)^2}{2} &= 7 \cdot 10^{-4}; \\
\frac{(0,30 - 0,29)^2 + (0,30 - 0,30)^2 + (0,30 - 0,31)^2}{2} &= 1 \cdot 10^{-4}; \\
\frac{(0,12 - 0,09)^2 + (0,12 - 0,13)^2 + (0,12 - 0,14)^2}{2} &= 7 \cdot 10^{-4}; \\
\frac{(0,62 - 0,61)^2 + (0,62 - 0,63)^2 + (0,62 - 0,62)^2}{2} &= 1 \cdot 10^{-4}; \\
\frac{(0,20 - 0,25)^2 + (0,20 - 0,15)^2 + (0,20 - 0,20)^2}{2} &= 25 \cdot 10^{-4}; \\
\frac{(0,42 - 0,42)^2 + (0,42 - 0,41)^2 + (0,42 - 0,43)^2}{2} &= 1 \cdot 10^{-4}; \\
\frac{(0,35 - 0,31)^2 + (0,35 - 0,32)^2 + (0,35 - 0,42)^2}{2} &= 30 \cdot 10^{-4}; \\
\frac{(0,50 - 0,49)^2 + (0,50 - 0,50)^2 + (0,50 - 0,51)^2}{2} &= 1 \cdot 10^{-4};
\end{aligned}$$

2) дисперсию воспроизводимости, как среднюю арифметическую из диспер-

сий оптической плотности для всех N вариантов опыта, т.е.

$$s^2[D] = \frac{\sum s^2[D_N^k]}{N}; \quad (5)$$

$$s^2[D] = \frac{7 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-4} + 7 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-4} + 25 \cdot 10^{-4} + 30 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-4}}{8} = 9 \cdot 10^{-4};$$

3) дисперсию среднего значения

$$s^2[\bar{D}] = \frac{s^2[D]}{k} = \frac{9 \cdot 10^{-4}}{3} = 3 \cdot 10^{-4}; \quad (6)$$

4) дисперсию коэффициентов регрессии

$$s^2[b_i] = \frac{s^2[\bar{D}]}{N} = \frac{3 \cdot 10^{-4}}{8} = 0,375 \cdot 10^{-4}. \quad (7)$$

Определим среднеквадратичную ошибку коэффициентов регрессии, которая равна

$$s[b_i] = \sqrt{s^2[b_i]} = \sqrt{0,375 \cdot 10^{-4}} = 0,61 \cdot 10^{-2} \approx 0,006.$$

Для определения абсолютной ошибки воспользовались соотношением

$$\Delta[b_i] = s[b_i]t_\alpha(f),$$

где α – коэффициент достоверности, равный 95 или 99 %; $f = N(k-1) = 8(3-1) = 16$ – число степеней свободы.

Табличные значения $f_{95}(16) = 2,12$ и $f_{99}(16) = 2,92$. Тогда $\Delta[b_i] = s[b_i]t_\alpha(f) = 0,006 \cdot 2,92 = 0,0175 = 1,8 \cdot 10^{-2}$.

Зная ошибку, проверили значимости коэффициентов регрессии при $f_{99}(16) = 2,92$: $b_0 = 0,35 = 35 \cdot 10^{-2} > 1,8 \cdot 10^{-2}$; $b_1 = 0,11 = 11 \cdot 10^{-2} > 1,8 \cdot 10^{-2}$; $b_2 = 0,09 = 9 \cdot 10^{-2} > 1,8 \cdot 10^{-2}$; $b_3 = 0,05 = 5 \cdot 10^{-2} > 1,8 \cdot 10^{-2}$.

Эти коэффициенты значимы и при достоверности 99 и при 95 %. Остальные коэффициенты оказались незначимыми $b_{1,2} = 0,013 = 1,3 \cdot 10^{-2} < 1,8 \cdot 10^{-2}$; $b_{1,3} = 0,01 = 1 \cdot 10^{-2} < 1,8 \cdot 10^{-2}$; $b_{2,3} = 0,00 < 1,8 \cdot 10^{-2}$; $b_{1,2,3} = 0,00 < 1,8 \cdot 10^{-2}$.

Эти коэффициенты незначимы и для достоверности 95 %.

Анализ уравнения регрессии. После нахождения коэффициентов регрессии и определения их значимости уравнение (1) примет вид

$$\hat{D} = 0,35 + 0,11x_1 + 0,09x_2 + 0,05x_3. \quad (8)$$

Для проверки правильности предположения о возможности пользоваться этим уравнением без членов высшего порядка составили неравенство

$$|\bar{D}_0 - b_0| > \sqrt{\hat{s}^2} \sqrt{(N+z)/zN} t_p(f), \quad (9)$$

где $\hat{s}^2 = \frac{(N-1)s^2[b_i] + (z-1)s^2[\bar{D}_0]}{N+z-2}$ и в свою очередь $s^2[\bar{D}_0] = \frac{\sum |\bar{D}_0 - D_0|^2}{z(z-1)}$;

z – число повторностей при определении D_0 ($z = 4$).

$$s^2[\bar{D}_0] = \frac{(0,33-0,28)^2 + (0,33-0,30)^2 + (0,33-0,38)^2 + (0,33-0,36)^2}{4(4-1)} = 5,67 \cdot 10^{-4};$$

$$\tilde{s}^2 = \frac{(8-1)0,375 \cdot 10^{-4} + (4-1)5,67 \cdot 10^{-4}}{8+4-2} = 2 \cdot 10^{-4}.$$

Подставляя в неравенство (9) числовые значения, получим

$$|0,33 - 0,35| < \sqrt{2 \cdot 10^{-4}} \sqrt{\frac{8+4}{8 \cdot 4}} 2,92 = 0,025.$$

Так как различие между \bar{D}_0 и b_0 оказалось статистически незначимо, то гипотеза о возможности использования уравнения (8) без членов высшего порядка верна, то есть взаимодействие между исследуемыми факторами несущественно или вообще отсутствует и можно перейти к программе крутого восхождения.

Метод крутого восхождения. Анализ матричной таблицы показывает, что наибольшая оптическая плотность при проведении эксперимента получена в четвертом варианте. Однако это не означает, что найдены оптимальные параметры работы спектрофотометра.

Для уточнения оптимальных параметров необходимо поставить дополнительный эксперимент. Если поставить серию опытов, в которой в каждом последующем варианте значения факторов менять пропорционально произведению коэффициентов регрессии данного фактора на величину его единицы варьирования – $b_i \lambda_i$, то такое движение по поверхности отклика и будет кратчайшим путем к зоне оптимума [10].

Для $b_1 \lambda_1 = 0,11 \cdot 100 = 11$, $b_2 \lambda_2 = 0,09 \cdot 50 = 4,5$, $b_3 \lambda_3 = 0,05 \cdot 100 = 5$ при качестве «шага» кратном 10 от $b_i \lambda_i$, план опыта по крутому восхождению будет иметь вид:

№ варианта	1	2	3	4	5
x_1	0_{x_1}	$0 + 10b_1 \lambda_1$	$0 + 20b_1 \lambda_1$	$0 + 30b_1 \lambda_1$	$0 + 40b_1 \lambda_1$
x_2	0_{x_2}	$0 + 10b_2 \lambda_2$	$0 + 20b_2 \lambda_2$	$0 + 30b_2 \lambda_2$	$0 + 40b_2 \lambda_2$
x_3	0_{x_3}	$0 + 10b_3 \lambda_3$	$0 + 20b_3 \lambda_3$	$0 + 30b_3 \lambda_3$	$0 + 40b_3 \lambda_3$

Заменяя условные обозначения уровней факторов в кодированных переменных их реальными численными значениями (с учетом округления), получим план эксперимента в виде

№ варианта	1	2	3	4	5
x_1	70	70+100	70+200	70+300	70+400
x_2	2350	2350+50	2350+100	2350+150	2350+200
x_3	700	700+50	700+100	700+150	700+200

После проведения данной серии опытов получили следующие значения оптической плотности

№ варианта	1	2	3	4	5
Оптическая плотность D	0,33	0,49	0,69	0,89	0,72

Из этого опыта видно, что после четвертого варианта дальнейшее изменение значений факторов (движение по градиенту) не приводит к изменению оптической плотности. Таким образом, можно сказать, что оптимальное соотношение факторов будет $x_1 = 370$, $x_2 = 2500$ и $x_3 = 850$.

Выводы

Анализируя результаты проведенных опытов, приходим к выводу, что применение многофакторного планирования и метода крутого восхождения дало возможность увеличить значение оптической плотности по сравнению с исходным нулевым уровнем почти в три раза с 0,33 до 0,89. Если сравнить выводы, полученные в работе [1], с выводами данной работы, то по своему характеру они близки к полученным результатам, но по чувствительности значительно уступают.

Таким образом, наиболее оптимальными аналитическими параметрами атомно-абсорбционного спектрофотометра при определении марганца в водных растворах будут: температура сушки пробы 370 °С, температура ее атомизации 2500 °С и напряжение на фотоэлектронном множителе 850 В.

Список литературы

1. Барсуков, В. И. Пламенно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа и инструментальные способы повышения их чувствительности / В. И. Барсуков. – М. : Машиностроение-1, 2004. – 171 с.
2. Барсуков, В. И. Исследование спектроаналитических характеристик прибора для определения цинка, магния и меди методом атомно-абсорбционной спектроскопии / В. И. Барсуков, Б. Н. Иванов, Ю. П. Ляшенко // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2001. – Т. 7, № 4. – С. 641 – 650.
3. Барсуков, В. И. Применение метода атомно-абсорбционной спектроскопии для анализа различного состава воды / В. И. Барсуков, А. В. Краснова // Вестн. Тамб. гос. ун-та. – 2014. – Т. 20, № 1. – С. 110 – 116.
4. Барсуков, В. И. Определение кобальта в почвах методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией пробы / В. И. Барсуков, А. В. Бирюков // Вестн. Тамб. гос. ун-та. – 2013. – Т. 19, № 3. – С. 648 – 652.
5. Барсуков, В. И. Математическое планирование эксперимента при определении состава проб методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии / В. И. Барсуков, Е. М. Бучнева // Вестн. Тамб. гос. ун-та. – 2014. – Т. 20, № 4. – С. 793 – 800.
6. Налимов, В. В. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В. В. Налимов, Н. А. Чернова. – М. : Наука, 1965. – 340 с.
7. Налимов, В. В. Логические основания планирования эксперимента / В. В. Налимов, Т. И. Голиков. – 2-е изд., перераб. и доп.. – М. : Металлургия, 1981. – 152 с.
8. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – М. : Наука, 1971. – 284 с.
9. Пустыльник, Е. И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений / Е. И. Пустыльник. – М. : Наука, 1969. – 288 с.
10. Box, G. E. P. On the Experimental Attainment of Optimum Condition / G. E. P. Box, K. B. Wilson // Journal of the Royal Statistical Society. Series B. Statistical Methodology. – 1951. – Vol. 13, No. 1. – P. 1 – 45.

Experimental Design for Identification of Microelements in Aqueous Solutions by Atomic Absorption Spectroscopy

V. I. Barsukov¹, M. V. Grebennikov², O. S. Dmitriev¹,
A. A. Emelyanov², A. A. Barsukov¹

Department "Physics" (1); Testing Centre (2), TSTU; phys@nnn.tstu.ru

Keywords: analysis; experimental design; factors; matrix; optical density; parameter optimization; steep climb.

Abstract: The paper describes a method for a full factorial experiment of selecting optimal parameters of the flame atomic absorption spectrophotometer in order to increase the sensitivity of identification of microelements in aqueous solutions and reduce experimental time.

References

1. Barsukov V.I. *Plammeno-emissionnye i atomno-absorbtsionnye metody analiza i instrumental'nye sposoby povysheniya ikh chuvstvitel'nosti* [Flame emission and atomic absorption methods of analysis and instrumental methods of increasing their sensitivity], Moscow: Mashinostroenie-1, 2004, 171 p. (In Russ.)
2. Barsukov V.I., Ivanov B.N., Lyashenko Yu.P. [Research spectrum-performance device for the determination of zinc, magnesium and copper by atomic absorption spectroscopy], *Transactions of Tambov State Technical University*, 2001, vol. 7, no. 4, pp. 641-650. (In Russ., abstract in Eng.)
3. Barsukov V.I., Krasnova A.V. [Application of Atomic Absorption Spectroscopy to Analyze Different Water Composition], *Transactions of Tambov State Technical University*, 2014, vol. 20, no. 1, pp. 110-116. (In Russ., abstract in Eng.)
4. Barsukov V.I., Biryukov A.V. [Determining Cobalt in Soils by Atomic Absorption Method with Electrothermal Atomization], *Transactions of Tambov State Technical University*, 2013, vol. 19, no. 3, pp. 648-652. (In Russ., abstract in Eng.)
5. Barsukov V.I., Buchneva E.M. [Mathematical Planning of Experiments to Identify Composition of the Samples by Flame Atomic Absorption Spectroscopy], *Transactions of Tambov State Technical University*, 2014, vol. 20, no. 4, pp. 793-800. (In Russ., abstract in Eng.)
6. Nalimov V.V., Chernova N.A. *Satisticheskie metody planirovaniya ekstremal'nykh eksperimentov* [Statistical methods of planning of extreme experiments], Moscow: Nauka, 1965, 340 p. (In Russ.)
7. Nalimov V.V., Golikov T.I. *Logicheskie osnovaniya planirovaniya eksperimenta* [Logical foundations of experimental design], Moscow: Metallurgiya, 1981, 152 p. (In Russ.)
8. 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. (In Russ.)
9. Pustyl'nik E.I. *Satisticheskie metody analiza i obrabotki nablyudenii* [Statistical methods for the analysis and processing of observations], Moscow: Nauka, 1969, 288 p. (In Russ.)
10. Box G.E.P., Wilson K.B. On the experimental attainment of optimum condition, *Journal of the Royal Statistical Society. Series B. Statistical Methodology*, 1951, vol. 13, no. 1, pp. 1-45.

Planung des Experimentes bei der Bestimmung der Mikroelemente in den Wasserlösungen von der Methode der atomabsorbierenden Spektroskopie

Zusammenfassung: Es ist die Methode des vollen Faktorenexperimentes für die Auswahl der optimalen Parameter der Arbeit des atomabsorbierenden flammenden Spektrophotometers zwecks der Erhöhung der Sensibilität der Bestimmung der Mikroelemente in den Wasserlösungen und der Kürzung der Zeit der Durchführung der Forschungen angeführt.

Planification de l'expérience lors de la détermination des microéléments dans les solutions d'eau par la méthode d'absorption atomique de spectroscopie

Résumé: Est présentée la méthode de la pleine expérience factorielle pour le choix des paramètres optimaux pour le fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique enflammé afin d'améliorer la sensibilité de la détermination des microéléments dans les solutions d'eau et la réduction du temps de recherche.

Авторы: *Барсуков Владимир Иванович* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Физика», научный руководитель лаборатории «Атомная спектроскопия»; *Гребенников Михаил Владимирович* – заместитель директора Испытательного центра; *Дмитриев Олег Сергеевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика»; *Емельянов Анатолий Алексеевич* – директор Испытательного центра; *Барсуков Александр Андреевич* – студент, ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

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