

Т. А. ЧЕМЛЕВА, Л. Н. КОМИССАРОВА, В. М. ШАЦКИЙ

**НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОПТИМАЛЬНОГО ПЛАНИРОВАНИЯ
ЭКСПЕРИМЕНТОВ НА ДИАГРАММАХ СОСТАВ — СВОЙСТВО**

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 15 IV 1974)

Рассмотренное ранее D -оптимальное планирование экспериментов позволяет описывать поверхности свойств (поверхности отклика) полиномиальными моделями третьей степени (1). Однако на практике довольно часто приходится иметь дело с более сложными поверхностями отклика, для построения которых требуются модели четвертой и более высоких степеней. В литературе отсутствуют какие-либо примеры использования оптимальных планов для таких сложных случаев.

В настоящей работе рассматривается регрессионная модель четвертой степени:

$$\hat{\eta} = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \gamma_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j)^2 +$$

$$+ \sum_{1 \leq i < j < h \leq q} \beta_{ijh} x_i^2 x_j x_h + \sum_{1 \leq i < j < h \leq q} \beta_{ijh} x_i x_j^2 x_h + \sum_{1 \leq i < j < h \leq q} \beta_{ijhk} x_i x_j x_h^2 +$$

$$+ \sum_{1 \leq i < j < h < k \leq q} \beta_{ijhik} x_i x_j x_h x_k$$
(1)

где $\hat{\eta}$ — исследуемое свойство, x — концентрация компонентов, β , γ , δ — численные коэффициенты, q — число компонентов, образующих диаграмму. Расположение экспериментальных точек, при котором достигается минимальное значение обобщенной дисперсии оценок коэффициентов модели, носит название D -оптимального плана. Координаты экспериментальных точек D -оптимального плана для описания поверхностей отклика полиномиальными моделями четвертой степени представлены в работе (2). В план входят вершины концентрационного симплекса $x_i=1$, двухкомпонентные составы $x_i=0,5$, $x_j=0,5$ и $x_i=0,1727$, $x_j=0,2165$ и трехкомпонентные составы $x_i=x_j=0,2165$, $x_h=0,567$. Координаты точек приведены для нормированного соотношения $\sum_{1 \leq i \leq q} x_i = 1$ (табл. 1). Однако отсутствуют та-

кие важные характеристики D -оптимальных планов, как дисперсия предсказанного значения исследуемого свойства и дисперсии оценок коэффициентов. Кроме того, не выведены формулы расчета коэффициентов полиномиальной модели вида (1). Рассматриваемые здесь D -оптимальные планы являются насыщенными, так как количество экспериментальных точек $N=C_{q+n-1}^n$, которое в них содержится, совпадает с числом оцениваемых коэффициентов полинома степени n . Свойство насыщенности позволяет, используя метод подстановки, вывести несложные формулы для расчета коэффициентов. Для этого в уравнение (1) последовательно подставляем координаты точек плана (табл. 1). Ниже приводим формулы для расчета коэффициентов полинома четвертой степени:

$$\beta_i = \eta_i, \quad \beta_{ij} = 4\eta_{ij} - 2\eta_i - 2\eta_j,$$

$$\gamma_{ij} = \frac{7}{6} [3(-\eta_i + \eta_j) + \sqrt{21}(\eta_{iij} - \eta_{ijj})],$$

$$\sigma_{ij} = 7/6 [-3(\eta_i + \eta_j) - 8\eta_{ij} + 7(\eta_{iii} + \eta_{jjj})],$$

$$\beta_{iijk} = 26,66\eta_i - 6,167(\eta_j + \eta_k) - 16,96(\eta_{ij} + \eta_{ik}) + 0,517\eta_{jk} -$$

$$- 32,18(\eta_{iii} + \eta_{iik}) + 17,196(\eta_{ijj} + \eta_{ikk}) + 5,72(\eta_{jjk} +$$

$$+ \eta_{kjh}) + 84,11\eta_{ijk} - 23,25(\eta_{ijjk} + \eta_{ijkh}), \quad (2)$$

$i, j, k = 1, 2, 3, \dots, q; i \neq j \neq k.$

$$\beta_{ijkl} = 256\eta_{ijkl} - 10,964(\eta_i + \eta_j + \eta_k + \eta_l) + 2,857(\eta_{ij} + \eta_{ik} +$$

$$+ \eta_{il} + \eta_{jk} + \eta_{jl} + \eta_{kl}) + 18,526(\eta_{iij} + \eta_{ijj} + \eta_{iik} + \eta_{ikk} +$$

$$+ \eta_{iil} + \eta_{ill} + \eta_{jjk} + \eta_{jkk} + \eta_{jjl} + \eta_{jll} + \eta_{kkl} + \eta_{kll}) -$$

$$- 37,618(\eta_{iijk} + \eta_{iijl} + \eta_{iikl} + \eta_{ijjl} + \eta_{ijll} + \eta_{ijkh} + \eta_{ihkl} +$$

$$+ \eta_{jkl} + \eta_{khl} + \eta_{ijl} + \eta_{ikl} + \eta_{jkl}),$$

где η — значения исследуемого свойства в экспериментальных составах. Индексы при η для соответствующих точек плана мы сохранили такими же, как в симплексе-решетчатых планах ^(3, 4). Из метода регрессионного

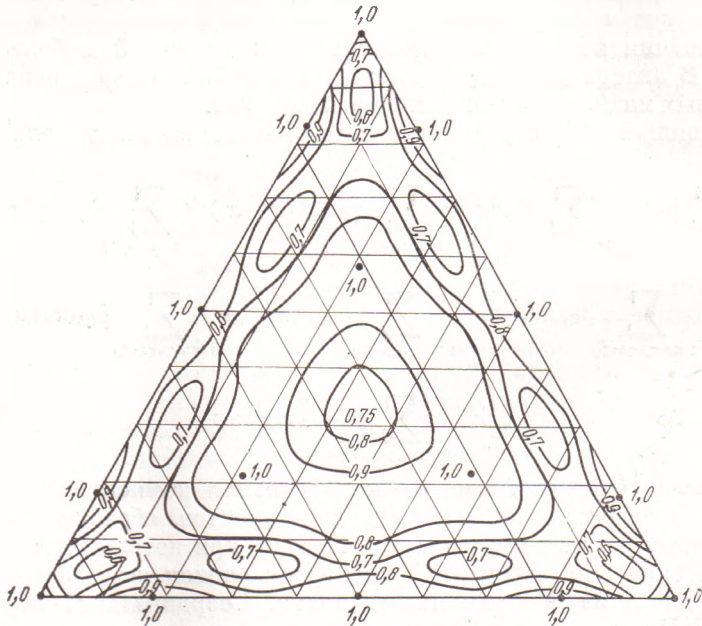


Рис. 1. Расположение экспериментальных точек и линии равных значений ξ для D -оптимального плана четвертого порядка

анализа ⁽⁵⁾ известно, что дисперсия предсказанного значения свойства:

$$\sigma^2\{\hat{\eta}\} = \sigma_{\eta}^2 N^{-1} f^T(x) M^{-1} f(x), \quad (3)$$

где N — число экспериментальных точек, M^{-1} — матрица дисперсий — ковариаций, $f(x)$ — вектор-столбец функций полинома. Если в процессе эксперимента измерения свойств для всех запланированных составов являются равноточными, то дисперсия воспроизводимости σ_{η}^2 есть величина постоянная и можно записать

$$\sigma^2\{\hat{\eta}\} = \sigma_{\eta}^2 \xi, \quad \xi = N^{-1} f^T(x) M^{-1} f(x). \quad (4)$$

Величина ξ является функцией только координат точек плана x и для трехкомпонентных диаграмм может быть представлена графически (рис. 1). Как видно из рис. 1, величина нигде не превышает единицы. Максимальное значение $\xi = 1$ достигается для опытных составов. Такая ситуация характерна для планов, обладающих свойствами G -оптимальности. Построение контуров доверительных интервалов исследуемых свойств рассматривалось нами ранее в работе ⁽¹⁾.

Описанный способ был применен при исследовании совместного действия концентраций трилона Б, Na_2SO_4 и HCl на величину оптической плотности водных растворов соединения ксилиолового оранжевого со скандием. Кроме того определялась величина рН смеси. Подобные задачи представляют интерес при комплексонометрических и фотометрических определениях элементов.

Эксперимент проводился по *D*-оптимальному плану четвертого порядка, в котором предусматривается постановка 15 опытов. Матрица планирования и результаты опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Матрица планирования и результаты измерений

№№ п.п.	x_1 [Трилон Б]	x_2 [HCl]	x_3 [Na_2SO_4]	Индекс при η	T	Величина рН	№№ п.п.	x_1 [Трилон Б]	x_2 [HCl]	x_3 [Na_2SO_4]	Индекс при η	T	Величина рН
1	1	0	0	1	100	4,1	9	0,1727	0	0,8273	1333	44,5	4,93
2	0	1	0	2	93	0,9	10	0,8273	0	0,1727	1113	54	4,17
3	0	0	1	3	45	5,1	11	0	0,1727	0,8273	2333	39,5	1,65
4	0,5	0,5	0	12	69,8	1,17	12	0	0,8273	0,1727	2223	87	0,95
5	0,5	0	0,5	13	44,3	4,55	13	0,2165	0,2165	0,567	1233	40,7	1,57
6	0	0,5	0,5	23	64,8	1,19	14	0,2165	0,567	0,2165	1223	69	1,11
7	0,1727	0,8273	0	1222	88,3	0,93	15	0,567	0,2165	0,2165	1123	42,6	1,54
8	0,8273	0,1727	0	1112	51,2	1,62							

Таблица 2

Сравнения экспериментальных и расчетных данных

№№ п.п.	x_1 [Трилон Б]	x_2 [HCl]	x_3 [Na_2SO_4]	T		t	рН		t
				экспер.	расч.		экспер.	расч.	
1	0,173	0,413	0,413	55,0	54,1	0,75	1,2	1,22	0,42
2	0,413	0,173	0,413	40,0	39,3	0,58	1,65	1,78	1,1
3	0,413	0,413	0,173	57,8	58,9	0,92	1,33	1,23	0,83
4	0,333	0,333	0,333	49,2	50,4	1,02	1,37	1,30	0,58

Примечание. $t_{0,05/4,22} = 25$. Ошибки воспроизводимости измерений. $S_T = 1,0$; $[S_{\text{pH}}] = 0,1$.

В каждом опыте общий объем смеси растворов составлял 100 мл. Для его приготовления использовали следующие растворы: 1 мл раствора ScCl_3 (1,44 мг/мл Sc_2O_3); 2 мл 0,1% ксилиолового оранжевого; различные количества растворов 0,01 *M* Na_2SO_4 и 1,0 *N* HCl ; 0,002 *M* трилона Б; 1 мл 0,001 *N* NaOH и необходимое количество дистиллированной воды. Измерение светопропускания производили относительно 0,002% ксилиолового оранжевого через 12 час. на фотокалориметре ФЭК-56 ($l = 10$ мм, фильтр № 6, 540 мкм). Значения рН измерялись на потенциометре ЛПУ-01 с применением стеклянного и насыщенного хлорсеребряного электродов.

По формулам (2) были рассчитаны коэффициенты полиномиальных моделей, которые имеют вид

$$\begin{aligned} \hat{T} &= 100x_1 + 93x_2 + 45x_3 - 106,8x_1x_2 - 112,8x_1x_3 - 16,8x_2x_3 - \\ &- 222,31x_1x_2(x_1 - x_2) - 141,7x_1x_3(x_1 - x_3) + 85,95x_2x_3(x_2 - x_3) - \\ &- 186,9x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 116,55x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - 54,72x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + \\ &+ 568,5x_1^2x_2x_3 - 325,4x_1x_2^2x_3 - 455,85x_1x_2x_3^2, \\ \hat{\lg \text{pH}} &= 0,613x_1 - 0,046x_2 + 0,708x_3 - 0,861x_1x_2 - 0,009x_1x_3 - \\ &- 1,022x_2x_3 - 1,013x_1x_2(x_1 - x_2) - 0,0569x_1x_3(x_1 - x_3) + \\ &+ 1,355x_2x_3(x_2 - x_3) - 1,162x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 0,041x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - \\ &- 1,427x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 3,189x_1^2x_2x_3 + 0,03x_1x_2^2x_3 - 4,87x_1x_2x_3^2. \end{aligned}$$

Модель для поверхности отклика водородного показателя представляет собой зависимость не рН, а \lg рН от состава. Такое преобразование связано с тем, что поверхность отклика рН для данной системы носит экспоненциальный характер, а полиномиальные модели для этих случаев оказываются неподходящими.

Проверка адекватности полученных моделей (6) и (7) проводилась по четырем контрольным точкам (табл. 1) с помощью t -критерия. В табл. 2 приведены результаты сравнения экспериментальных и расчетных значений исследуемых свойств в этих точках. Оба уравнения оказались адекватными при уровне значимости 0,05.

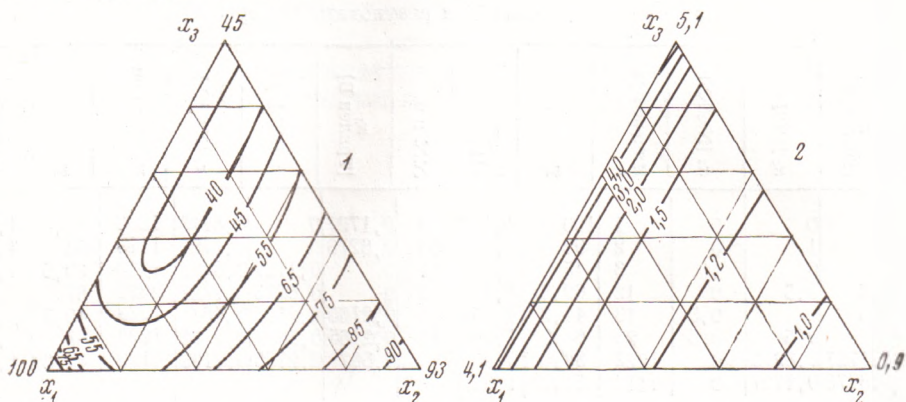


Рис. 2. Линии равных значений коэффициента светопропускания T (1) и рН (2) для водной системы: Трилон Б — HCl — Na_2SO_4 (x_1 — x_2 — x_3)

Графическая интерпретация полученных моделей (6) и (7) представлена на рис. 2 в виде проекций линий равного уровня на концентрационный треугольник. Четко выделяется область с максимальной интенсивностью окраски раствора, для которой характерна наибольшая устойчивость исходного комплекса скандия с ксилиоловым оранжевым. При избытке Na_2SO_4 интенсивность окраски комплекса уменьшается, видимо, в связи с образованием устойчивых сульфатных ионов Sc . Подкисление раствора и добавка трилона Б также разрушают окрашенный комплекс.

Таким образом, исследованные нами типичные зависимости свойств водных растворов для весьма распространенных случаев трехкомпонентных систем описываются сложными полиномами. Оптимальное планирование позволяет получать модели, описывающие эти свойства с высокой точностью, при постановке минимального числа опытов. При этом выведенные формулы для расчета коэффициентов существенно облегчают построение модели.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Н. Комиссарова, Т. А. Чемлева и др., ДАН, т. 191, № 3, 611 (1970). ² R. H. Farrall, J. Kiefer, A. Walbren, Proc. of the Fifth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, v. 1, 1967, p. 113. ³ G. W. Gorman, G. E. Hinman, Technometrics, v. 4, № 4, 463 (1962). ⁴ Т. А. Чемлева, Н. Г. Микешина, Новые идеи в планировании эксперимента, «Наука», 1969, стр. 191. ⁵ В. В. Налимов, Н. А. Чернова Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, «Наука», 1965. ⁶ Т. И. Голикова, Н. Г. Микешина, Новые идеи в планировании эксперимента, «Наука», 1969, стр. 21.