

УДК 541.12.013.5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Л. С. НИКОЛАЕВА, Т. А. ЧЕМЛЕВА

**ОПИСАНИЕ ДИАГРАММ СОСТАВ — СВОЙСТВО,  
ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХСЯ АСИМПТОТИЧЕСКИМ СТРЕМЛЕНИЕМ  
СВОЙСТВА К ПРЕДЕЛЬНЫМ ЗНАЧЕНИЯМ***(Представлено академиком С. П. Вольфовичем 13 III 1975)*

При изучении диаграмм состав — свойство широко используются методы математического планирования эксперимента, моделирующие зависимость свойства от состава в виде полиномиальной множественной регрессии <sup>(1)</sup>. Однако поверхности отклика свойств систем, встречающихся на практике, отличаются большим многообразием — от плоских до сложных кусочно-гладких поверхностей многофазных систем. Применение полиномиальных моделей целесообразно для аппроксимации простых поверхностей свойства или локальных участков сложных диаграмм при узких диапазонах изменения концентраций компонентов. Поэтому актуальной является задача выбора и построения математических моделей, учитывающих специфику исследуемых поверхностей свойств.

В настоящей работе рассматривается возможность описания диаграмм, характеризующихся асимптотическим стремлением монотонно изменяющегося свойства к его экстремальным значениям на границах симплекса, моделью гиперболического тангенса от линейной формы контролируемых переменных:

$$E[y/x] = \eta(x, \Theta) = \Theta_0 + \Theta_1 \operatorname{th} \left( \sum_{i=1}^n \Theta_{i+1} x_i + \Theta_{n+2} \right), \quad (1)$$

где  $\Theta_i$  — неизвестные параметры,  $x_i$  — контролируемые факторы,  $n$  — размерность факторного пространства.

Ранее <sup>(2)</sup> эта модель была нами предложена для описания широкого класса экстракционных систем, параметр оптимизации которых характеризуется монотонным стремлением к предельным значениям. Целесообразно использовать модель (1) и для описания диаграмм состав — свойство, если на основании априорной информации можно предполагать асимптотическое приближение изучаемого свойства к экстремуму на границах или вершинах симплекса.

В качестве примера рассмотрим задачу по исследованию зависимости рН от состава в системе  $\text{НСI} - \text{KOH} - \text{КСI}$  ( $x_1 - x_2 - x_3$ ), имеющей асимптотический характер в областях максимальных и минимальных значений рН. Ранее при изучении этой системы была использована полиномиальная модель Шеффе третьей степени, построения на основании экспериментальных данных, полученных в точках Д-оптимального насыщенного плана третьего порядка <sup>(3)</sup>. Наименее достоверные предсказания свойства по полиномиальной модели получились в областях асимптотического изменения поверхности свойства. Повышение степени модели до четвертой не привело к улучшению аппроксимации. В табл. 1 приведены экспериментальные данные в точках Д-оптимальных планов 3-го и 4-го порядков. Рассчитае-

ный на основе данных этой таблицы полином Шеффе 3-й степени имеет вид:

$$\hat{\eta}_1 = \hat{p}H = 2,32x_1 + 12,05x_2 + 7,14x_3 - 0,07x_1x_2 - 12,30x_1x_3 + \\ + 12,24x_2x_3 - 27,20x_1x_2(x_1 - x_2) + 10,06x_1x_3(x_1 - x_3) - \\ - 9,92x_2x_3(x_2 - x_3) - 0,15x_1x_2x_3. \quad (2)$$

Модель не адекватна ( $\chi_{0,05;12}^{2(\text{расч})} = 696,7$ ;  $\chi_{0,05;12}^{2(\text{табл})} = 21,03$ ). Столь большая остаточная сумма квадратов объясняется двумя обстоятельствами: вместо монотонного асимптотического изменения поверхность отклика, предсказываемая по полиному (2), проходит через максимум в области высоких значений и через минимум в области малых значений свойства; участок с интенсивным изменением рН модель (2) предсказывает более пологим.

Рекомендуемая нелинейная модель (1) описывает те же экспериментальные данные адекватно:

$$\hat{\eta}_2 = \hat{p}H = 7,18 + 4,89 \operatorname{th} (-7,36x_1 + 7,36x_2 - 0,015) \quad (3)$$

$$(\chi_{0,05;17}^{2(\text{расч})} = 27,14; \quad \chi_{0,05;17}^{2(\text{табл})} = 27,59)$$

Дисперсии оценок параметров нелинейной модели (3) были рассчитаны как дисперсии этих же параметров линеаризованной модели

$$E[y/x] = \eta_3(x, \Theta) = \sum_{i=0}^4 \frac{\partial \eta_2(x, \hat{\Theta})}{\partial \Theta_i} \bigg|_{\Theta_i = \hat{\Theta}_i} (\Theta_i - \hat{\Theta}_i). \quad (4)$$

Частные производные берутся при значениях  $\Theta_i = \hat{\Theta}_i$ .

$$\sigma^2(\hat{\Theta}_0) = 0,60 \cdot 10^{-3}; \quad \sigma^2(\hat{\Theta}_1) = 0,74 \cdot 10^{-3}; \quad \sigma^2(\hat{\Theta}_2) = 0,11;$$

$$\sigma^2(\hat{\Theta}_3) = 0,11; \quad \sigma^2(\hat{\Theta}_4) = 0,34 \cdot 10^{-3}.$$

В табл. 1 представлены оценки поверхности отклика в точках плана, предсказанные по моделям (2) и (3) ( $\eta_1$ ,  $\hat{\eta}_2$ ) и ошибки этих оценок ( $\sigma_{\eta_1}$ ;

Таблица 1

| N №<br>п.п. | $x_1$ | $x_2$ | $y_{\text{эксп}}$ | $\hat{\eta}_1$ | $\hat{\eta}_2$ | $10 \cdot \sigma_{\hat{\eta}_1}$ | $10 \cdot \sigma_{\hat{\eta}_2}$ |
|-------------|-------|-------|-------------------|----------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1           | 1     | 0     | 2,1               | 2,32           | 2,29           | 0,933                            | 0,134                            |
| 2           | 0     | 1     | 12,23             | 12,05          | 12,07          | 0,933                            | 0,135                            |
| 3           | 0     | 0     | 7,10              | 7,14           | 7,10           | 0,933                            | 0,727                            |
| 4           | 0,276 | 0,724 | 12,02             | 11,79          | 12,06          | 0,655                            | 0,125                            |
| 5           | 0,276 | 0     | 2,63              | 2,45           | 2,45           | 0,655                            | 0,134                            |
| 6           | 0     | 0,276 | 11,74             | 11,83          | 11,90          | 0,655                            | 0,138                            |
| 7           | 0,724 | 0,276 | 2,32              | 2,56           | 2,30           | 0,655                            | 0,124                            |
| 8           | 0,724 | 0     | 2,29              | 2,09           | 2,29           | 0,655                            | 0,133                            |
| 9           | 0     | 0,724 | 12,18             | 12,25          | 12,07          | 0,655                            | 0,135                            |
| 10          | 0,333 | 0,333 | 7,10              | 7,14           | 7,10           | 0,630                            | 0,285                            |
| 11          | 0,216 | 0,216 | 7,10              | 7,14           | 7,10           | 0,579                            | 0,255                            |
| 12          | 0,216 | 0,568 | 11,88             | 10,55          | 12,01          | 0,579                            | 0,114                            |
| 13          | 0,568 | 0,216 | 2,54              | 3,77           | 2,34           | 0,579                            | 0,114                            |
| 14          | 0,176 | 0,824 | 12,12             | 12,89          | 12,07          | 0,623                            | 0,134                            |
| 15          | 0,176 | 0     | 2,85              | 3,56           | 2,95           | 0,623                            | 0,469                            |
| 16          | 0     | 0,176 | 11,47             | 10,71          | 11,37          | 0,623                            | 0,508                            |
| 17          | 0,924 | 0,176 | 2,32              | 1,46           | 2,29           | 0,623                            | 0,133                            |
| 18          | 0,824 | 0     | 2,15              | 2,32           | 2,29           | 0,623                            | 0,133                            |
| 19          | 0     | 0,824 | 12,15             | 12,03          | 12,07          | 0,623                            | 0,135                            |
| 20          | 0,5   | 0,5   | 7,10              | 7,17           | 7,10           | 0,601                            | 0,676                            |
| 21          | 0,5   | 0     | 2,26              | 1,65           | 2,30           | 0,601                            | 0,129                            |
| 22          | 0     | 0,5   | 11,89             | 12,65          | 12,06          | 0,601                            | 0,130                            |

Примечание.  $\sigma^2 y = 0,01$ .

$\sigma_{\hat{\pi}_2}$ ). Из анализа данных очевидна более высокая достоверность предсказания значений изучаемого свойства от состава нелинейной моделью (3)

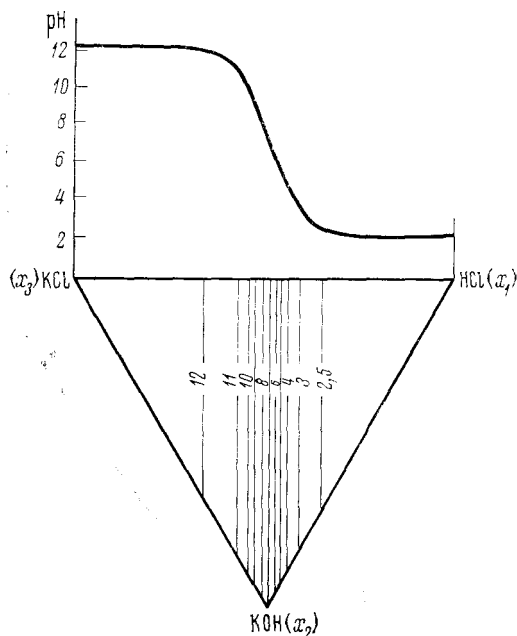


Рис. 1. Графическая интерпретация зависимости изменения pH от состава

тимального планирования, найти на симплексе наиболее информативные точки, уточняющие уже полученные начальные оценки параметров модели. Для рассматриваемого примера такими точками оказались точки №№ 15, 16.

Рассчитанная по 8-ми экспериментальным точкам (№№ 1, 2, 3, 11, 12, 13, 15, 16) модель имеет вид:

$$\hat{\pi}_2 = \hat{pH} = 7,18 + 4,90 \operatorname{th} (-7,65x_1 + 7,65x_2 - 0,018). \quad (5)$$

Дисперсии оценки параметров модели (5) равны

$$\sigma^2(\Theta_0) = 0,2 \cdot 10^{-2}; \quad \sigma^2(\hat{\Theta}_1) = 0,29 \cdot 10^{-2}; \quad \sigma^2(\hat{\Theta}_2) = 0,19; \\ \sigma^2(\Theta_3) = 0,19; \quad \sigma^2(\hat{\Theta}_4) = 0,5 \cdot 10^{-3}.$$

На рис. 1 представлены линии равных значений величины pH, построенные по модели (3).

Таким образом, при исследовании диаграмм состав — свойство, характеризующихся асимптотическим стремлением поверхности свойств к экстремальным значениям на границах симплекса, рекомендуемая нелинейная модель (1) имеет преимущества по сравнению с полиномиальной регрессией. Показана высокая достоверность описания экспериментальных значений изучаемого свойства от состава в любой точке исследуемого концентрационного треугольника, включая его границы.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
18 II 1975

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. А. Чемлева, Ю. П. Адлер, В сб.: Применение математических методов для исследования многокомпонентных систем, М., Металлургия, 1974, стр. 11. <sup>2</sup> Л. С. Николаева, Ю. В. Грановский и др., ДАН, т. 217, № 2 (1974). <sup>3</sup> Л. Н. Комиссарова, Т. А. Чемлева и др., ДАН, т. 191, № 3, 611 (1970). <sup>4</sup> В. В. Федоров, Теория оптимального эксперимента, М., «Наука», 1971.