

Математическое моделирование поиска оптимального плана эксперимента при количественном спектральном анализе с нелинейной градуировочной характеристикой

Э.Н. СЕВЕРИН, Ю.М. БУРАВЛЕВ

Донецкий национальный университет

Рассмотрены особенности плана эксперимента при количественном спектральном анализе с нелинейной градуировочной характеристикой. Показано, что в данном случае оптимальным может быть только равномерно распределенный план с достаточным числом точек.

Розглянуті особливості плану експерименту при кількісному спектральному аналізі з нелінійною градуівальною характеристикою. Показано, що в даному випадку оптимальним може бути лише рівномірно розподілений план з достатнім числом точок.

The experiment design features of spectral analysis with nonlinear graduation characteristic are considered. It is shown that in this case the only uniform distributed design with sufficient number of points may be used.

Общая характеристика проблемы и анализ последних исследований и публикаций. Все методы количественного спектрального анализа основаны на установлении и применении градуировочной характеристики, определяющей связь между аргументом (C , $\lg C$) и соответствующим аналитическим сигналом (I , N , ΔS). Обозначив их в обобщенном виде x и y соответственно [1], градуировочную характеристику для i -го элемента можно в общем записать как

$$y_i = f_i(x_i). \quad (1)$$

Наиболее простой вид эта функция имеет, например, при анализе веществ с четко выраженным наличием матричного элемента (простые углеродистые стали), где эта функция линейна:

$$y_i = a_i + b_i x_i. \quad (2)$$

При анализе веществ сложной композиции, в которых нельзя выделить матричного элемента и обычно проявляются межэлементные влияния, градуировочная характеристика приобретает общий вид

$$y_i = F_i(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n), \quad (3)$$

и тогда в аналитическую процедуру обычно включают математический аппарат множественной регрессии [2].

Качество разработанной или впервые внедряемой методики определяют по ее метрологическим характеристикам. Общепринятым способом предварительной оценки метрологических характеристик разрабатываемой или внедряемой методики количественного спектрального анализа с заведомо линейной функцией (2) является определение ее ожидаемой среднеквадратической погрешности результатов анализа. Для ее определения вначале определяют (например, аналитическими методами регрессионного анализа) градуировочную характеристику, используя концентрации анализируемого элемента в данном комплексе стандартных образцов и соответствующие этим концентрациям аналитические сигналы. Затем с применением этой характеристики и тех же аналитических сигналов «определяют» концентрации элемента в стандартных образцах, полагая эти концентрации неизвестными, после чего сопоставляют определенные таким образом концентрации с аттестованными.

Здесь важно отметить, что любая построенная таким образом градуировочная характеристика вслед-

ствие неизбежных погрешностей эксперимента всегда является лишь более или менее удачным приближением к никогда не достижимой «истинной», вследствие чего и определенные таким образом метрологические характеристики всегда являются всего лишь «оценками».

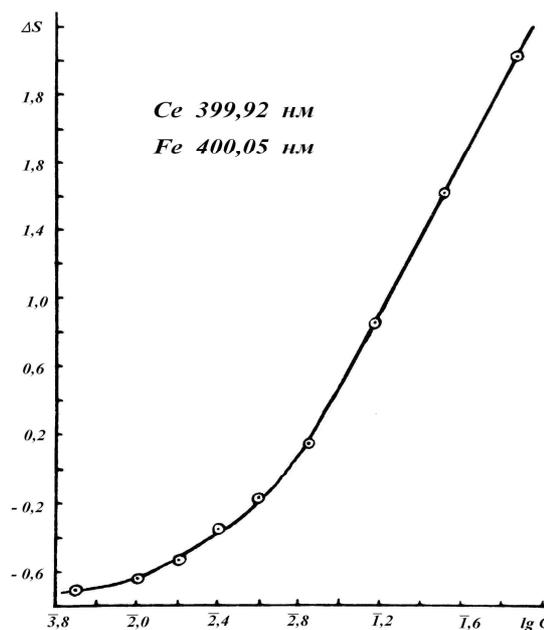


Рис. 1. Градуировочная характеристика для спектрального определения массовой доли цезия в сталях.

В некоторых случаях определения примесей в матричных веществах функцию (1) нельзя представить как линейную (2), так как при детальном изучении ее поведения на достаточно протяженном диапазоне изменения аргумента она выступает как отчетливо нелинейная (выпуклая или вогнутая) [3]. Это прежде всего относится к случаям анализа на больших диапазонах изменения аргумента, когда любая функция, повинаясь закономерностям кривой роста, по мере расширения диапазона все более проявляет свой нелинейный вид, мало заметный на относительно малом диапазоне а также к случаям

спектрографического анализа в области недодержек. Типичным примером может служить спектрографическое определение церия в низколегированных сталях [4], где в нижней части градуировочная характеристика, установленная в диапазоне концентраций 0,01 – 0,80 %, имеет отчетливо выпуклый вид (рис. 1).

Из предыдущего становится совершенно очевидным следствие, что применению формулы (2) должна предшествовать предварительная проверка гипотезы линейности данной функции. Такая проверка должна выполняться с обязательным применением комплекта стандартных образцов, причем тут сразу же возникает вопрос об оптимальном планировании этого комплекта, т.е. об оптимальном его составе. Далее, если гипотеза линейности окажется несостоятельной, то возникает вопрос о нахождении оптимального вида аппроксимации исследуемой функции, пригодного для аналитического применения. Отсюда становится ясным, что и здесь представляется целесообразным применение компьютерной техники как для проверки линейности, так и для поиска оптимальной аппроксимации, например, степенными полиномами.

Постановка задачи. Обоснованность вышеприведенной процедуры при использовании заведомо линейных градуировочных характеристик безоговорочно не вызывает никаких сомнений. В данной работе предпринята попытка распространить такую же обоснованность на случай нелинейных градуировочных характеристик, поиск оптимальной аппроксимации которых обычно выполняется с применением той же компьютерной техники.

Данная проблема, как состоящая в нахождении соответствующего оптимального плана эксперимента, уже изучалась другими авторами ранее. Считалось, что в случае заведомо линейной функции весь имеющийся в распоряжении фонд точек (аргументов) следует разместить по краям диапазона в равных частях. В случае же нелинейной характеристики достаточно часть общего фонда точек, например, одну, разместить посередине данного диапазона.

Естественно, что при таком планировании вдоль диапазона образуется несколько пустых и протяженных участков. Однако, согласно этой концепции, для получения удовлетворительной аппроксимации при искривлении характеристики типа выпуклости достаточно использовать полином второй степени.

Данная концепция приведена априори и до сих пор остается без каких-либо экспериментальных или иных подтверждений ее состоятельности. Одной из причин этого может быть невозможность оперирования «истинной» градуировочной характеристикой вследствие вышеуказанной невозможности ее получения. Задача данной работы состоит в восполнении этого пробела.

Изложение основного материала исследования. Пусть нам известна истинная градуировочная характеристика $f(x)$ и ее полиномиальная аппроксимация $\varphi(x)$. Оценку качества найденной аппроксимации определим по оценке среднего квадратического отклонения (СКО) между этими функциями вдоль оси y на всем диапазоне изменения аргумента x . Для этого на данном диапазоне распределим равномерно фонд точек числом n и для каждой i -й точки определим разность $f(x_i) - \varphi(x_i)$. Тогда оценка СКО

$$\sigma_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (f(x_i) - \varphi(x_i))^2}{n-1}} \quad (4)$$

будет тем ближе к истинной, чем больше будет выбранное нами число n .

Однако в реальных случаях анализа фонд точек определяется исключительно аргументами задействованных стандартных образцов, число которых ограничено, что снижает достоверность оценки СКО.

К сожалению, даже этого нельзя сказать применительно к случаю планирования эксперимента согласно предлагаемой в концепции, где весь фонд точек делится в лучшем случае на три кучно расположенные группы.

Совершенно ясно, что при таком планировании нелогично было бы ожидать, чтобы точки множества, кучно сосредоточенного согласно рассматриваемой концепции, например, на нижнем конце диапазона, существенно различались бы значениями указанных разностей: вследствие монотонного характера градуировочной характеристики все эти точки дадут почти одинаковые значения аналитического сигнала, так что по сути все точки этого множества будут характеризоваться одной и той же разностью. То же самое можно сказать и об остальных двух множествах: посередине диапазона и на его верхнем конце. Если число точек во всех трех множествах одинаково, то соответствующее среднее квадратическое отклонение определится как σ_3 , т.е. лишь по трем изолированным точкам всего диапазона. Поведение же аппроксимирующей градуировочной характеристики $\varphi(x)$ относительно истинной $f(x)$ на протяженных пустых участках диапазона остается совершенно неопределенным. Это обстоятельство лишает предлагаемую концепцию достаточной обоснованности.

В связи с этим нами проведена проверка эффективности упомянутой концепции методом математического моделирования. Такой подход к данной проблеме позволит не только получить объективное заключение о поведении аппроксимирующей характеристики на всем диапазоне изменения аргументов, но к тому же и является единственным способом избежать возмущающего действия случайных неучитываемых факторов, так что в этом случае градуировочная характеристика выступает как подлинно «истинная».

В качестве математической модели такой «истинной» градуировочной характеристики принята функция

$$y = \exp(x) \quad (5)$$

на интервале $[-1, 2]$, общее сходство которой с реальными нелинейными градуировочными характеристиками типа изображенной на рис. 1 несомненна.

Имеющийся в распоряжении фонд принят 12 точкам. Проведено 3 различающихся планом эксперимента серии испытаний. В первой серии точки локализованы в виде трех кучно сосредоточенных групп: две группы по границам диапазона и одна – посередине. Во второй – в виде четырех сосредоточенных групп. В третьей серии принят равномерно распределенный план [5], согласно которому весь диапазон делится точками на равные участки общим числом $n - 1$, в данном случае - 11.

Степень k аппроксимирующего полинома изменялась от 1 до 5:

1. $\varphi_1(x) = a + bx$,
2. $\varphi_2(x) = a + bx + cx^2$,
3. $\varphi_3(x) = a + bx + cx^2 + dx^3$,
4. $\varphi_4(x) = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4$,

$$5. \varphi_5(x) = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 + fx^5.$$

Локализация точек внутри групп произведена так, как показано на рис. 2, где 0 - истинная градуировочная характеристика, а 1, 2, 3 - ее аппроксимации полиномами соответствующей серии. Для большей ясности рисунка полиномиальные аппроксимации степени 4 и 5 на рисунке не приведены.

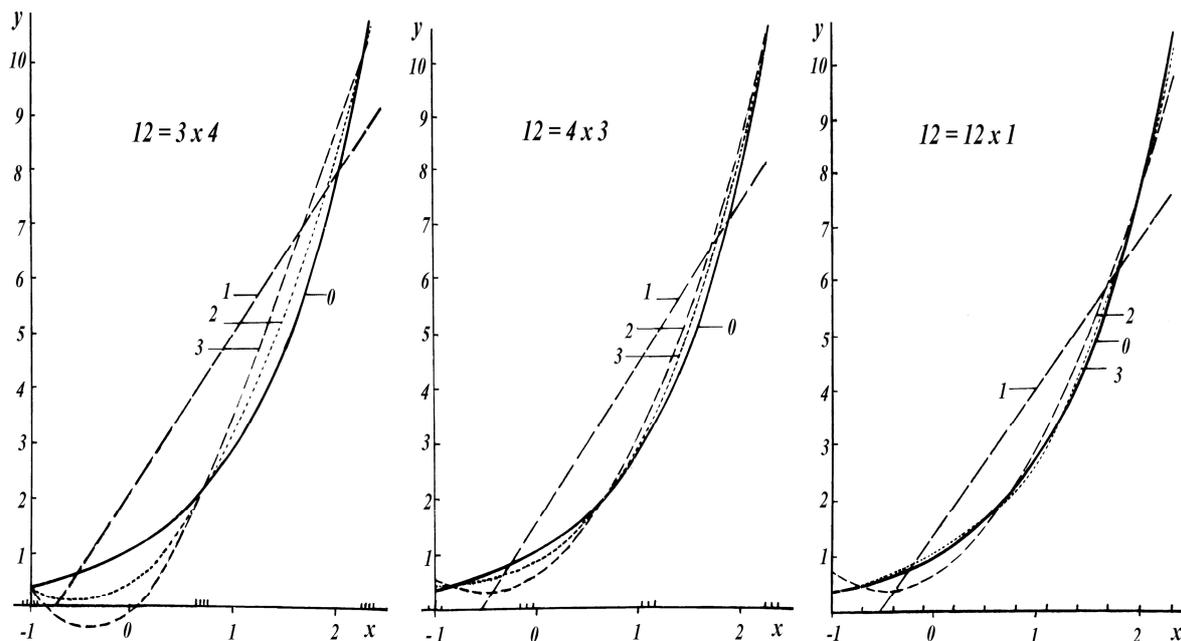


Рис. 2. Аппроксимация градуировочной характеристики (0) при планах 3×4 , 4×3 и 12×1 полиномами первой (1), второй (2) и третьей (3) степени.

В каждой серии найдены оценки СКО как по реально принятым планам эксперимента ($\sigma_3, \sigma_4, \sigma_{12}$), так и оценки «истинного значения СКО σ_0 », вычисленного по точкам, полученным на диапазоне в результате деления его на равные участки с шагом 0,1, т.е. по равномерно распределенному плану с общим числом точек, равным 31. Критерием удовлетворительности данной аппроксимации принято значение СКО $\sigma_0 = 0,1$.

Найденные таким образом оценки СКО приведены в таблице.

Таблица. Оценка СКО аппроксимации

k	Серия 1 (3x4)		Серия 2 (4x3)		Серия 3 (12x1)	
	σ_3	σ_0	σ_4	σ_0	σ_{12}	σ_0
1	1,638	1,600	1,531	1,389	1,233	1,329
2	0,199	0,475	0,390	0,412	0,344	0,338
3	0,175	0,974	0,275	0,154	0,072	0,070
4	0,091	1,154	0,215	0,736	0,014	0,014
5	0,082	0,805	0,189	0,644	0,012	0,009

Из анализа приведенных в таблице данных следует, что только в третьей серии «истинное» значение СКО σ_0 с ростом числа k уменьшается до принятого критического значения уже при $k = 3$. Таким образом, результаты дан-

ного математического моделирования, единственно позволяющего оперировать «истинной» нелинейной градуировочной характеристикой, убедительно показывают преимущества равномерно распределенного плана при поиске оптимальной ее аппроксимации степенными полиномами по сравнению с предлагаемыми в вышеназванной концепции «рациональными системами стандартных образцов» в виде кучно расположенных групп точек и допущением протяженных пустых участков.

Видно также, что вопреки рассматриваемой концепции, для достижения удовлетворительной аппроксимации применение аппроксимирующей функции лишь второй степени недостаточно.

Из него следует также, что во избежание допущения грубых промахов при оценке ожидаемой погрешности анализа исследуемой методики с нелинейной градуировочной характеристикой в процедуру выполнения оценки должен быть включен выбор комплекта с достаточным числом стандартных образцов.

Касааясь в заключение перспективы распространения подобных исследований на общий случай многомерных функций типа (3), следует сразу сказать, что требование равномерности распределения плана эксперимента здесь должно сохраняться в полной мере для всех контролируемых компонентов x_i . Однако к общему плану эксперимента, в данном случае - составу ком-

плекта стандартных образцов, который можно в общем изобразить матрицей

$$\begin{pmatrix} x_{11} & x_{21} & \dots & x_{m1} \\ x_{12} & x_{22} & \dots & x_{m2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{1n} & x_{2n} & \dots & x_{mn} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где m – число контролируемых компонентов, n – число стандартных образцов, - должно быть добавлено требование отсутствия линейной связи между элементами любой пары столбцов матрицы (7). Поэтому продолжение данной работы следует видеть в нахождении таких планов эксперимента.

Выводы

1. Определение условий оптимального планирования эксперимента при количественном спектральном анализе с применением нелинейной градуировочной характеристики было выполнено методом машинного эксперимента.

2. При этом показано, что неизменным условием такого планирования является равномерность

распределения достаточного количества экспериментальных точек плана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.М. Буравлев. Атомно-эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов.- Донецк: ДонГУ, 2000. - 375 с.
2. П.М Касьянов. Учет матричного эффекта при рентгенофлуоресцентном анализе вещества сложного состава / Заводская лаборатория. Диагностика материалов - 2004. - № 6. - С. 15 – 19.
3. Калмановская В.И. Построение градуировочных характеристик для количественного химического анализа // Всерос. конф. «Химич. анализ веществ и материалов», Москва, 16 – 21 апр., 2000: Тез.докл.- М., 2000. – С. 273.
4. Э.Н. Северин, В.А. Водопоев, В.И. Устинова и др. Спектрографическое определение церия в низколегированных сталях в диапазоне 0,01 – 0,80 %. // Зав. лаб. - 1991. - № 4. - С. 37.
5. E.N. Severin, L.V. Kopyl. / On the Experiment Design in Spectral Analysis using regression equations. // XI Conf. on Analyt. Atomic Spectroscopy with International Participation. Abstracts. – Moscow: Nauka. – 1990.- P. 203.

пост. 01.02.07.

Моделювання динамічної стабілізації нестійкого надпровідного підвісу

Г.В. СЛАВКО

Кременчуцький державний політехнічний університет

Вивчаються математичні моделі систем надпровідної магнітної левітації та їх динамічна стабілізація. Вперше досліджуються не стійкі надпровідні підвіси, та умови їх стабілізації за рахунок швидкого обертання ротора. Отримано траєкторії втрати стійкості, визначено найменші швидкості обертання ротора, які стабілізують систему, досліджено вплив початкових умов на характер коливань вільного ротора. Доведена можливість збільшення ваги вільного ротора та жорсткості підвісу зі збереженням стійкості.

Изучаются математические модели систем сверхпроводящей магнитной левитации и их динамическая стабилизация. Впервые исследуются неустойчивые подвесы и условия их стабилизации за счет быстрого вращения ротора. Получены траектории потери устойчивости, определены наименьшие скорости вращения ротора, обеспечивающие стабилизацию системы, исследовано влияние начальных условий на характер колебаний свободного ротора. Показано, что возможно увеличить вес свободного ротора и жесткость подвеса при сохранении устойчивости.

Mathematical models of superconductive magnetic levitation's systems and its stabilization are being studied. Unstable suspension and conditions of its stabilization due to a rapid rotation of a rotor are first being investigated. The trajectories of stability's loss are being got, the least speeds of a rotor's rotation, which provide the system's stabilization, are being defined, the initial condition's influence on a free rotor's vibration are being investigated. It is possible to increase a free stable rotor's mass and its rigidity.

Цілий ряд робіт присвячено теорії систем надпровідної (НП) магнітної левітації з використанням ефекту магнітної потенційної ями (МПЯ). У [1] доведена стійкість рівноваги вільного фізичного маятника в МПЯ двох кільцевих струмів, у [2] одержані рівняння динаміки фізичного маятника з вертикальною віссю обертання у глибокій МПЯ і знайдено загальний розв'язок для швидкого обертання маятника навколо вісі поля. Дослідженню динаміки вільного тіла для різних конструкцій надпровідного підвісу присвячено ще ці-

лий ряд робіт [3,4,5]. У вказаних роботах викладено результати досліджень динаміки обертання вільного тіла, поблизу положення статичної стійкої рівноваги в системах НП-левітації. Дослідження динаміки НП-систем МПЯ, в яких вільне важке магнітне тіло знаходиться за межами області стійкості до цього часу не проводилися. Як відомо, достатньо швидке обертання може стабілізувати нестійку магнітну опору, що підтверджується прикладом левітрона [6], який використовує звичайні магніти. Викликає інтерес вивчення нестійких

