2. J.A.T. Jones, B. Bowman, P.A. Lefrank, Electric Furnace Steelmaking, in The Making, Shaping and Treating of Steel, R.J. Fruehan, Editor. 1998, The AISE Steel Foundation: Pittsburgh. p. 525-660.
3. www.danieli.com
4. www.worldsteel.org
5. Rfpfywtd, T.B.: Industrial Furnace Design Handbook. Japan-Soviet News Agency, 1997
6. The Electric Arc Furnace, International Iron and Steel Institute, Brussels, Belgium, 1983
7. T. Ma, J. Sarvinis, N. Voermann, B. Wasmund, J. Sanchez, O. Trifilio, “Recent developments in DCfurnace design”, Challenges in Process Intensification Symposium, 35th Conference of Metallurgistsof the Metallurgical Society of CIM, Montreal, Quebec, August 24-29, 1996.
8. Бояревич В.В., Фрейберг Я.Ж., Шилова Е.И., Щербинин Э.В. Электровихревые течения / Под ред. Щербинина Э.В. – Рига: Зинатие, 1985. – 315 с.
9. Макаров А.Н. Теплообмен в дуговых сталеплавильных печах. – М.: Тверь, 1998. – 182 с.,
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.VIII. Электродинамика сплошных сред. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 656 с.
11. V.S. Ryaben’kii, S.V. Tsynkov and V.I. Turchaninov Global discrete artificial boundary conditions for time-dependent wave propagation, Journal of Computational Physics, 174, 712-758 (2002).
12. Trif D., Petrila T., «Basics of fluid mechanics and introduction to computational fluid dynamics», Springer Science + Business Media Inc, Boston, pp. 1-438, 2005
13. ANSYS Theory Reference. Electromagnetic Field Fundamentals. Ninth Edition. SAS IP, Inc.
14. И.Н. Будилов, Ю.В. Лукащук, УГАТУ (Уфа) Моделирование магнитно-гидродинамических процессов в промышленных электролизерах в ANSYS // ANSYS Solutions. Русская редакция. Инженерно-технический журнал, Осень 2007. – С. 13 – 18.
15. Калужский Н.А., Скворцов А.П. Павлов А.В. и др. Исследование магнитных свойств ферромагнитных элементов конструкций алюминиевых электролизеров // Технико-экономический вестник БрАЗа. 2002. № 5. С. 57-60.

пост. 20.10.09

Математическое моделирование зависимости ожидаемой погрешности результатов количественного спектрального анализа многоэлементных веществ от степени ортогонализации плана эксперимента

СЕВЕРИН Э.Н., БУРАВЛЕВ Ю.М.

Донецкий национальный университет

Методом математического моделирования показано, что наибольшая эффективность учета действия неучитываемых факторов на результаты количественного спектрального анализа многоэлементных веществ достигается с применением ортогонального плана эксперимента и уменьшается по мере уменьшения степени его ортогонализации.

Методом математичного моделювання показано, що найбільша ефективність обліку дії не облікованих факторів на результати кількісного спектрального аналізу багатокомпонентних речовин досягається з застосуванням ортогонального плану експерименту та зменшується по мірі зменшення ступеня його ортогоналізації.

By the mathematical modelling method is shown, that the most effectiveness of the no accounted factors action on the quantitative spectral analysis results taking into account is achieved by using the orthogonal experiment design and is reducing as the degree of the orthogonality is decreasing.

Постановка проблемы в общем виде. Измерение массовой доли данного элемента в анализируемой пробе методами атомно-эмиссионной спектроскопии основано на существовании функциональной зависимости интенсивности I спектральной линии элемента в плазме пробы от его концентрации C. Переходя к переменным соответственно y и x, эту зависимость можно изобразить как

$$y = f(x). \qquad (1)$$

При анализе многоэлементных веществ наблюдаются межэлементные эффекты, учет которых производится обычно методами множественного регрессионного анализа с использованием в общем виде системы уравнений вида

$$y_i = f_i(x_1, x_2, \ldots, x_n), \qquad (2)$$

где n – число элементов, а i – номер элемента. Естественно, что в этом случае в составе всех стандартных образцов комплекта, применяемого для построения зависимостей (2), называемого иначе «планом эксперимента», должны быть представлены все активные элементы.

В системе уравнений (2) элементы с индексом $j \neq i$ выступают как такие, влияющий эффект которых на интенсивность учитывается. Между тем в действительности вся система интенсивностей y_i испытывает действие множества и неучитываемых факторов, таких как флуктуация времени экспозиции, сила тока источника возбуждения спектра, неравномерность поступления пробы в электрический разряд и др. Поэтому условия эксперимента стремятся подбирать таким образом, чтобы влияние неучитываемых факторов были сведены к минимуму.

Тем не менее определенное действие эти факторы оказывают неизменно, о чем свидетельствует наличие остаточной дисперсии в результатах регрессионного анализа. В связи с этим возникает вопрос, какими качествами должен обладать план эксперимента, чтобы аналитические сигналы y_i оказывались наименее чувствительными к воздействию неучитываемых факторов.

Связь с практическими задачами. Известно, что методы количественного спектрального анализа широко применяются во многих отраслях народного хозяйства, в особенности в отраслях металлургической и металлообрабатывающей промышленности, где требуется высокая точность их результатов. Поэтому оптимизация метрологических характеристик анализа за счет снижения уровня указанной чувствительности имеет важное практическое значение.

Анализ последних публикаций и постановка задачи. Можно предположить, что в данном случае критическим параметром эффективности решения проблемы является степень ортогонализации плана эксперимента. Такая возможность теоретически следует из изложенных в [1], а затем в [2, 3] результатов исследования свойств ортогонализированных латинских квадратов. Ряд конкретных доказательств такой эффективности приведено в работе [1]. В настоящей работе, являющейся логическим продолжением этих работ, поставлена задача решить данную проблему путем исследования зависимости метрологических характеристик результатов спектрального анализа от степени оротогонализации плана эксперимента.

Изложение основного материала исследования. Для экспериментальной проверки гипотезы потребуется несколько систем стандартных образцов одного и того же типа вещества с одинаковым набором составляющих элементов, одинаковыми границами изменения их концентраций и различающихся лишь уровнем минимизации матрицы $| r |$ коэффициентов корреляции концентраций. Кроме того действие неучитываемых факторов в течение всего времени экспериментов должно строго удерживаться качественно и количественно на одном уровне.

Достижение экспериментального выполнения всех перечисленных требований представляется чрезвычайно трудной задачей. Этих трудностей можно избежать, используя метод математического моделирования, при котором действия как учитываемых, так и неучитываемых факторов, равно как и матрицы состава стандартных образцов требуемого плана эксперимента и матрица неучитываемых факторов моделируется математически.

Все матрицы моделировались как натуральные латинские прямоугольники 8×4 (с элементами в виде чисел натурального ряда 1, 2, …, 8) и приведены в табл. 1. Там же приведены и соответствующие $| r |$ - матрицы, а также матрица - столбец неучитываемых факторов $\boldsymbol{Z}$. Матрица $\boldsymbol{X1}$ характеризуется наибольшим уровнем корреляционных связей между столбцами, предельно возможным для таких моделей, матрица $\boldsymbol{X3}$ – предельно наименьшим [4], а связи матрицы $\boldsymbol{X2}$ имеют некоторое промежуточное значение. Эксперимент в целом состоял из трех этапов, различающихся лишь уровнем минимизации $| r |$ - матрицы. Концентрации всех трех матриц $\boldsymbol{X1}$, $\boldsymbol{X2}$ и $\boldsymbol{X3}$ будем считать «истинными».

Таблица 1. **Матрицы X, Z и R**

X1				***X2***				***X3***				***Z***
X_{10}	X_{11}	X_{12}	X_{13}	X_{20}	X_{21}	X_{22}	X_{23}	X_{30}	X_{31}	X_{32}	X_{33}	
1	1	1	1	1	2	3	4	1	2	3	5	6
2	3	2	2	2	4	1	3	2	5	8	3	1
3	2	3	3	3	1	4	2	3	8	4	7	2
4	4	5	4	4	3	2	1	4	6	2	1	5
5	5	4	5	5	8	8	6	5	3	7	8	3
6	6	6	6	6	7	7	5	6	1	5	2	8
7	7	7	8	7	6	5	8	7	4	1	6	7
8	8	8	7	8	5	6	7	8	7	6	4	4

R1			***R2***			***R3***		
0,976	0,976	0,976	0,666	0,666	0,714	0,071	0,072	0,000
	0,952	0,952		0,714	0,666		0,000	0,071
		0,952			0,666			0,071

Интенсивности влияющих элементов определены как

$$\begin{aligned} y_{2i} &= x_{2i} + a(x_{3i} + x_{4i}), \\ y_{3i} &= x_{3i} + a(x_{2i} + x_{4i}), \\ y_{4i} &= x_{4i} - 2a(x_{2i} + x_{3i}), \end{aligned} \tag{3}$$

где i - номер образца. Интенсивность определяемого элемента принята в виде

$$y_{1i} = x_{1i} + bz_i + y_{2i} + y_{3i} + y_{4i}. \tag{4}$$

В своей совокупности полученные по формулам (3) и (4) значения y образуют матрицу интенсивностей $\boldsymbol{Y}$. Здесь a и b – меры действия учитываемых и неучитываемых факторов.

В последующем задача заключалась в определении по данным матрицам $\boldsymbol{X}$ и $\boldsymbol{Y}$ коэффициентов регрессии, а с их использованием – определении ожидаемой погрешности анализа.

Матрица $\boldsymbol{A}$ коэффициентов регрессии во всех трех частях определялась по следующей схеме [1]: первоначально определяют матричную форму системы т.наз. нормальных уравнений

$$X^*XA = X^*Y, \tag{5}$$

где знак «*» означает транспонирование. Из выражения (5) находят матрицу $\boldsymbol{A}$ по формуле

$$A = (X^*X)^{-1}X^*Y. \tag{6}$$

Знание матрицы $\boldsymbol{A}$ позволяет определить «ожидаемую» матрицу концентраций $\boldsymbol{X'}$, получаемую при наличии действия неучитываемых факторов:

$$X' = YA^*. \tag{7}$$

Ожидаемая погрешность Δ анализа определялась здесь по формуле

$$\Delta = \sqrt{\frac{(x_i^2 - x'^2_i)}{n}}. \tag{8}$$

Составленная на основе электронных таблиц Exel специальная программа обеспечивала полную автоматизацию всех вычислительных операций. Значение величины b варьировалось от 1 до нуля. Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Таблица 2. **Зависимость Δ от b**

b	*X1*	*X2*	*X3*
1,0	1,503	1,814	0,361
0,9	1,653	1,651	0,334
0,8	1,890	1,485	0,306
0,7	2,315	1,314	0,276
0,6	3,307	1,139	0,244
0,5	8,264	0,960	0,210
0,4	6,614	0,778	0,173
0,3	1,653	0,590	0,133
0,2	0,661	0,398	0,093
0,1	0,236	0,202	0,048
0,08	0,179	0,162	0,039
0,06	0,127	0,122	0,029
0,04	0,081	0,081	0,020
0,02	0,038	0,041	0,010
0,00	0,000	0,000	0,000

Обсуждение результатов. Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие заключения.

1. Как и следовало ожидать, влияние учитываемых факторов во всех трех вариантах происходит полностью, так что изменение величины коэффициента a не оказывает никакого действия на значение Δ. Это обусловлено тем, что, в отличие от реальных условий, в данном машинном эксперименте матрицы интенсивностей влияющих элементов математически сформированы в точности по данным соответствующей матрицы концентраций. Поэтому приведение соответствующих данных в таблице 2 опущено.

2. Обращает на себя внимание немонотонный характер изменения функции Δ для матрицы $\boldsymbol{X1}$, что не наблюдается для двух остальных матриц. Это объясняется близостью к нулю определителя матрицы $(X^*X)^{-1}$, являющейся знаменателем дроби (6).

3. Отчетливо прослеживается то, что наибольшее значение величина Δ достигает для матрицы $\boldsymbol{X1}$, наименьшее – для матрицы $\boldsymbol{X3}$, а для матрицы $\boldsymbol{X2}$ она занимает некоторое промежуточное значение.

4. При $b = 0$ везде имеет место $\Delta = 0$, что также обусловлено отмеченной в п. 1 особенностью машинного эксперимента.

Дополнение. В качестве дополнения к вышеизложенному покажем, что использованный здесь математический аппарат, включающий и приведенные в табл. 1 матрицы концентраций $\boldsymbol{X1}$, $\boldsymbol{X2}$ и $\boldsymbol{X3}$, может быть применен также к проблеме установления элемента, ответственного за наличие межэлементных эффектов. Пусть первый столбец i-й матрицы из трех данных X_{i0} $(i = 1, 2, 3)$ означает концентрации анализируемого элемента, а остальные три столбца X_{i1}, X_{i2} и X_{i3} – концентрации элементов, выступающих по очереди в качестве влияющих. Соответствующие матрицы-столбцы аналитических сигналов анализируемого элемента с наличием межэлементного эффекта определим по формулам

$$\begin{aligned} Y_{01} &= X_{01} + k\cdot X_{i1}, \\ Y_{02} &= X_{02} + k\cdot X_{i2}, \\ Y_{03} &= X_{03} + k\cdot X_{i3}. \end{aligned} \tag{9}$$

Из формул (9), где $k = 0,1$, следует, что принятая здесь мера влияния одинакова для всех трех влияющих элементов.

Рассчитанные по формуле (9) матрицы аналитических сигналов приведены в табл. 3. С применением вышеописанного математического аппарата по данным таблицы 3 были вычислены соответствующие столбцы матриц концентраций X'_{ij}, где $i, j = 1, 2, 3$, а затем разности матриц $\Delta X_{ij} = X'_{ij} - X_{i0}$, приведенные в табл. 4. Там же приведены коэффициенты корреляции между этими матрицами, являющимися приращениями концентраций анализируемого элемента, обусловленными влиянием соответствующего элемента.

Таблица 3. **Аналитические сигналы анализируемого элемента**

Y_0	*Влияющие элементы*								
	Массив **Y1**			*Массив* **Y2**			*Массив* **Y3**		
	Y_{11}	Y_{12}	Y_{13}	Y_{21}	Y_{22}	Y_{23}	Y_{31}	Y_{32}	Y_{33}
1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,2	1,3	1,5
2	2,3	2,2	2,2	2,4	2,1	2,3	2,5	2,8	2,3
3	3,2	3,3	3,3	3,1	3,4	3,2	3,8	3,4	3,7
4	4,4	4,5	4,4	4,3	4,2	4,1	4,6	4,2	4,1
5	5,5	5,4	5,5	5,7	5,8	5,6	5,3	5,7	5,8
6	6,6	6,6	6,6	6,8	6,7	6,5	6,1	6,5	6,2
7	7,7	7,7	7,8	7,6	7,5	7,8	7,4	7,1	7,6
8	8,8	8,8	8,7	8,5	8,6	8,7	8,7	8,6	8,4

Таблица 4. **Разности матриц ΔX_{ij} и коэффициенты корреляции столбцов**

	*Массив **X1***			*Массив **X2***			*Массив **X3***		
	1	*2*	*3*	*1*	*2*	*3*	*1*	*2*	*3*
1	*0,207*	*0,207*	*0,207*	*0,28*	*0,387*	*0,5*	*0,209*	*0,291*	*0,5*
2	*0,525*	*0,415*	*0,415*	*0,56*	*0,24*	*0,464*	*0,518*	*0,78*	*0,3*
3	*0,512*	*0,622*	*0,622*	*0,307*	*0,627*	*0,429*	*0,827*	*0,376*	*0,7*
4	*0,830*	*0,939*	*0,830*	*0,587*	*0,48*	*0,393*	*0,633*	*0,17*	*0,1*
5	*1,037*	*0,927*	*1,037*	*1,08*	*1,187*	*1*	*0,338*	*0,659*	*0,8*
6	*1,244*	*1,244*	*1,244*	*1,253*	*1,147*	*0,964*	*0,144*	*0,454*	*0,2*
7	*1,452*	*1,452*	*1,561*	*1,107*	*1*	*1,357*	*0,453*	*0,049*	*0,6*
8	*1,659*	*1,659*	*1,549*	*1,067*	*1,173*	*1,321*	*0,762*	*0,539*	*0,4*
r_{12}	*0,987*			*0,872*			*-0,015*		
r_{13}	*0,987*			*0,855*			*0,071*		
r_{23}	*0,987*			*0,855*			*0,071*		

При сопоставления последних данных отчетливо видно, что для массива ***X1*** все коэффициенты корреляции имеют наибольшие и близкие к единице значения, для массива ***X3*** – наименьшие и близкие к нулю, а для массива ***X2*** – некоторые средние, промежуточные значения. Отсюда следует, что в реальных случаях исследования межэлементных эффектов наиболее отчетливые и однозначные заключения можно сделать только с применением комплекта стандартных образцов, состав которых спроектирован по ортогонализированному плану. В противном случае наблюдаемый эффект будет невозможно приписать действию конкретного элемента из состава данного комплекта, так как все претенденты на такую роль будут потенциально выглядеть как равновероятные.

Выводы

1. Методом математического моделирования показано, что эффективность учета межкомпонентных эффектов растет с увеличением ортогонализации матрицы концентраций и достигает максимума при предельной ее ортогонализации.
2. Показано также, что подлинная картина межэлементных эффектов может быть установлена только с применением комплекта стандартных образцов состава, спроектированного по ортогонализированному плану.
3. Из всего вышеизложенного вытекает основной вывод, что данный эксперимент однозначно подтверждает высокую эффективность ортогонализации плана эксперимента как средства оптимизации метрологических характеристик результатов количественного спектрального анализа.

Перспективы. В данной работе и в работе [3] область исследования свойств натуральных латинских квадратов ограничена массивом циклических квадратов, что обусловлено найденной возможностью их генерирования посредством комбинаторного перебора производящих перестановок. Представляется целесообразным найти другие возможности генерирования латинских квадратов с целью последующего нахождения среди них ортогонализированных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э.Н. Северин. Ортогонализированный равномерно распределенный плана комплекта стандартних образцов для спектрального анализа материалов черной металлургии. Днепропетровск: Изд. Центрального Совета НТО металлургов Украины «Пороги», 1993 – 36 с.
2. Э.Н. Северин, Ю.М. Буравлев. Математическое моделирование поиска оптимального плана эксперимента при количественном спектральном анализа с нелинейной градуировочной характеристикой // Математическое моделирование. – 2007. – 1(16). – С. 61 – 64.
3. Э.Н. Северин, Ю.М. Буравлев. Ортогонализированный латинский квадрат как математическая модель оптимального плана эксперимента при количественном спектральном анализа многокомпонентных систем // Математическое моделирование. – 2008. – 1(18). – С.68 – 74.
4. Э.Н. Северин. Ортогонализированный латинский прямоугольник как план эксперимента при количественном спектральном анализа многокомпонентных веществ. Сборник докладов V Украинской н.–т. конференции. Днепропетровск: «Пороги», 2003. – С 23 – 26.

пост. 27.10.09