

ЛИТЕРАТУРА

1. Праздников А. В. Гидропривод в металлургии. — М. : Металлургия, 1973. — 336 с.
2. Вайвод Н. И., Ясев А. Г., Есипенко В. И. Повышение эрозионной стойкости элементов торцевого распределителя аксиально-поршневого насоса // Технология авиационного приборо- и агрегатостроения. — 1978. — № 3. — С. 33—35.
3. Исследование эрозионной стойкости бронзы в условиях трения / Н. И. Вайвод, Г. П. Принько, В. А. Гореленко, В. И. Жура, А. Г. Ясев // Технология авиационного приборо- и агрегатостроения. — 1978. — № 3. — С. 35—37.
4. Вайвод Н. И., Ясев А. Г. Статистический анализ изменения рабочих параметров гидронасосов НП-96 в эксплуатации // Авиационная промышленность. — 1983. — № 11. — С. 44.
5. Ясев А. Г. Соответствие математических моделей и технологических процессов в металлургии и машиностроении. — Днепропетровск : Днепр-VAL, 2001. — 237 с.
6. А. с. №769072 СССР, МКИ F 04 В 1/20. Способ восстановления блока цилиндров аксиально-поршневой гидромашин / Н. И. Вайвод, И. П. Онуфриенко, А. И. Четверик, А. Г. Ясев, В. И. Жура (СССР). — №2349370/25-06; Заявлено 19.04.76; Опубл. 07.10.80, Бюл. №37.—2 с.

пост.25.04.13

Математичне моделювання оптимізованого комплексу стандартних зразків для фотоелектричного спектрального аналізу складних металів і сплавів

Е. Н. СЕВЕРІН

Дніпропетровський політехнічний коледж

Аргументом спектроаналітичних функцій фотоелектричного спектрального аналізу виступає логарифм концентрації. Через це відповідний оптимальний комплект стандартних зразків повинен мати рівномірність розподілу логарифмів концентрацій всіх елементів складу. Описана технологія досягнення такої рівномірності. Запропонований також алгоритм такої подальшої рандомізації всього складу комплексу, що дозволяє забезпечити максимальну ортогоналізацію загального складу комплексу як неодмінну складову ознаку його оптимальності.

Аргументом спектроаналитических функций фотоэлектрического спектрального анализа выступает логарифм концентрации. Поэтому соответствующий оптимальный комплект стандартных образцов должен иметь равномерность распределения концентраций всех элементов состава. Описана технология достижения такой равномерности. Предложен также алгоритм последующей рандомизации всего состава комплекта, позволяющая обеспечить максимальную ортогонализацию общего состава комплекта как неперемный составной признак его оптимальности.

The logarithm of concentration is the main argument of the photoelectric spectral analysis equations. Therefore the corresponding complete set of reference materials as the optimal one must have the uniform distribution of logarithm concentrations of all complete elements. The technology of the achievement of such uniformity is described. The algorithm of following all the complete set randomization as the indispensable and composite sign of its optimization is proposed also.

Методи кількісного спектрального аналізу металів, особливо рентгеноспектральні та фотоелектричні, займають зараз ведуче місце у всіх аналітичних лабораторіях металургійної та машинобудівельної промисловості. Їх значення особливо збільшилось після того, як дослідникам цієї галузі вдалось досить успішно розв'язати проблему кількісного аналізу складних сплавів з достатніми для споживачів метрологічними характеристиками. Цей успіх завдячується встановленню в аналітичному процесі явища міжелементних ефектів, коли твердо виявилось, що значення аналітичного сигналу даного аналізованого елемента залежить не тільки від його концентрації в металі, як це вважалось раніше, а й від концентрацій інших елементів, присутніх в пробі.

Ця проблема ще остаточно не розв'язана ще й тепер. Певний вклад в її розв'язання дало встановлення факту, що вирішальним фактором тут виступає т. зв. «план експерименту», тобто особливості

хімічного складу застосованого при аналізі комплексу стандартних зразків. Показано [1, 2], що оптимальний план обов'язково повинен бути як рівномірно розподіленим, так і ортогональним чи хоча б ортогоналізованим.

В роботі [1] приведені результати пошуку оптимального складу комплексу стандартних зразків (КСЗ) для рентгеноспектрального аналізу сталі з урахуванням міжелементних ефектів. Як відомо, основними змінними градувальних характеристик цього виду аналізу виступають концентрації елемента в пробі, і ця прикмета враховується в процесі пошуку. При фотоелектричному чи спектрографічному аналізі такими змінними виступають не концентрації елементів, а їх десяткові логарифми. Звідси виникає висновок, що оптимальний КСЗ для рентгеноспектрального аналізу вже не буде таким же і для фотоелектричного чи спектрографічного аналізу. Отже, при виготовленні оптимальних КСЗ для цих двох

останніх видів аналізу потребується спеціальний алгоритм пошуку оптимального плану (складу) КСЗ,

Таблиця 1

Екстремальні концентрації вихідного масиву, відповідні коефіцієнти перекриття κ та відношення α сусідніх десятикових логарифмів концентрацій шуканого низхідного масиву

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Ti	W	Cu	Nb
C_{max}	.169	1.95	15.77	24.5	17.73	.88	1.71	.33	.3	.358	.48
C_{min}	.045	.49	5.63	13.25	6.73	.089	.125	.093	.007	.099	.108
κ	3.76	3.98	2.80	1.85	2.63	9.89	13.68	3.55	42.86	3.62	4.44
α	.052243	.054530	.040665	.024268	.038249	.09046	.103281	.050003	.148366	.057498	.058892

знаходження якого і становить задачу даної роботи.

Нижче описаний алгоритм такого пошуку, орієнтований на застосування мови програмування (програми) Quick Basic. Наш досвід користування цією програмою переконливо доказав її переваги в порівнянні з іншими відомими портативними програмами, наприклад, Excel. Про це переконливо свідчать як її досить широкі математичні можливості, так і її надзвичайно вдале поєднання з простим і зрозумілим викладом, що дуже легко запам'ятовується. До її недоліків можна додати хіба що нездатність працювати сумісно з принтерами класу USB, а також відсутність спеціальної функції десятикового логарифму.

Його застосування покажемо на прикладі оптимізації складу відомого КСЗ РГ18а – РГ23а, оптимізація якого вже розглядалась в роботі [1].

Вихідними даними розрахунку взяті в основному екстремальні значення концентрацій прототипу, приведені в таб. 1. Внизу таблиці для кожного елемента приведені також відповідні коефіцієнти перекриття $\kappa = C_{max} / C_{min}$. Як відомо [2], ефективність урахування міжелементних ефектів істотно збільшується зі збільшенням величини κ . На жаль, значення цієї величини в даному комплекті для елемента Ni як одного з найбільш ефективних агентів міжелементних збуджень здається явно недостатньою. Проте ми не будемо змінювати його значення, встановлене виробником.

Таблиця 2

Низхідний масив логарифмів концентрацій ортогоналізованого комплекту

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Ti	W	Cu	Nb
1	-.772	.290	1.198	1.389	1.249	-.056	.233	-.481	-.523	-.446	-.319
2	-.824	.236	1.157	1.365	1.210	-.146	.130	-.531	-.671	-.497	-.378
3	-.877	.181	1.117	1.341	1.172	-.236	.026	-.581	-.820	-.548	-.437
4	-.929	.126	1.076	1.316	1.134	-.327	-.077	-.631	-.968	-.598	-.495
5	-.981	.072	1.035	1.292	1.096	-.417	-.180	-.681	-1.11	-.649	-.554
6	-1.033	.017	.995	1.268	1.057	-.508	-.283	-.732	-1.26	-.700	-.613
7	-1.06	-.037	.954	1.244	1.019	-.598	-.387	-.782	-1.413	-.751	-.672
8	-1.138	-.092	.913	1.219	.981	-.689	-.490	-.832	-1.561	-.801	-.731
9	-1.190	-.145	.873	1.195	.943	-.779	-.593	-.882	-1.710	-.852	-.790
10	-1.24	-.201	.832	1.171	.90	-.870	-.697	-.932	-1.858	-.903	-.849
11	-1.295	-.255	.791	1.146	.866	-.960	-.800	-.982	-2.007	-.954	-.908
12	-1.347	-.310	.751	1.122	.828	-1.051	-.903	-1.032	-2.155	-1.004	-.967

Таблиця 3

Низхідна послідовність концентрацій шуканого оптимального комплекту

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Ti	W	Cu	Nb
1	.169	1.950	15.776	24.491	17.742	.879	1.710	.330	.300	.358	.480
2	.150	1.722	14.388	23.174	16.218	.698	1.349	.294	.213	.318	.419
3	.133	1.517	13.092	21.928	14.825	.553	1.062	.262	.151	.283	.366
4	.118	1.337	11.940	20.701	13.552	.440	.838	.234	.108	.252	.320
5	.104	1.180	10.889	19.588	12.388	.348	.661	.208	.077	.224	.279
6	.093	1.040	9.931	18.535	11.350	.277	.521	.185	.054	.200	.244
7	.082	.918	9.036	17.539	10.375	.219	.410	.165	.039	.177	.213
8	.073	.809	8.241	16.558	9.484	.174	.324	.147	.027	.158	.186
9	.065	.71	7.516	15.668	8.670	.138	.255	.131	.019	.141	.162
10	.057	.63	6.855	14.825	7.925	.110	.201	.117	.014	.125	.142
11	.051	.556	6.237	13.996	7.244	.087	.158	.104	.010	.111	.124
12	.045	.490	5.689	13.243	6.637	.069	.125	.093	.007	.099	.108

Таблиця 4
План КСЗ, ортогоналізований по логарифмах концентрацій

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Ti	W	Cu	Nb
1	.169	1.72	9.922	14.011	9.481	.439	.201	.131	.151	.099	.279
2	.150	1.041	6.243	16.569	13.558	.11	.255	.262	.005	.224	.213
3	.093	.556	8.243	20.719	7.928	.138	1.063	.093	.076	.178	.48
4	.051	.81	11.942	14.817	8.67	.554	.125	.208	.039	.358	.419
5	.073	1.338	6.849	15.668	14.826	.069	.661	.165	.3	.319	.244
6	.118	.63	7.514	21.909	6.63	.349	.41	.33	.213	.2	.124
7	.057	.714	13.102	1.25	12.398	.219	1.71	.294	.054	.111	.186
8	.065	1.517	5.69	19.593	10.368	.88	1.348	.186	.01	.158	.32
9	.133	.49	10.885	17.521	17.73	.698	.521	.104	.027	.252	.142
10	.045	1.18	9.044	24.500	16.213	.277	.159	.147	.108	.125	.162
11	.104	.918	15.77	23.169	11.338	.07	.324	.234	.014	.141	.366
12	.082	1.95	14.374	18.528	7.25	.174	.838	.117	.02	.283	.108

Шуканий макет оптимального складу комплексу спроектуюмо так, щоб були збережені екстремальні значення всіх елементів. Тоді відношення двох сусідніх концентрацій кожного елемента в одиницях натуральних логарифмів повинно бути рівним

$$\alpha = \frac{\log C_{max} - \log C_{min}}{n - 1}, \quad (1)$$

де n – число стандартів комплексу, так що всю низхідну послідовність натуральних логарифмів концентрацій всіх елементів можна описати формулою

$$\log C_i = \log C_{max} - (i - 1)\alpha. \quad (2)$$

За допомогою програми Basic таку послідовність можна одержати зразу для всіх одинадцяти елементів (компонентів складу) у вигляді одного масиву (таб. 2).

Тепер дані таб. 2 можна перетворити безпосередньо в самі концентрації (таб.3), що в умовах програми Basic виконується по формулі

$$C_i = (\exp(\log C_i))(\log 10). \quad (3)$$

Із самого способу одержання даних таб. (3) зрозуміло, що це – низхідна послідовність концентрацій з рівномірно розподіленним по їх логарифмах планом. Щоб одержати кінцевий результат, необхідно певним способом «рандомізувати» елементи таблиці, а саме –

привести їх порядок у відповідність до порядку певного ортогоналізованого абстрактного плану.

Для цього насамперед виберемо певну твірну перестановку ортогоналізованого латинського квадрата. Позаяк в склад вибраного комплексу входить 11 елементів, то, згідно з [3], для досягнення максимальної ортогоналізації його складу необхідно вибрати перестановку не менше, ніж 12-го порядку [3], наприклад

$$A = (1, 2, 6, 11, 8, 4, 10, 9, 3, 12, 5, 7). \quad (4)$$

Якщо зобразити її у вигляді замкнутого (циклічного) ланцюга, то, вибираючи по черзі кожен ланку цього ланцюга першою, ми одержимо в результаті дванадцять різних твірних перестановок і відповідно стільки ж хоч і різних по структурі латинських квадратів, проте всі вони будуть характеризуватись однією і тією ж матрицею коефіцієнтів кореляції, і тому будуть однаково придатними в якості зразків для наступної рандомізації. Для початку виберемо якийсь, наприклад, перший з цієї серії ортогоналізованих абстрактних латинських квадратів.

В подальшому доцільно розрізняти три різні масиви: a – вже одержану низхідну послідовність концентрацій; b – вибраний абстрактний латинський квадрат і нарешті c - рандомізований масив, одержаний з елементів низхідної послідовності.

Таблиця 5

|r| - матриця по логарифмах концентрацій таб.4

	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Ti	W	Cu	Nb
C	.084	.110	.089	.092	.080	.110	.082	.095	.082	.102
Si		.085	.105	.084	.062	.084	.104	.079	.093	.085
Mn			.084	.105	.084	.091	.085	.104	.084	.091
Cr				.084	.104	.084	.092	.083	.107	.084
Ni					.084	.106	.085	.096	.085	.104
Mo						.085	.104	.086	.092	.083
V							.085	.106	.082	.091
Ti								.084	.105	.085
W									.082	.017
Cu										.084

Процедура рандомізації виконується по чергово по стовпцях масиву a , тобто нашої низхідної

послідовності. Зіставимо розподіл елементів її першого стовпця з розподілом елементів першого стовпця

масиву b вибраного абстрактного квадрата. Перший елемент масиву a розмістимо в поки що пустім масиві c на таке ж місце, на якому знаходиться елемент 1 масиву b . Другий елемент нашого першого стовпця масиву a розмістимо в масиві c на таке ж місце, на якому знаходиться елемент 2 масиву b . Будемо продовжувати цей процес до тих пір, поки не заповнимо повністю весь стовпець масиву c елементами масиву a на місцях, вказаних відповідними елементами масиву b . Після цього переходимо до аналогічних операцій з другими по рахунку стовпцями масивів a , b та c і так далі. В результаті ми одержимо повністю заповнений елементами масиву a «рандомізований» по макеті масиву b масив c , $|r|$ - матриця якого буде тотожною з $|r|$ - матрицею масиву b . Відповідний готовий комплект КСЗ показаний в таб. (4).

Як відомо [4], однією з якщо не строгих вимог, то просто побажань до складу комплекту стандартних зразків є рівність сум концентрацій всіх елементів по всіх його рядках. Звичайно, виконання цієї умови в повній мірі в дійсності важко одержати. Проте при порівнянні декількох аналогічних комплектів «кращим» вважається той, у якого ця умова виконується більше. З цієї точки зору наш вищезгаданий випадковий вибір для рандомізації однієї з дванадцяти твірних перестановок може виявитися неоптимальним. В такому разі доцільно побудувати рандомізовані комплекти по всіх дванадцяти твірних перестановках, після чого вже вибрати серед них «кращий».

В заключній таб. 5 приведена $|r|$ - матриця по логарифмах концентрацій одержаного комплекту. Нагадаємо, що $|r|$ - матриця латинського квадрата, побудованого на перестановці (4), складається виключно з елементів 0,84, 0,91 та 0,105. Деяка розбіжність з ними даних таб. 5 пояснюється вимушеним округленням проміжних даних розрахунку.

Таким чином поставлена в даній роботі задача вирішена повністю: знайдений як рівномірно розподілений, так і ортогоналізований в логарифмах концентрацій план експерименту для фотоелектричного спектрального аналізу. Її рішення супроводилось розробкою та застосуванням цілої серії допоміжних програм, написаних на мові Quick Basic, які можуть бути застосовані при вирішенні інших аналогічних задач.

ЛІТЕРАТУРА

1. Северін Е. Н. Спроба оптимізації методом математичного моделювання складу стандартних зразків комплекту для рентгеноспектрального аналізу // Математичне моделювання. — 2012. — №2 (27). — С. 61—64.
2. Северин Э. Н. Ортогонализированный равномерно распределенный план комплекта стандартных образцов для спектрального анализа материалов черной металлургии. Днепропетровск : Изд. Центрального Совета НТО металлургов Украины. «Пороги», 1993. — 36 с.
3. Северин Э. Н., Буравлев Ю.М. Ортогонализированный латинский квадрат как математическая модель оптимального плана эксперимента при количественном спектральном анализе многокомпонентных систем // Математическое моделирование. — 2008. — №1 (18). С 68—74.
4. Прокофьев В. К. Фотографическим методом количественного спектрального анализа металлов и сплавов / В. К. Прокофьев М.-Л. : гос. изд. тех. — теор. лит.-ры, 1951. — 113 с.

пост.30.04.13