



А. Н. Смагунова, Г. В. Пашкова, Л. И. Белых

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА В МЕТОДИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



А. Н. СМАГУНОВА, Г. В. ПАШКОВА, Л. И. БЕЛЫХ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ  
ПЛАНИРОВАНИЕ  
ЭКСПЕРИМЕНТА  
В МЕТОДИЧЕСКИХ  
ИССЛЕДОВАНИЯХ  
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

*Издание третье, стереотипное*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •  
• МОСКВА •  
• КРАСНОДАР •  
2018

ББК 24.4я73

С 50

**Смагунова А. Н., Пашкова Г. В., Белых Л. И.**

**С 50** Математическое планирование эксперимента в методических исследованиях аналитической химии: Учебное пособие. — 3-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2018. — 120 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-2540-2**

Изложены элементарные основы математического планирования эксперимента: полный и дробный факторный эксперимент, движение по градиенту, расчет мысленных опытов. Даны примеры использования математического планирования при решении методических задач в спектральном анализе. Рассмотрены методы: рентгенофлуоресцентный, атомно-абсорбционный, низкотемпературный люминесцентный, фотометрический. С помощью полученных моделей выбраны оптимальные условия подготовки проб к анализу, изучаются процессы образования фона под линиями спектра, оценивается правильность результатов анализа. Дана интерпретация моделей с позиции физико-химических законов взаимодействия излучения с веществом.

Пособие предназначено для магистрантов и аспирантов, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГС: «Химия», «Химические технологии», «Промышленная экология и биотехнологии», «Техносферная безопасность и природообустройство». Пособие также будет полезно инженерам-методистам аналитических лабораторий и другим специалистам в области аналитической химии.

**ББК 24.4я73**

**Рецензенты:**

*В. И. ВЕРШИНИН* — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии Омского государственного университета им. Ф. М. Достоевского, член бюро НСАХ РАН, заслуженный работник высшей школы РФ;

*Г. В. ПАВЛИНСКИЙ* — доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей и экспериментальной физики физического факультета Иркутского государственного университета.

**Обложка**

*Е. А. ВЛАСОВА*

© Издательство «Лань», 2018

© Коллектив авторов, 2018

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
-----------------------	---

<b>Глава 1. ОСНОВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА</b> .....	7
--	---

1.1. Общие понятия и термины .....	7
1.2. Параметр оптимизации и требования к нему .....	9
1.3. Факторы и требования к ним .....	10
1.4. Установление области определения факторов .....	12
1.5. Выбор подобласти факторного пространства для постановки эксперимента .....	13
1.5.1. Выбор нулевого уровня .....	13
1.5.2. Выбор интервала варьирования факторов .....	14
1.6. Матрица планирования полного факторного эксперимента .....	19
1.7. Определение коэффициентов математической модели .....	20
1.8. Статистическая обработка опытных данных .....	22
1.8.1. Оценка воспроизводимости измерения параметра оптимизации .....	22
1.8.2. Оценка значимости коэффициентов .....	23
1.9. Оценка адекватности математической модели .....	24
1.10. Интерпретация модели .....	25
1.11. Дробный факторный эксперимент .....	26
1.12. Движение по градиенту .....	30
1.13. Расчет мысленных опытов .....	32

<b>Глава 2. ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ РЕШЕНИИ МЕТОДИЧЕСКИХ ЗАДАЧ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ</b> .....	35
--	----

2.1. Выбор оптимальных условий сплавления силикатных проб с флюсом при их подготовке к рентгенофлуоресцентному анализу .....	35
2.2. Разработка методики определения бенз(а)пирена в пробах природных объектов с помощью метода низкотемпературной люминесценции .....	45
2.2.1. Аппаратура, реактивы и материалы .....	45
2.2.2. Изучение зависимости интенсивности фона от химического состава пробы .....	46
2.2.3. Изучение влияния компонентов ПАУ на интенсивность аналитической линии бенз(а)пирена .....	55

2.3. Выбор условий приготовления излучателей при рентгенофлуоресцентном анализе сухих молочных продуктов .....	59
2.4. Выбор условий приготовления излучателей из жидких проб молока для анализа с помощью рентгеновского спектрометра с геометрией полного внешнего отражения .....	71
2.4.1. Аппаратура .....	71
2.4.2. Выбор условий приготовления излучателей .....	73
2.5. Изучение взаимного влияния элементов при атомно-абсорбционном анализе волос человека .....	80
2.6. Оценка правильности результатов анализа атмосферных аэрозолей .....	88
2.6.1. Методики анализа атмосферных аэрозолей .....	88
2.6.2. Количественная оценка зависимости результатов атомно-абсорбционного анализа от физико-химических свойств аэрозолей .....	92
2.6.3. Изучение источников систематической погрешности в результатах фотометрического анализа аэрозолей .....	96
2.7. Изучение процесса образования фона в длинноволновой области рентгеновского спектра .....	100
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	111
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	112
<b>РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА</b> .....	118

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки в наибольшей степени опирается на экспериментальные исследования, которые начинаются с выбора объекта исследования (в химии – вещество, методика анализа, технологический процесс, синтез вещества и т. д.). Для достижения цели исследователь пытается получить теоретическое описание изучаемого объекта, т. е. получить модель – математическое выражение (уравнение), с помощью которого можно предсказать поведение объекта в тех или иных условиях, изменять его свойства. Здесь можно использовать два пути получения модели – фундаментальная модель и статистическая модель [1].

Первая получается на основе известных в соответствующей области законов и математических представлений каких-либо закономерностей. Например, при изучении процессов образования фона в рентгенофлуоресцентном анализе опираются на взаимодействие рентгеновского кванта с атомами излучателя (образца), далее взаимодействие возбужденных и рассеянных квантов с кристаллом-анализатором и другими частями спектрометра и т. д. Получив аналитическое выражение для интенсивности ( $I_{\Phi}$ ) фона, проводятся эксперименты для подтверждения, уточнения или опровержения полученной модели. Результаты фундаментального моделирования очень важны, так как позволяют обобщить наши знания об окружающем мире.

Статистическая модель рассчитывается статистическими методами на основе результатов эксперимента, выполненного согласно специальному плану. Такое моделирование применяют при изучении химизма (механизма) процесса, но чаще используют при поиске оптимальных условий, опираясь на полученную модель. В первом случае коэффициенты модели (их знак и величина) служат подсказкой для экспериментатора, чтобы, привлекая известные теоретические представления об объекте, предложить гипотезы о причинах действия факторов на изучаемый процесс. При этом используются аналогии с другими, лучше изученными, объектами, привлекаются представления из смежных областей науки. Здесь важны логичность мышления и профессиональная интуиция исследователя [1–4].

Планирование эксперимента – сложная задача. Хаотичные, случайно проведенные эксперименты снижают их эффективность в достижении цели. В классическом эксперименте изучают действие на объект исследования какого-либо одного фактора (например, температуры), исключив влияние других (давления, катализатора и т. д.), затем другого и т. д. (однофакторный эксперимент). Но действие первого (температура) на объект может измениться при другом давлении. Следовательно, нужно поставить очень много опытов, чтобы получить представление о механизме изучаемого процесса. По этим причинам эффективность научных

исследований невелика, их коэффициент полезного действия, по оценкам компетентных специалистов, составляет всего 2% [5].

Их эффективность существенно возрастает при одновременном варьировании значений факторов, действующих на объект, но не при произвольном варьировании, а по заданному плану (многофакторный эксперимент). Впервые такой план постановки опытов предложил Рональд Фишер в конце двадцатых годов XX века, а первая работа в этой области была опубликована в начале пятидесятых. В настоящее время математическое планирование эксперимента – раздел науки, поэтому задача данного пособия дать представление о нем, познакомить с терминологией и на конкретных примерах показать эффективность использования математического планирования при решении методических задач спектральных методов анализа.

# Глава 1

## ОСНОВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

### 1.1. Общие понятия и термины

В научных исследованиях эксперименты можно разделить на пассивные и активные. В пассивных экспериментах исследователь не управляет изучаемым процессом: его задача сводится к фиксированию значений влияющих величин  $x_i$  и измерению каких-либо параметров  $y_j$ , характерных для объекта исследования. Роль исследования состоит в установлении корреляции между  $x_i$  и  $y_j$ , и построении модели с помощью полученных данных, а далее интерпретация этой модели, применяя известные законы природы или создавая новые закономерности. Пассивные эксперименты используются в таких науках, как метеорология, геология и др.

Активные эксперименты в химии ставятся тогда, когда изучаемый объект подчиняется воле экспериментатора, т. е. объект является управляемым. Исследователь задает значения влияющих факторов и измеряет параметры, характеризующие поведение изучаемого объекта.

Для простоты рассмотрения активного эксперимента и знакомства с некоторыми его терминами воспользуемся кибернетической моделью «черного ящика» (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Модель «черного ящика»

«Черный ящик» – это выбранный нами объект исследования. Он называется «черным», так как мы не знаем, что там происходит, какие процессы в нем совершаются, но мы хотим это знать, и это составляет цель наших исследований. Входы в «черный ящик» ( $x_1, x_2, \dots, x_k$ ) – это способы воздействия на объект исследования – называются *факторами*. Факторы – это независимые переменные, которые подчиняются воле экспериментатора. Совокупность всех значений, которые может принять данный фактор, называется *областью его определения*. Значение, которое принимает фактор при проведении конкретного опыта, называется *уровнем*

фактора. Выходы из «черного ящика» называются *откликом* или *параметром оптимизации* ( $y_j$ ) в зависимости от поставленной задачи, решение которой при математическом планировании эксперимента сводится к тому, чтобы выразить математически связь между откликом (параметром оптимизации) и факторами:

$$y = \Phi(x_1, x_2, x_3 \dots x_K). \quad (1.1)$$

Выражение (1.1) называют *функцией отклика*, которая является моделью изучаемого объекта (процесса). Она должна описывать те процессы, которые происходят внутри «черного ящика». В простейшем случае выражение (1.1) задают (аппроксимируют) в виде степенного ряда или многомерного полинома:

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^K a_i x_i + \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K a_{ij} x_i x_j + \dots, \quad (1.2)$$

где  $a_0, a_i, a_{ij}$  – эмпирические коэффициенты;  $x_i, x_j$  – значения уровней соответственно  $i$ -го и  $K$ -го факторов. При математическом планировании эксперимента опыты проводятся для того, чтобы определить коэффициенты модели (1.2).

Фиксированный набор уровней факторов есть условие проведения одного из возможных опытов. Если перебрать все возможные сочетания выбранных уровней факторов, то определим возможное число  $N$  различных опытов, которое можно поставить при проведении данного эксперимента:

$$N = p^K, \quad (1.3)$$

где  $K$  – число факторов, рассматриваемых при изучении данного процесса;  $p$  – число уровней, которые принимает каждый фактор при постановке этого эксперимента.

Планирование эксперимента основано на возможности выбора в каждом опыте тех уровней факторов, которые интересуют исследователя, т. е. исследователь управляет объектом, поэтому он называется управляемым объектом. На практике нет абсолютно управляемых объектов: на реальный объект обычно действуют как управляемые, так и неуправляемые факторы. Последние влияют на воспроизводимость эксперимента и являются причиной его нарушения. Необходимо, чтобы действие управляемых факторов было заметно на фоне неуправляемых. Поэтому одним из требований, предъявляемых к объекту, является выполнение условия: разброс значений параметра оптимизации при повторных опытах не должен превышать некоторой заранее заданной величины. Если требования воспроизводимости не выполняются, приходится обращаться к другим методам планирования эксперимента (например, дисперсионному анализу [6; 7]), чтобы повысить точность параметров оптимизации.

## 1.2. Параметр оптимизации и требования к нему

Параметр оптимизации ( $y_j$ ) – это отклик изучаемого процесса (объекта) на воздействие факторов. При планировании оптимальных экспериментов параметром оптимизации служит признак, по которому оптимизируется процесс. В аналитической химии в качестве параметра оптимизации используется величина аналитического сигнала, стандартное отклонение, характеризующее точность анализа, при повышении чувствительности анализа – предел обнаружения или контрастность спектра (отношение интенсивности аналитической линии и интенсивности фона под ней) и т. д. При синтезе нового вещества – выход продукта, его стоимость или его качество и т. д.

Для успешного достижения цели исследования необходимо, чтобы параметр оптимизации действительно оценивал эффективность функционирования системы в заранее выбранном смысле. Это определяет корректность поставленной задачи. Представление об эффективности не остается постоянным в ходе исследований. Оно может меняться по мере накопления информации об изучаемом процессе и в зависимости от достигнутой цели. Например, улучшили воспроизводимость результатов анализа, т. е. достигли поставленной цели. На фоне меньших случайных погрешностей стали значимыми систематические погрешности, поэтому в дальнейшем стали планировать эксперимент с целью выбора условий анализа, снижающих систематические погрешности. Затем можно проводить исследования для повышения чувствительности анализа, и роль параметра оптимизации будет выполнять предел обнаружения элементов. Параметр оптимизации имеет область определения – множество значений, которые может принять величина  $y_j$ , называется *областью определения*.

*Требования к параметру оптимизации  $y_j$ .* Он должен быть количественным, т. е. задаваться числом. Его лучше измерять с помощью одной методики и на одном приборе. Это улучшит воспроизводимость результатов измерений и обеспечит объективность полученных выводов. Отметим, что методика измерений должна быть отработана (создана) до постановки опытов планирования эксперимента.

Если прибора для измерения величины  $y_j$  не существует, то можно принять ранжирование, т. е. создать некоторую эталонную шкалу (количество баллов) и с ее помощью определять значения отклика. В аналитической химии такой подход применяют при оценке качества природных вод. Примером рангового подхода при выборе лучшего являются проведение конкурсов красоты, соревнований по гимнастике, оценка качества вин и т. д. Конечно, в этом случае лучше иметь несколько судей, чтобы повысить объективность оценки.

Параметр оптимизации должен эффективно описывать процесс, т. е. наиболее правильно соответствовать цели исследований, иметь физический смысл и легко вычисляться. В исследованиях по повышению чувствительности методики анализа в качестве параметра оптимизации можно использовать:

1) величину аналитического сигнала (в спектральных методах – интенсивность аналитической линии ( $I_{\lambda}$ ));

2) контрастность спектра – отношение  $I_{\lambda}/I_{\phi}$ , где  $I_{\phi}$  – интенсивность фона под линией или рядом с ней;

3) предел обнаружения определяемого элемента  $C_{\min} = \frac{3\sigma_{\text{хол}}}{I_0} C_0$ , где

$\sigma_{\text{хол}}$  – стандартное отклонение, характеризующее стабильность результатов измерений фона (холостого опыта);  $I_0$  – величина аналитического сигнала, зарегистрированная от градуировочного образца с концентрацией аналита, равной  $C_0$  [7–9].

Из перечисленных трех параметров наиболее эффективно отвечает цели исследований значение  $C_{\min}$ , так как в этом случае учитывается стабильность фона (холостого опыта) и удельная величина аналитического сигнала  $I_{\text{уд}} = I_0/C_0$ . Наименее удачным является выбор  $I_{\lambda}$ , так как в этом случае не учитывается интенсивность фона  $I_{\phi}$  и ее вариации в процессе анализа. Вместе с тем использование  $C_{\min}$  существенно повысит трудоемкость эксперимента, так как для вычисления  $\sigma_{\text{хол}}$ , согласно работам [8; 9], требуется не менее 20 измерений при постановке каждого опыта используемого плана, т. е. вычисляется нелегко.

Требование физического смысла обусловлено последующей интерпретацией полученной модели, особенно это важно при постановке плана с целью изучения механизма процесса.

Параметр оптимизации должен быть эффективным не только в том смысле, что он соответствует цели исследования, но и должен быть статистически эффективным, т. е. должен измеряться с наибольшей точностью. В приведенном выше примере параметр  $C_{\min}$  нельзя считать соответствующим этому требованию, если учесть доверительный интервал генеральной дисперсии при числе степеней свободы  $f = 19$  и вероятности  $P = 0,90$ :  $0,63 S^2 \leq \sigma^2 \leq 1,88 S^2$  или  $0,79 S \leq \sigma \leq 1,37 S$  [6; 7].

### 1.3. Факторы и требования к ним

После выбора объекта исследования и параметра оптимизации нужно рассмотреть все факторы, которые, воздействуя на объект, могут изменить значение  $y_j$ . Неучет того или иного фактора может не только ухудшить воспроизводимость измерения  $y_j$ , но и привести к неправильным выводам при интерпретации модели. Выбор факторов – очень ответственная задача, решение которой требует внимательного изучения лите-

ратурных источников, относящихся к объекту исследования, а иногда и к постановке однофакторных экспериментов (получение априорной информации). При выборе факторов лучше включить лишний фактор, чем не заметить влияющий. Вместе с тем использование в эксперименте большого числа факторов усложнит его, увеличит количество  $N$  опытов. Поэтому, чтобы свести к минимальному значению  $N$  при изучаемом числе  $K$  факторов, в данной работе будем использовать минимальное число уровней  $p$ , равное 2, т. е.  $N = 2^K$ . Кроме того, после перечисления всех факторов, которые могут повлиять на величину  $y_j$ , их следует критически рассмотреть на основе априорной информации; мало влияющие факторы отсечь и по возможности строго заставить стабилизировать, чтобы они не влияли на поведение объекта исследования.

Однако нецелесообразно в погоне за сокращением числа опытов ограничиваться двухфакторным экспериментом, так как такие модели несут мало информации, несмотря на всю заманчивость такого пути. Как отмечается в работе [4], в 87% исследований в области органической химии при планировании эксперимента изучалось влияние только двух факторов и лишь в 3% использовалось  $K = 4$  и более.

Фактор считается заданным, если вместе с названием указана область его определения. Совокупность значений фактора, которая используется в эксперименте, является *подмножеством* из множества значений, образующих *область определения*.

Факторы разделяются на количественные и качественные. В рентгенофлуоресцентном анализе к последним относятся, например, тип кристалла-анализатора, материал анода используемой рентгеновской трубки, а напряжение и сила тока, подаваемые на рентгеновскую трубку, являются количественными факторами.

Требования, предъявляемые к факторам.

*Управляемость*: планировать эксперимент можно только в том случае, если уровни факторов подчиняются воле экспериментатора. При проведении опыта значение уровня поддерживают постоянным в пределах случайной погрешности измерения этого уровня или изменяют по заданной программе.

*Факторы должны непосредственно воздействовать на объект исследования*, так как трудно управлять фактором, если он является функцией других переменных.

*Совместимость факторов*, т. е. все комбинации уровней факторов внутри их областей определения, можно выполнить и это безопасно для исследователя. Например, при автоклавном разложении пробы в жестком режиме (высокая температура и давление) надо установить такие уровни этих факторов, чтобы не допустить взрыва автоклава, т. е. ограничить область определения факторов.

*Уровни факторов не должны коррелировать*, так как нельзя управлять факторами, если их уровни изменяются коррелированно. Например,

нельзя брать в качестве одного фактора рН раствора кислоты, а в качестве второго – концентрацию этой кислоты.

*Точность фиксирования уровней факторов должна быть по возможности высокой.* При этом, чем уже подобласть фактора, в которой планируется поставить эксперимент, тем точнее должен фиксироваться его уровень. Несоблюдение этого условия может привести к тому, что действие этого фактора на параметр  $y_j$  не проявится на фоне погрешностей фиксирования его уровней.

#### **1.4. Установление области определения факторов**

Планирование эксперимента обычно выполняется, когда объект уже подвергался некоторым исследованиям. Эту априорную информацию используют для выбора параметра оптимизации  $y_j$ , факторов и нахождения их области определения, а также выбора подобласти, в которой целесообразно планировать эксперимент. Последнее особенно корректно должно быть выполнено при планировании экстремальных экспериментов.

Рассмотрим наиболее часто используемый случай в математическом планировании, когда  $p = 2$ , т. е. каждый фактор принимает два значения уровней, соответствующие минимальному (нижний уровень) и максимальному (верхний уровень) значениям выбранного диапазона для постановки эксперимента из области определения фактора. На конкретном примере поиска условий, обеспечивающих наилучшую чувствительность рентгенофлуоресцентного определения Nb в пробах продуктов обогащения руд, установим области определения факторов.

В качестве параметра оптимизации выберем контрастность спектра  $I_{\lambda}/I_{\phi}$ , где  $I_{\lambda}$  и  $I_{\phi}$  – соответственно интенсивность NbK $\alpha$ -линии ( $\lambda_i = 0,0745$  нм) и фона, измеренного рядом с линией ( $\lambda_{\phi} = 0,077$  нм). Факторами служили напряжение ( $x_1$ ) и сила тока ( $x_2$ ), подаваемые на рентгеновскую трубку, время набора импульсов ( $x_3$ ) и материал ( $x_4$ ) анода рентгеновской трубки.

Работу рентгеновской трубки обеспечивал высоковольтный источник питания ВИП-50-100, который мог генерировать максимальные напряжения и силу тока соответственно 50 кВ и 100 мА. Эти значения могут служить верхними границами области определения факторов  $x_1$  и  $x_2$  при условии совместимости уровней факторов. Однако мощность, которую способна выдержать используемая рентгеновская трубка, составляет 3,5 кВт. Если задать верхние значения уровней факторов 50 кВ и 100 мА, то мощность будет равна 5 кВт. Следовательно, уровни факторов несовместимы, поэтому ограничим верхние уровни факторов  $x_1$  и  $x_2$  значениями 45 кВ и 75 мА, т. е. обеспечиваемая мощность  $\approx 3,4$  кВт.

Чтобы установить нижнюю границу области определения первого фактора, обратимся к условиям возбуждения рентгеновских спектров. Известно, что потенциал возбуждения  $K$ -серии Nb равен 19,0 кВ. Следовательно, область определения  $20 \leq x_1 \leq 45$  кВ. Для нижней границы фактора  $x_2$  принципиальных ограничений нет: известно, чем меньше значение  $x_2$ , тем меньше интенсивность флуоресценции  $I_\nu$ , но меньше и интенсивность фона  $I_\phi$ . Примем нижнюю границу области определения фактора  $x_2$ , равной 20 мА. Таким образом,  $20 \leq x_2 \leq 75$  мА.

Значение для нижней границы области определения фактора  $x_3$  обусловлено статистической природой распределения рентгеновских квантов во времени и пространстве. Возникающая вследствие этого статистическая погрешность  $\sigma_{\text{ст}}$  счета импульсов оценивается  $\sigma_{\text{ст}} = \sqrt{N_\phi}$ , где  $N_\phi$  – число импульсов, набранных при изменении интенсивности фона  $I_\phi$ . Значение  $I_\phi$  определяется конструкцией прибора, используемого в эксперименте, поэтому область определения фактора  $x_3$  устанавливается, опираясь на данные однофакторных экспериментов, которые необходимо выполнить до выбора условий математического планирования эксперимента. Условно примем, что  $10 \leq x_3 \leq 600$  с, что соответствует реальным экспозициям, используемым при проведении РФА.

Для качественных факторов ( $x_4$ ) области определений не задаются. Исследователь располагает рентгеновскими трубками с анодами из W и Rh; условно одну принимаем за нижний, а другую – за верхний. Если в этом эксперименте испытывают три типа рентгеновских трубок, допустим W, Rh и Re, то следует исключать одну трубку с помощью однофакторного эксперимента или ставить два плана; первый путь рентабельнее.

## 1.5. Выбор подобласти факторного пространства для постановки эксперимента

### 1.5.1. Выбор нулевого уровня

Чтобы установить подобласть для постановки эксперимента при  $p = 2$ , обычно выбирают точку в области определения фактора и вокруг нее варьируют. Эта точка называется *основным* или *нулевым уровнем* ( $\tilde{x}_{0i}$ ), а величина ( $J_i$ ), на которую изменяют ее значение, называется *интервалом варьирования*. Таким образом, выбор подобласти в факторном пространстве для постановки эксперимента сводится к выбору для каждого фактора значений  $\tilde{x}_{0i}$  и  $J_i$ .

За *нулевой уровень* при изучении механизма процессов, происходящих внутри «черного ящика», целесообразно принять центр области факторного пространства, которая представляет интерес для исследователя, а интервал варьирования для каждого  $i$ -го фактора равен половине этой области.

Значительно сложнее решается этот вопрос при планировании экстремальных экспериментов. В этом случае требуется тщательный анализ априорной информации, а иногда и постановка однофакторных экспериментов. За нулевой уровень стремятся взять точку в факторном пространстве, где в соответствии с априорной информацией изучаемый процесс идет лучше, чем в других точках, но не настолько хорошо, чтобы удовлетворить исследователя при условии, что эту точку удалось установить при изучении априорной информации. В монографии [2], кроме этого случая, на схеме рассмотрено семь ситуаций по выбору основного (нулевого) уровня при планировании экстремальных экспериментов. Эта схема (рис. 1.2) очень наглядная, не требующая особых пояснений.

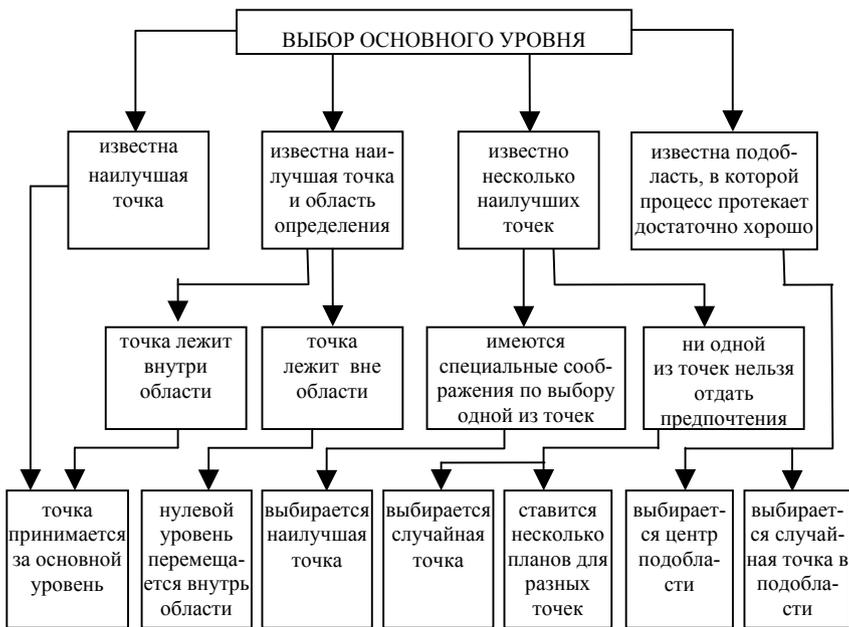


Рис. 1.2. Блок-схема принятия решений при выборе основного (нулевого) уровня

### 1.5.2. Выбор интервала варьирования факторов

Интервалом варьирования факторов называется некоторое число (свое для каждого фактора), прибавление которого к основному уровню дает верхний, а вычитание – нижний уровень фактора. Таким образом, если  $J_i$  – интервал варьирования  $i$ -го фактора, а  $\tilde{x}_{0i}$  – основной уровень этого фактора, выраженный натуральным числом, то натуральные значе-

ния нижнего  $\tilde{x}'_i$  и верхнего  $\tilde{x}''_i$  уровней  $i$ -го фактора соответственно будут равны:

$$\tilde{x}'_i = \tilde{x}_{0i} - J_i; \quad \tilde{x}''_i = \tilde{x}_{0i} + J_i. \quad (1.4)$$

Для упрощения записей условий эксперимента и обработки опытных данных значения нижнего ( $\tilde{x}'_i$ ) и верхнего ( $\tilde{x}''_i$ ) уровней задаются некоторым кодированным числом, равным:

$$x'_i = (\tilde{x}'_i - \tilde{x}_{0i}) / J_i; \quad x''_i = (\tilde{x}''_i - \tilde{x}_{0i}) / J_i. \quad (1.5)$$

Тогда для любых факторов, независимо от величины основного уровня и интервала варьирования, кодированное значение верхнего уровня фактора принимает значение  $+1$ , а нижнего  $-1$ , а основной уровень равен нулю.

Выбор интервала варьирования факторов при планировании оптимальных экспериментов задача очень трудная, так как она связана в основном с неформализованным принятием решения, опирающимся на априорную информацию и интуицию исследователя. Прежде всего, на значение  $J_i$  накладываются естественные ограничения сверху и снизу. Интервал варьирования не может быть меньше той погрешности, с которой экспериментатор фиксирует значение уровня фактора. Иначе верхний и нижний уровни окажутся неразличимыми. С другой стороны, интервал  $J_i$  не может быть настолько большим, чтобы значения верхнего или нижнего уровня оказались за пределами области определения фактора.

Внутри этих двух ограничений остается еще большая неопределенность в выборе интервала варьирования, устраняемая на основе информации о точности ( $V_b$ ), с которой экспериментатор фиксирует значения уровня фактора, о кривизне поверхности отклика ( $\varphi(x)$ ) и о диапазоне ( $\Delta u$ ) изменения параметра оптимизации. Обычно такая информация является ориентировочной, но это единственная разумная основа, на которую следует опираться при выборе интервала варьирования. В ходе эксперимента значения интервалов варьирования часто приходится корректировать.

Точность фиксирования уровня фактора определяется точностью прибора, фиксирующего значение уровней, и стабильностью его поддержания в ходе опыта. Для упрощения примем такую классификацию: точность низкая (коэффициент вариации  $V_b$  равен 6–10%), средняя ( $V_b = 5-3\%$ ) и высокая ( $V_b < 3\%$ ). Естественно, что у факторов, изучаемых в планируемом эксперименте, значение  $V_b$  может быть разным. В таком случае при выборе интервала варьирования следует опираться на более низкую точность фиксирования уровня, если позволяют два других критерия, т. е.  $\varphi(x)$  и  $\Delta u$ . Факторы, у которых значения уровней изменяются во время протекания опыта, лучше не рассматривать при проведении плана. Если по каким-либо причинам их не удается исключить, то целесообразно с помощью однофакторного эксперимента изучить эти вариации

ции отдельно для ориентировочных значений нижнего и верхнего уровней фактора, и их средние значения принять в дальнейшем при проведении эксперимента, а установленный диапазон их вариаций учитывать при выборе интервала варьирования  $J_i$ . Кроме того, такая априорная информация будет полезной в последующем при интерпритации полученной модели.

Источником сведений о кривизне поверхности отклика служат графики однофакторного эксперимента, а также теоретические соображения. Здесь выделим три случая: 1) функция отклика линейна; 2) существенно нелинейна; 3) информация о ее кривизне отсутствует.

Диапазон изменения параметра ( $\Delta y$ ) оптимизации условимся считать узким и широким. Диапазон  $\Delta y$  называется узким, если он несущественно отличается от разброса значений параметра оптимизации, полученных при повторных независимо поставленных опытах; в противном случае будем считать его широким.

Для интервала варьирования факторов тоже введем свою градацию: широкий, средний и узкий, а также случай, когда трудно принять однозначное решение. Критерием для разбиения интервала варьирования на классы условимся считать следующее: если значение  $J_i$  составляет не более 10% от интересующей исследователя подобласти определения  $i$ -го фактора, то будем считать его узким; если  $J_i \leq 25\%$  – средним, в остальных случаях – широким.

Классифицируя априорную информацию об объекте исследования в соответствии с указанной выше градацией, будем устанавливать интервалы варьирования факторов.

При низкой точности фиксирования уровней факторов нельзя использовать узкий интервал варьирования  $J_i$ , так как велика вероятность, что на фоне этих погрешностей не проявится влияние фактора на величину  $y_j$ : опыты с нижним и верхним уровнями  $i$ -го фактора будут восприниматься как один. В этих условиях требуется выбирать широкий интервал варьирования, если два других ограничения ( $\varphi(x)$  и  $\Delta y$ ) позволяют сделать этот выбор, в крайнем случае, средний  $J_i$ . Высокая точность фиксирования уровней факторов не ограничивает выбор  $J_i$ . При средней точности фиксирования уровня фактора можно выбрать широкий или средний интервал варьирования.

При линейной функции отклика можно выбирать любое значение  $J_i$ , если позволяют  $V_b$  и  $\Delta y$ . Существенно нелинейная функция отклика требует узкого значения  $J_i$  (рис. 1.3). Докажем справедливость этого требования на простом примере однофакторного эксперимента, когда зависимость параметра оптимизации  $y_j$  от фактора  $x_i$  является существенно нелинейной, а мы ее описываем уравнением прямой:  $y_j = a_0 + bx_i$ . На рис. 1.3 диапазон  $A_i B_i$  – область определения фактора  $x_i$ , а  $x_{0i}$  – его основной уровень. При выборе узкого (рис. 1.3, *a*) интервала варьирования прямая

линия адекватно аппроксимирует зависимость  $y_j = \varphi(x_i)$ . При выборе среднего интервала варьирования (рис. 1.3, б) при низкой воспроизводимости измерения параметра оптимизации  $y_j$  можно предполагать, что прямая линия адекватно опишет функцию  $y_j = \varphi(x_i)$ , но нельзя признать справедливость этого предположения для широкого (рис. 1.3, в) интервала варьирования.

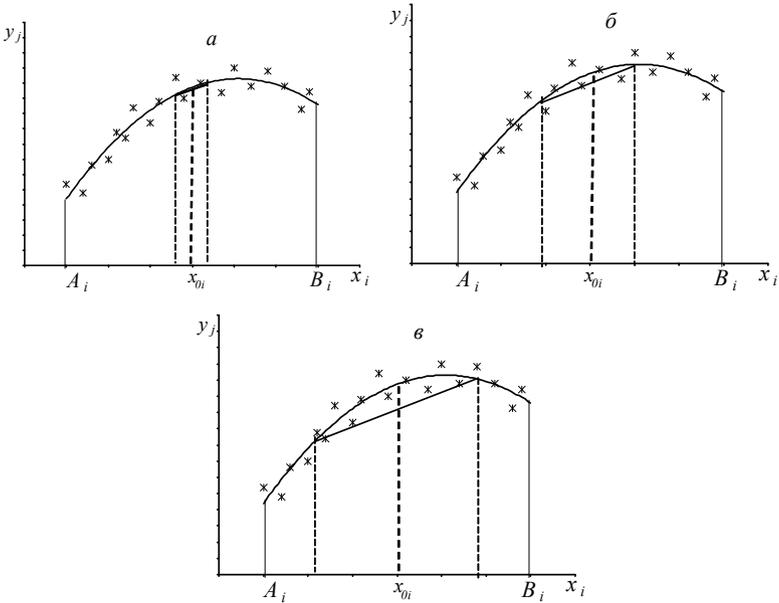


Рис. 1.3. Аппроксимация уравнением  $y_j = a_0 + bx_i$  функции  $y_j = \varphi(x_i)$  при выборе узкого (а), среднего (б) и широкого (в) интервала варьирования

Если при слабой зависимости  $y_j$  от факторов  $x_i$  (диапазон изменения параметра  $\Delta y$  узкий) примем узкий интервал варьирования  $J_i$ , то на фоне погрешности измерения  $y_j$  влияние факторов  $x_i$  на величину  $y_j$  будет незначимым, т. е. узкий  $\Delta y$  требует выбора широкого значения  $J_i$ . При широком диапазоне изменения  $y_j$  можно выбрать любое значение  $J_i$ .

Опираясь на изложенную выше информацию, выберем интервал варьирования факторов для нескольких исходных позиций для постановки математического планирования эксперимента (табл. 1.1).

Выбор интервала варьирования факторов

№ опыта	Условия проведения эксперимента			$J_i$
	$V_b$	$\Phi(x)$	$\Delta u_j$	
1	высокая	линейная	узкий	широкий
2	высокая	нелинейная	узкий	средний
3	средняя	неизвестна	широкий	средняя
4	низкая	линейная	узкий	широкий
5	низкая	нелинейная	широкий	однозначного решения нет

*Эксперимент 1.* Высокая точность фиксирования уровней факторов и линейность функции отклика позволяют выбрать любой интервал варьирования, но узкий диапазон изменения отклика требует широкого значения  $J_i$ , поэтому удовлетворяем это требование.

*Эксперимент 2.* Оценка  $V_b$  не предъявляет требований к выбору интервала варьирования, но  $\Phi(x)$  требует узкого  $J_i$ , а  $\Delta u$  – широкого, поэтому идем на компромисс и выбираем средний интервал варьирования.

*Эксперимент 3.* Точность  $V_b$  фиксирования уровней факторов позволяет выбрать среднее или широкое значение  $J_i$ ; широкий диапазон  $u_j$  не ограничивает выбор значения  $J_i$ . При неизвестном виде функции отклика лучше принять узкий интервал варьирования  $J_i$ , но это не позволяет погрешность  $V_b$ , поэтому принимаем решение о выборе среднего значения  $J_i$ , надеясь на то, что функция  $\Phi(x)$  позволит получить адекватную модель.

*Эксперимент 4.* Здесь выбор интервала варьирования не вызывает сомнения: характеристики  $V_b$  и  $\Delta u$  требуют широкого значения  $J_i$ , а линейная функция отклика может удовлетворять их требования.

*Эксперимент 5.* Характеристики условий эксперимента  $V_b$  и  $\Phi(x)$  предъявляют противоположные требования:  $V_b$  требует широкого значения  $J_i$ , а  $\Phi(x)$  – узкого. В этих условиях не представляется возможным принять однозначное решение. Можно лишь порекомендовать провести исследования по повышению точности фиксирования уровней факторов, так как изменение вида функции отклика  $\Phi(x)$  не во власти исследователя.

## 1.6. Матрица планирования полного факторного эксперимента

*Построение матрицы.* При математическом планировании эксперимента условия проведения опытов лучше записывать в виде таблицы, в которой строчками будут даны условия проведения различных опытов, а столбцами – значения уровней различных факторов в этих опытах. Такая таблица называется матрицей планирования: каждый столбец называется вектор-столбцом, каждая строка – вектор-строкой. Число строк (число опытов) в матрице планирования равно  $N = 2^K$ , и значения уровней факторов записываются в кодированной форме. При этом обычно единицу не пишут и остается только «-» или «+» соответственно для нижнего и верхнего уровней фактора.

Таблица 1.2

Матрица планирования для двухфакторного эксперимента

№ опыта	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	y <sub>j</sub>
1	-	-	y <sub>1</sub>
2	+	-	y <sub>2</sub>
3	-	+	y <sub>3</sub>
4	+	+	y <sub>4</sub>

В этих условиях матрица планирования для двухфакторного эксперимента имеет вид, представленный в табл. 1.2, и записать ее не трудно, но с ростом числа факторов составление такой таблицы усложняется. Поэтому при построении матрицы лучше пользоваться существующим правилом: *при добавлении нового фактора матрица исходного плана повторяется дважды – в сочетании с нижним и верхним уровнями нового фактора.* Этот прием уже виден и в табл. 1.2: записан исходный план для фактора x<sub>1</sub>, а затем повторен дважды для второго фактора x<sub>2</sub>. (табл. 1.2). Такой прием распространяется для построения матрицы любой размерности (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Матрица планирования для трехфакторного эксперимента

№ опыта	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	y <sub>j</sub>
1	-	-	-	y <sub>1</sub>
2	+	-	-	y <sub>2</sub>
3	-	+	-	y <sub>3</sub>
4	+	+	-	y <sub>4</sub>
5	-	-	+	y <sub>5</sub>
6	+	-	+	y <sub>6</sub>
7	-	+	+	y <sub>7</sub>
8	+	+	+	y <sub>8</sub>

*Свойства матрицы.* Независимо от числа факторов матрица планирования обладает следующими свойствами:

1) симметричность матрицы относительно центра эксперимента: алгебраическая сумма элементов вектор-столбца каждого фактора равна нулю, т. е.  $\sum_{j=1}^N x_{ij} = 0$ , где  $i$  – текущий индекс фактора,  $j$  – текущий индекс

номера опыта;

2) условие нормирования: сумма квадратов элементов каждого столбца равна числу опытов, т. е.  $\sum_1^N x_{ij}^2 = N$ ;

3) ортогональность матрицы: сумма почленных произведений любых двух вектор-столбцов матрицы равна нулю, т. е.  $\sum_{j=1}^N x_{ij}x_{kj} = 0$ ;

4) рототабельность матрицы: точки в матрице планирования подбираются так, чтобы точность предсказания значений параметра оптимизации была одинаковой на равных расстояниях от центра эксперимента и не зависела от направления.

Первые три свойства легко доказываются, а четвертое – следует принять на веру.

### 1.7. Определение коэффициентов математической модели

После построения матрицы планирования проводятся опыты для определения значений параметров оптимизации (откликов)  $y_j$ , которые затем используются для нахождения коэффициентов математической модели, представленной многомерным полиномом (1.2). Благодаря применению кодированных значений уровней факторов, матрица, используемая для расчета коэффициентов, является ортогональной, что упрощает их расчет, и все они определяются с одинаковой точностью. Переопределенная система уравнений решается методом наименьших квадратов по формуле:

$$a_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_{ij}y_j}{N}, \quad (1.6)$$

где  $x_{ij}$  – значение уровня  $i$ -го фактора в  $j$ -м опыте матрицы планирования;  $y_j$  – значение параметра оптимизации (отклика) в  $j$ -м опыте;  $N$  – число опытов в матрице планирования.

Чтобы определить коэффициенты при линейных членах, достаточно воспользоваться матрицей, которую используем для постановки эксперимента. Например, для двухфакторного эксперимента коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  найдем по формулам (см. табл. 1.2):

$$a_1 = \frac{1}{4}(-y_1 + y_2 - y_3 + y_4);$$

$$a_2 = \frac{1}{4}(-y_1 - y_2 + y_3 + y_4).$$

Значения коэффициентов двойного, тройного и т. д. взаимодействия, а также свободного члена, рассчитываются по-прежнему по формуле (1.6), но для этого в матрице планирования создаются специальные столбцы, используемые исключительно для оценки коэффициентов. Знаки вновь созданных столбцов устанавливаются алгебраическим перемножением знаков соответствующих основных вектор-столбцов матрицы, с помощью которой задавали условия проведения опытов при постановке эксперимента. Для определения  $a_0$  создается вектор-столбец, состоящий из +1. В табл. 1.4 представлена матрица планирования трехфакторного эксперимента.

Таблица 1.4

Матрица планирования, используемая для расчета коэффициентов модели

№ опыта	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_1x_3$	$x_2x_3$	$x_1x_2x_3$
1	+	-	-	-	+	+	+	-
2	+	+	-	-	-	-	+	+
3	+	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	+	-	+	-	-	-
5	+	-	-	+	+	-	-	+
6	+	+	-	+	-	+	-	-
7	+	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+	+

В табл. 1.4 созданы вектор-столбцы для определения коэффициентов  $a_0$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{13}$ ,  $a_{23}$  и  $a_{123}$ , которые рассчитывают по формуле (1.6) и получают значения:

$$a_0 = \frac{1}{8}(y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8);$$

$$a_1 = \frac{1}{8}(-y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8);$$

$$a_2 = \frac{1}{8}(-y_1 - y_2 + y_3 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8);$$

$$a_3 = \frac{1}{8}(-y_1 - y_2 - y_3 - y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8);$$

$$a_{12} = \frac{1}{8}(y_1 - y_2 - y_3 + y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8);$$

$$a_{13} = \frac{1}{8}(y_1 - y_2 + y_3 - y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8);$$

$$a_{23} = \frac{1}{8}(y_1 + y_2 - y_3 - y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8);$$

$$a_{123} = \frac{1}{8}(-y_1 + y_2 + y_3 - y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8).$$

## 1.8. Статистическая обработка опытных данных

### 1.8.1. Оценка воспроизводимости измерения параметра оптимизации

Каждый эксперимент содержит элементы неопределенности вследствие существования случайных погрешностей. Чтобы оценить воспроизводимость измерения параметра оптимизации, необходимо ставить повторные опыты. Если поставлено  $N$  различных опытов, притом каждый из них повторен  $n_j$  раз, то значение дисперсии  $S_B^2$  воспроизводимости параметра  $y_j$  рассчитывают по формуле:

$$S_B^2 = \frac{\sum_j^N \sum_i^{n_j} (y_{ji} - \bar{y}_j)^2}{\sum_{j=1}^N n_j - N}, \quad (1.7)$$

где  $y_{ji}$  – значение параметра оптимизации для  $i$ -го повторения  $j$ -го опыта матрицы планирования;  $\bar{y}_j$  – среднее значение параметра оптимизации для  $j$ -го опыта.

Строго подходя к статистической обработке полученных измерений  $y_{ji}$ , формулой (1.7) можно пользоваться только при их нормальном распределении. Однако для проверки вида распределения нужно выполнить много повторений каждого из  $N$  опытов матрицы планирования, что приведет к потере одного из основных преимуществ использования математического планирования. Поэтому априори принимаем близость полученных измерений  $y_{ji}$  к нормальному. Это можно допустить, если исследователь уверен, что дисперсии  $S_{Bj}^2$  всех опытов однородны. Обычно такое можно принять в том случае, если значения  $\bar{y}_j$ , полученные для раз-

личных опытов матрицы планирования, изменяются в сравнительно узких пределах (обычно не более чем в 3–5 раз). Если по тем или иным причинам сомневаемся в однородности дисперсий  $S_{B_j}^2$ , то их значения следует рассчитать для каждого опыта:

$$S_{B_j}^2 = \frac{\sum_{j=1}^N (y_{ji} - \bar{y}_j)^2}{(n_j - 1)}, \quad (1.8)$$

а затем по критерию Кохрена ( $f_j = \text{const}$ ) или Бартлетта ( $f_j \neq \text{const}$ ) оценить их однородность [6; 7]. Если проверка показала, что дисперсии  $S_{B_j}^2$  однородны, то рассчитываем суммарную дисперсию  $S_B^2$  воспроизводимости по формуле:

$$S_B^2 = \frac{\sum_{j=1}^N (n_j - 1) \cdot S_{B_j}^2}{\sum_{j=1}^N (n_j - 1)}. \quad (1.9)$$

Если дисперсии  $S_{B_j}^2$  неоднородны, то следует преобразовать полученные данные  $y_{ji}$ , например, извлечь из всех значений корень квадратный или взять логарифм. В крайнем случае, поставить новый план, сузив интервалы варьирования факторов.

### **1.8.2. Оценка значимости коэффициентов**

После определения коэффициентов математической модели следует рассчитать доверительный интервал  $\Delta a_i$  для полученных значений. Вследствие использования кодированных значений уровней факторов доверительные интервалы для всех коэффициентов как при линейных членах, так и при членах взаимодействия равны и рассчитываются по формуле:

$$\Delta a_i = \pm t(\alpha, f) \cdot \frac{S_B}{\sqrt{N \cdot n}}, \quad (1.10)$$

где  $t(\alpha, f)$  – табличное значение критерия Стьюдента для уровня значимости  $\alpha$  и числа степеней свободы  $f$ , по которым рассчитывали стандартное отклонение  $S_B$  воспроизводимости измерения  $y_j$ ;  $N$  – число опытов в матрице планирования;  $n$  – число повторений каждого опыта. Значение  $\Delta a_i$  позволяет установить число значащих цифр в найденных коэффициентах  $a_i$  математической модели. С помощью  $\Delta a_i$  оценивают значимость коэффициентов: коэффициент считается значимым, если соблюдается неравенство:

$$|a_i| > \Delta a_i.$$

В противном случае принимаем, что действие  $i$ -го фактора на отклик  $y_j$  не проявляется на фоне воспроизводимости измерения  $y_j$ .

### 1.9. Оценка адекватности математической модели

Модель называется адекватной, если она с заданной точностью  $S_D^2$  предсказывает значения параметра оптимизации. Поэтому оценка адекватности модели сводится к проверке однородности дисперсии  $S_D^2$  и дисперсии  $S_{AD}^2$ , характеризующей отклонение экспериментальных значений  $\bar{y}_j$  отклика от его теоретического значения  $y_j$ , рассчитанного с помощью исследуемой модели. Значение  $S_{AD}^2$  определяется по формуле:

$$S_{AD}^2 = \frac{\sum_{j=1}^N (\bar{y}_j - y_j)^2}{N - l}, \quad (1.11)$$

где  $l$  – число значимых коэффициентов в исследуемой модели.

Для оценки однородности дисперсий воспользуемся  $F$ -критерием:

$$F = S_{AD}^2 / S_D^2. \quad (1.12)$$

Если  $F < F(\alpha, f_1 = N - l, f_2 = \infty)$ , то модель адекватно описывает процесс; при  $F > F(\alpha, f_1, f_2)$  – модель неадекватна.

Адекватность модели допустимо оценивать с помощью отношения (1.12) только при условии, что  $S_D^2 > S_B^2$ , поэтому чаще опираются на принцип: модель адекватна в случае, если разность  $(\bar{y}_j - y_j)$  определяет воспроизводимостью измерения  $y_j$ . При этом значение дисперсии  $S_{AD}'^2$  рассчитывается по формуле:

$$S_{AD}'^2 = \frac{\sum_{j=1}^N n_j (\bar{y}_j - y_j)^2}{N - l}. \quad (1.13)$$

Формула (1.13) учитывает, что коэффициенты модели вычисляли по средним  $\bar{y}_j$  из  $n_j$  измеренных значений параметра оптимизации. Далее проверяем по  $F$ -критерию однородность дисперсий:

$$F = S_{AD}'^2 / S_B^2. \quad (1.14)$$

Если  $F < F(\alpha, f_1 = N - l, f_2 = \sum_{j=1}^N (n_j - 1))$ , то модель адекватно описывает изучаемый процесс, в противном случае – неадекватно.

Если после оценки значимости коэффициентов модели установили, что они все значимы ( $l = N$ ), то дисперсию адекватности по формулам

(1.11) и (1.13) можно не оценивать, так как при расчете коэффициентов модели решали систему из  $N$  уравнений, соответствующих числу опытов в матрице планирования при  $N$  неизвестных (коэффициенты модели). Решали обычную систему уравнений, а не переопределенную, когда число уравнений превышает число искомых неизвестных величин. При расчете  $y_j$  с помощью этих откалиброванных уравнений получим значения параметра оптимизации, равные экспериментальным  $\bar{y}_j$ , т. е. числители в формулах (1.11) и (1.13) могут отличаться от нуля только за счет погрешности округления при расчете коэффициентов.

Однако при  $l = N$  признать, что модель адекватно описывает функцию (1.1) некорректно, так как в других точках факторного пространства значение  $y_j$ , рассчитанное по этим уравнениям, может значительно отличаться от экспериментальных. Поэтому использовать эту модель при интерпретации механизма или поиска оптимума нецелесообразно. Возникает вопрос: что делать? Следует поставить новый эксперимент, уменьшив интервалы варьирования  $J_i$  факторов.

### 1.10. Интерпретация модели

Независимо от того, планируется ли экстремальный эксперимент или эксперимент для изучения механизма явления, после определения численных значений коэффициентов адекватная математическая модель должна быть интерпретирована. При этом нужно учитывать, что *численное значение коэффициента при линейных членах соответствует вкладу данного фактора в величину параметра оптимизации* при переходе фактора с нулевого уровня на верхний или нижний. Иногда удобно оценивать вклад фактора при переходе от верхнего к нижнему, что соответствует удвоенному значению коэффициента; называется этот вклад основным или главным эффектом или просто эффект фактора. Для качественных факторов, у которых основной уровень не имеет физического смысла, понятие «эффект фактора» является естественным. Поэтому если в эксперименте участвуют качественные факторы, и они значимы, то при интерпретации модели лучше опираться на эффект фактора. Следовательно, чем больше абсолютное значение коэффициента, тем больше влияние этого фактора на изучаемый объект.

При интерпретации модели важно принимать во внимание знаки коэффициентов. Если коэффициент имеет знак плюс, то с увеличением натурального значения уровня фактора параметр оптимизации увеличивается; если знак минус, то параметр оптимизации уменьшается с увеличением значений уровня фактора.

Существенно сложнее интерпретировать значимые коэффициенты при членах двойного, тем более тройного и т. д. взаимодействия. Например, коэффициент  $a_{12}$  характеризует, как изменяется действие фактора  $x_1$

на параметр  $y_j$  при изменении значения уровня фактора  $x_2$ . В равной степени  $a_{12}$  показывает, как изменяется действие фактора  $x_2$  на параметр  $y_j$  при изменении уровня фактора  $x_1$ . Чтобы понять, какая из этих двух гипотез верна, опираться нужно на теоретическое представление об изучаемом процессе или требуется ставить дополнительные эксперименты. Отрицательный знак коэффициента  $a_{12}$  указывает, что с ростом уровня фактора  $x_2$  влияние фактора  $x_1$  на величину  $y_j$  уменьшается, а при положительном – увеличивается.

Значимые коэффициенты тройного и более высокого взаимодействия интерпретировать еще сложнее, хотя на практике бывают модели, в которых коэффициенты парного взаимодействия не значимы, а тройного значимы. К счастью, с этим встречаемся редко.

Ниже при рассмотрении конкретных примеров использования математического моделирования вы получите более полное представление о том, как следует с помощью моделей понимать механизм изучаемых процессов: модель служит подсказкой при вскрытии сущности процесса.

Ортогональность матрицы планирования позволяет получить независимые друг от друга оценки коэффициентов только для модели, включающей линейные эффекты и эффекты взаимодействия. Между тем могут иметь место модели, содержащие квадратичные члены. Попытка построения вектор-столбцов для определения коэффициента при членах  $x_1^2$  и  $x_2^2$  приводит к получению единичных столбцов, совпадающих со столбцом  $x_0$ . Так как эти столбцы неразличимы, то коэффициент  $a_{jj}$  неотделим от коэффициента  $a_0$ . Поэтому последний включает в себя значения свободного члена и вклады квадратичных членов. В этом случае говорят, что имеет место смешанная оценка, которая символически записывается:

$$a_0 \rightarrow \alpha_0 + \sum_{j=1}^K \alpha_{jj},$$

где  $a_0$  – вычисленный нами выборочный коэффициент, а греческими буквами, как принято в статистике, обозначаются неизвестные истинные коэффициенты.

### 1.11. Дробный факторный эксперимент

Нередко количество опытов в полном факторном эксперименте значительно превосходит число значимых коэффициентов математической модели. Например, при постановке четырехфакторного эксперимента число  $N$  опытов в полной матрице планирования равно  $N = 2^4 = 16$ . Если при этом постулируем линейную модель, то число определяемых коэффициентов равно пяти: имеем одиннадцать степеней свободы ( $f = N - 1$ ), которые можно использовать для определения других линейных коэффициентов, сохранив оптимальные свойства матрицы планирования. Этого

можно достичь, если вектор-столбцы  $x_1, x_2, x_3$  будем использовать для нового фактора  $x_4$  (табл. 1.5):

$$x_4 = x_1x_2x_3. \quad (1.15)$$

Матрица из восьми опытов будет полурепликой от матрицы с числом опытов  $2^4$  и обозначается  $2^{4-1}$ . В общем случае для полуреплики используется обозначение  $2^{k-1}$ . Полуреплику, представленную в табл. 1.5, применяют при постановке опытов; значения уровней фактора  $x_4$  изменяются в соответствии с данными последнего столбца табл. 1.5.

Вследствие сокращения числа опытов теряется часть информации, получаемой при полном факторном эксперименте. В этом случае уже не будет тех отдельных оценок коэффициентов, которые имели в моделях, полученных при полном факторном эксперименте: коэффициенты моделей дробного факторного эксперимента будут смешаны с другими эффектами.

Таблица 1.5

Матрица планирования для дробного факторного эксперимента (полуреплика)

№ опыта	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4 = x_1x_2x_3$
1	–	–	–	–
2	+	–	–	+
3	–	+	–	+
4	+	+	–	–
5	–	–	+	+
6	+	–	+	–
7	–	+	+	–
8	+	+	+	+

Эффекты смешения устанавливают с помощью определяющего контраста и генерирующих соотношений. Если левую и правую части равенства (1.15) умножить на  $x_4$ , то получим соотношение:

$$1 = x_1x_2x_3x_4, \quad (1.16)$$

которое называется определяющим контрастом. Чтобы установить эффект, который смешан с данным, например, с эффектом  $x_1$ , помножим обе части определяющего контраста на  $x_1$  и получим  $x_1 = x_1^2x_2x_3x_4$ , так как  $x_1^2 = 1$ , то имеем:

$$x_1 = x_2x_3x_4. \quad (1.17)$$

Выражение (1.17) называется генерирующим соотношением: оно показывает, что коэффициент  $a_1$  характеризует не только коэффициент  $\alpha_1$ , но и коэффициент  $\alpha_{234}$ , т. е.  $a_1 \rightarrow \alpha_1 + \alpha_{234}$ . Аналогично можно найти генерирующие соотношения и для других эффектов полуреплики (табл. 1.5):

$$\begin{array}{ll}
 x_2 = x_1x_3x_4, & \alpha_2 \rightarrow \alpha_2 + \alpha_{134}; \\
 x_3 = x_1x_2x_4, & \alpha_3 \rightarrow \alpha_3 + \alpha_{124}; \\
 x_4 = x_1x_2x_3, & \alpha_4 \rightarrow \alpha_4 + \alpha_{123}; \\
 x_1x_2 = x_3x_4, & \alpha_{12} \rightarrow \alpha_{12} + \alpha_{34}; \\
 x_1x_3 = x_2x_4, & \alpha_{13} \rightarrow \alpha_{13} + \alpha_{24}.
 \end{array}$$

Приведенные выше оценки коэффициентов показывают, что главное условие, допускающее постановку дробных факторных экспериментов: *эффекты взаимодействия, с которыми смешаны исследуемые (чаще линейные) эффекты, должны быть незначимыми.*

Полуреплики, в которых основные эффекты смешаны с трехфакторным взаимодействием, носят название планов с разрешающей способностью IV (по наибольшему числу факторов в определяющем контрасте). Такие планы принято обозначать  $2_{IV}^{4-1}$ . Разрешающая способность будет максимальной, если линейные эффекты смешаны с эффектами взаимодействия наиболее высокого из возможных порядков. При отсутствии априорной информации об эффектах взаимодействия экспериментатор стремится выбрать реплику с наибольшей разрешающей способностью, так как тройные взаимодействия обычно менее важны, чем парные. Если же существует информация об эффектах взаимодействия, то она должна быть использована при выборе реплик.

Если рассмотреть  $2^{5-1}$  полуреплику от  $2^5$ , то при выборе присвоения фактору  $x_5$  у экспериментатора имеется множество вариантов: 22 решения. Однако наибольшей разрешающей способностью будет обладать полуреплика, для которой  $x_5 = x_1x_2x_3x_4$  или  $x_5 = -x_1x_2x_3x_4$ . Определяющим контрастом в этом случае будет  $1 = x_1x_2x_3x_4x_5$  или  $1 = -x_1x_2x_3x_4x_5$ . Обозначим такую полуреплику  $2_V^{5-1}$ .

Уже для пятифакторного эксперимента ставить полуреплику нецелесообразно, так как число опытов (16 опытов) велико. Тем более это справедливо для полуреплик  $2^{6-1}$  и  $2^{7-1}$ , так как эти планы требуют соответственно 32 и 64 опыта. В этом случае выгоднее ставить планы  $2^{6-2}$  и  $2^{7-2}$ , для которых требуется ставить 16 и 32 опыта соответственно. Число опытов ( $N = 32$ ), конечно, много, поэтому для semifакторного эксперимента целесообразно ставить 1/8 реплику, т. е.  $N = 16$ .

*Рассмотрим пятифакторный эксперимент.* При постановке полного факторного эксперимента число опытов  $N = 32$ , при использовании четверть-реплики –  $N = 8$ . С точки зрения сокращения экспериментов эта реплика имеет огромное преимущество. Однако в этом случае теряем часть информации, поэтому до постановки опытов необходимо знать, какую информацию теряем, и как это отразится на наших апостериорных выводах. При выборе присвоений факторам  $x_4$  и  $x_5$  возможно принятие 12 различных решений. Допустим, выбрали вариант:  $x_4 = x_1x_3$  и  $x_5 = x_1x_2x_3$ . Тогда определяющие контрасты  $1 = x_1x_3x_4$  и  $1 = x_1x_2x_3x_5$ . Если перемножить левые и правые части этих определяющих контрастов, то получится

третье соотношение:  $1 = x_2x_4x_5$ . Чтобы полностью охарактеризовать разрешающую способность реплики, необходимо записать *обобщенный определяющий контраст*:

$$1 = x_1x_3x_4 = x_2x_4x_5 = x_1x_2x_3x_5. \quad (1.18)$$

Система смешивания определяется умножением обобщенного определяющего контраста последовательно на  $x_1, x_2, x_3$  и т. д.

$$\begin{aligned} x_1 &= x_3x_4 = x_1x_2x_4x_5 = x_2x_3x_5, & a_1 &\rightarrow \alpha_1 + \alpha_{34} + \alpha_{1245} + \alpha_{235}; \\ x_2 &= x_1x_2x_3x_4 = x_4x_5 = x_1x_3x_5, & a_2 &\rightarrow \alpha_2 + \alpha_{1234} + \alpha_{45} + \alpha_{135}; \\ x_3 &= x_1x_4 = x_2x_3x_4x_5 = x_1x_2x_5, & a_3 &\rightarrow \alpha_3 + \alpha_{14} + \alpha_{2345} + \alpha_{125}; \\ x_4 &= x_1x_3 = x_2x_5 = x_1x_2x_3x_4x_5, & a_4 &\rightarrow \alpha_4 + \alpha_{13} + \alpha_{25} + \alpha_{12345}; \\ x_5 &= x_1x_3x_4x_5 = x_2x_4 = x_1x_2x_3, & a_5 &\rightarrow \alpha_5 + \alpha_{1345} + \alpha_{24} + \alpha_{123}; \\ x_1x_2 &= x_2x_3x_4 = x_1x_4x_5 = x_3x_5, & a_{12} &\rightarrow \alpha_{12} + \alpha_{234} + \alpha_{145} + \alpha_{35}; \\ x_1x_5 &= x_3x_4x_5 = x_1x_2x_4 = x_2x_3, & a_{15} &\rightarrow \alpha_{15} + \alpha_{345} + \alpha_{124} + \alpha_{23}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Получается довольно сложная система смешивания линейных эффектов с эффектами взаимодействия первого, второго, третьего и четвертого порядков. Если, например, при построении модели коэффициенты  $a_{12} \rightarrow \alpha_{12} + \alpha_{234} + \alpha_{145} + \alpha_{35}$  и  $a_{15} \rightarrow \alpha_{15} + \alpha_{345} + \alpha_{124} + \alpha_{23}$  оказались значимыми, то возникают сомнения, можно ли пренебрегать другими парными взаимодействиями, с которыми смешаны линейные эффекты. Тогда следует поставить вторую серию опытов, выбрав нужным образом четверть-реплику. При ее выборе пользуются «правилом перевала», который заключается в том, что вторая четверть-реплика получается из первой путем изменения всех знаков ее матрицы на обратные. Тогда в обобщенном определяющем контрасте тройные произведения имеют знак, противоположный их знаку в первой четверть-реплике. Тройные произведения определяют парные взаимодействия в совместных оценках коэффициентов при линейных членах модели. Усредняя результаты обеих четверть-реплик, можно получить линейные эффекты, не смешанные с парным взаимодействиями.

Как видно из данных, приведенных выше, все линейные эффекты смешаны с эффектами парного взаимодействия, коэффициенты которых нередко бывают значимыми. Следовательно, в этих условиях приходится использовать «правило перевала» для перехода плана к полуреплике.

Для плана  $N = 2^6$  лучше ставить четверть реплики, т. е. факторам  $x_6$  и  $x_5$  делать присвоения. Чтобы уменьшить число опытов в матрице планирования, сделали такие присвоения:

$$x_6 = x_1x_2x_3x_4 \text{ и } x_5 = x_2x_3. \quad (1.20)$$

Присвоение для  $x_6$  сделано, опираясь на общие рекомендации, а присвоение фактора  $x_5$  выполнено на основе априорной информации об изучаемом объекте: фактор  $x_5$  не связан с факторами  $x_2$  и  $x_3$ . Повторное рассмотрение четверть реплики для  $N = 2^6$  позволит закрепить материал по оцениванию эффектов смешения.

Для присвоений (1.20) получим определяющие контрасты  $1 = x_1x_2x_3x_4x_6$  и  $1 = x_2x_3x_5$ ; перемножив их левые и правые части, получим:  $1 = x_1x_4x_5x_6$ . Тогда обобщенный определяющий контраст:

$$1 = x_2x_3x_5 = x_1x_4x_5x_6 = x_1x_2x_3x_4x_6. \quad (1.21)$$

Используя (1.21), получим генерирующие соотношения и установим эффекты смешения:

$x_1 = x_1x_2x_3x_5 = x_4x_5x_6 = x_2x_3x_4x_6,$	$a_1 \rightarrow \alpha_1 + \alpha_{1235} + \alpha_{456} + \alpha_{2346};$
$x_2 = x_3x_5 = x_1x_2x_4x_5x_6 = x_1x_3x_4x_6,$	$a_2 \rightarrow \alpha_2 + \alpha_{35} + \alpha_{12456} + \alpha_{1346};$
$x_3 = x_2x_5 = x_1x_3x_4x_5x_6 = x_1x_2x_4x_6,$	$a_3 \rightarrow \alpha_3 + \alpha_{25} + \alpha_{13456} + \alpha_{1246};$
$x_4 = x_2x_3x_4x_5 = x_1x_5x_6 = x_1x_2x_3x_6,$	$a_4 \rightarrow \alpha_4 + \alpha_{2345} + \alpha_{156} + \alpha_{1236};$
$x_1x_2 = x_1x_3x_5 = x_2x_4x_5x_6 = x_3x_4x_6,$	$a_{12} \rightarrow \alpha_{12} + \alpha_{135} + \alpha_{2456} + \alpha_{346};$
$x_1x_3 = x_1x_2x_5 = x_3x_4x_5x_6 = x_2x_4x_6,$	$a_{13} \rightarrow \alpha_{13} + \alpha_{125} + \alpha_{3456} + \alpha_{246};$
$x_1x_4 = x_1x_2x_3x_4x_5 = x_5x_6 = x_2x_3x_6,$	$a_{14} \rightarrow \alpha_{14} + \alpha_{12345} + \alpha_{56} + \alpha_{236};$
$x_1x_5 = x_1x_2x_3 = x_4x_6 = x_2x_3x_4x_5x_6,$	$a_{15} \rightarrow \alpha_{14} + \alpha_{123} + \alpha_{46} + \alpha_{23456};$
$x_1x_6 = x_1x_2x_3x_5x_6 = x_4x_5 = x_2x_3x_4,$	$a_{16} \rightarrow \alpha_{16} + \alpha_{123456} + \alpha_{45} + \alpha_{234};$
$x_2x_6 = x_3x_5x_6 = x_1x_2x_4x_5 = x_1x_3x_4,$	$a_{26} \rightarrow \alpha_{26} + \alpha_{356} + \alpha_{1245} + \alpha_{134};$
$x_3x_6 = x_2x_5x_6 = x_1x_3x_4x_5 = x_1x_2x_4,$	$a_{36} \rightarrow \alpha_{36} + \alpha_{256} + \alpha_{1345} + \alpha_{124} \text{ и т. д.}$

С ростом числа факторов можно увеличивать дробность реплик. Например, для полного semifакторного эксперимента нужно поставить 128 опытов, в то время как использование 1/8-реплики, т. е.  $2^{7-3}$ , позволяет ограничиться 16 опытами. В этом случае для трех факторов следует воспользоваться вектор-столбцами взаимодействий, что существенно усложняет систему смешивания эффектов.

Эффективность применения дробных реплик зависит от удачного выбора системы смешивания линейных эффектов с эффектами взаимодействия, а также от умелой стратегии экспериментирования, если окажется, что часть эффектов взаимодействия значима. Априорные сведения о взаимодействии изучаемых факторов могут оказать большую услугу исследователю. Здесь следует руководствоваться правилом: нужно помещать новый фактор в вектор-столбец матрицы, принадлежащий взаимодействию, которым можно пренебречь.

## 1.12. Движение по градиенту

При математическом планировании эксперимента с целью оптимизации условий анализа полученную адекватную математическую модель используют для поиска оптимума. Наикратчайший путь движения к оптимуму – это направление градиента функции отклика, т. е. математической модели изучаемого процесса. Градиент  $\nabla\varphi$  непрерывной однозначной функции  $\varphi$  есть вектор:

$$\nabla \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} i + \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} j + \dots + \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} k, \quad (1.22)$$

где  $\frac{\partial \varphi}{\partial x_i}$  – частная производная функция  $\varphi$  по  $i$ -му фактору;  $i, j, \dots, l, \dots, k$  –

единичные векторы в направлении координатных осей.

При дифференцировании полиномиальной многомерной линейной функции (1.2) получим, что частные производные по факторам равны коэффициентам  $a_i$ ; единичные векторы – это интервалы варьирования  $J_i$  факторов. Таким образом, если будем изменять одновременно значения всех значимых факторов на величины  $a_i J_i$ , то будем двигаться наискратчайшим путем к оптимуму (крутое восхождение). Крутое восхождение сохранится, если значения  $a_i J_i$  для всех значимых факторов одновременно будут умножены на одно и то же положительное число  $m$ . Величина  $L_i = m a_i J_i$  называется шагом движения по градиенту. Коэффициент  $m$  позволяет регулировать величину шага  $L_i$  движения по градиенту: при  $m > 1$  шаг движения увеличивается, при  $m < 1$  – уменьшается.

Выбор шага движения  $L_i$  – еще один этап в планировании эксперимента, для которого не существует формализованного решения. Небольшой шаг потребует значительного числа опытов при движении к оптимуму, но большой шаг увеличивает вероятность пропуска области оптимума. Поэтому здесь вновь требуется опыт исследователя, основанный на использовании априорной информации. Во всяком случае, аналогично выбору интервала варьирования факторов, при выборе значения  $m$  руководствуются правилом: нижняя граница  $L_i$  задается возможностью независимого фиксирования уровней факторов для двух соседних опытов, а верхняя – областью определения факторов.

Для облегчения работы при умножении на  $m$  шаги  $L_i$  обычно округляют. Качественные факторы при крутом восхождении не участвуют: они либо фиксируются на лучшем уровне, либо восхождение совершают дважды для каждого уровня в отдельности. Незначимые факторы в движении по градиенту стабилизируют на любом уровне в интервале  $\pm 1$ . Если нет специальных соображений, то выбирают нулевой уровень. Условия проведения опытов получают добавлением выбранных шагов  $L_i$  к натуральным значениям ( $\tilde{x}_{0i}$ ) нулевых уровней факторов.

Для определения коэффициентов математической модели нами уже поставлено  $N$  опытов, поэтому опыты крутого восхождения будем нумеровать, начиная с  $N + 1$ . Для любого  $i$ -го фактора получим следующие натуральные значения уровней для проведения опытов:

$$\begin{aligned} \tilde{x}_{i,N+1} &= \tilde{x}_{0i} + L_i; \\ \tilde{x}_{i,N+2} &= \tilde{x}_{i,N+1} + L_i = \tilde{x}_{0i} + 2L_i; \\ \tilde{x}_{i,N+f} &= \tilde{x}_{0i} + fL_i. \end{aligned} \quad (1.23)$$

### 1.13. Расчет мысленных опытов

Прежде чем перейти к постановке опытов, целесообразно с помощью математической модели рассчитать ожидаемые значения параметра оптимизации, т. е. провести мысленные опыты. При этом следует помнить, что модель составлена для кодированных значений уровней факторов, поэтому с помощью формулы (1.5) натуральные значения  $\tilde{x}_{i,N+f}$  нужно пересчитать в кодированные и их использовать при оценке значений  $y_j$ :

$$\begin{aligned}x_{i,N+1} &= \frac{\tilde{x}_{i,N+1} - \tilde{x}_{0i}}{J_i} = \frac{\tilde{x}_{0i} + L_i - \tilde{x}_{0i}}{J_i} = \frac{L_i}{J_i}, \\x_{i,N+2} &= \frac{\tilde{x}_{0i} + 2L_i - \tilde{x}_{0i}}{J_i} = \frac{2L_i}{J_i}, \\x_{i,N+f} &= \frac{\tilde{x}_{0i} + fL_i - \tilde{x}_{0i}}{J_i} = \frac{fL_i}{J_i},\end{aligned}\tag{1.24}$$

где  $J_i$  – интервал варьирования  $i$ -го фактора.

Такие расчеты проводят для всех факторов, по которым выполняют крутое восхождение. При проведении мысленных опытов кодированные значения уровней факторов подставляют в математическую модель. Для опыта  $(N+f)$  получаем следующее значение параметра оптимизации:

$$y_{N+f} = a_0 + a_1 \frac{fL_1}{J_1} + a_2 \frac{fL_2}{J_2} + a_3 \frac{fL_3}{J_3} \dots\tag{1.25}$$

Рассмотрим крутое восхождение на конкретном примере повышения чувствительности определения Nb в редкометалльных рудах (п. 1.4). В качестве параметра оптимизации выбрали контрастность линий спектра  $y_j = I_n/I_\phi$ , где  $I_n$  и  $I_\phi$  – соответственно интенсивность NbK $\alpha$ -линии, зарегистрированная от какого-либо образца с малым содержанием Nb, и интенсивность фона, измеренная от фонового образца, состоящего из SiO<sub>2</sub>. Факторами служили напряжение ( $x_1$ ), сила тока ( $x_2$ ) на рентгеновской трубке и материал ее анода ( $x_3$ ). Так же как в примере, приведенном в п. 1.4, рентгеновскую трубку спектрометра питали от аппарата ВИП 50–100, поэтому, как показано в п. 1.4, области определения факторов:  $20 \leq \tilde{x}_1 \leq 45$  кВ и  $20 \leq \tilde{x}_2 \leq 75$  мА. Оценивали эффективность ( $x_3$ ) применения рентгеновских трубок с анодами из палладия (верхний уровень) и вольфрама (нижний уровень). За нулевой уровень приняли  $\tilde{x}_{01} = V = 40$  кВ и  $\tilde{x}_{02} = i = 50$  мА; интервалы варьирования  $J_1 = 5$  кВ и  $J_2 = 6$  мА.

После постановки опытов полного факторного эксперимента ( $N = 8$ ) получили следующую адекватную модель:

$$y = 5,2 + 1,7x_1 + 1,2x_2 - 0,2x_3.\tag{1.26}$$

Качественный фактор в «крутом восхождении» не участвует: несколько лучшая контрастность имеет место при использовании трубки с вольфрамовым анодом, поэтому ее использовали при совершении «крутого восхождения».

Теперь следует выбрать шаг движения по градиенту:  $L_1 = 1,7 \times 5 = 8,5$  кВ и  $L_2 = 1,2 \times 6 = 7,2$  мА. При таких значениях  $L_1$  и  $L_2$  условия проведения опыта составляют:

$$\tilde{x}_1 = \tilde{x}_{01} + L_1 = 40 + 8,5 = 48,5 \text{ кВ} \quad \text{и} \quad \tilde{x}_2 = \tilde{x}_{02} + L_2 = 50 + 7,2 = 57,2 \text{ мА}.$$

Таким образом, при постановке всего одного опыта для фактора  $x_1$  вышли за его область определения, что указывает на необходимость уменьшения значений  $L_1$  и  $L_2$ . Уменьшим  $L_1$  и  $L_2$  в 6 раз ( $m = 1/6$ ):  $L_1 = 8,5/6 = 1,42 \approx 1,4$  кВ и  $L_2 = 7,2/6 \approx 1,2$  мА. Следовательно, условия постановки опытов при крутом восхождении в натуральных значениях уровней факторов равны:

$$\begin{aligned} \text{опыт 9:} \quad & \tilde{x}_1 = 40 + 1,4 = 41,4 \text{ кВ}, \quad \tilde{x}_2 = 50 + 1,2 = 51,2 \text{ мА}; \\ \text{опыт 10:} \quad & \tilde{x}_1 = 41,4 + 1,4 = 42,8 \text{ кВ}, \quad \tilde{x}_2 = 51,2 + 1,2 = 52,4 \text{ мА}; \\ \text{опыт 11:} \quad & \tilde{x}_1 = 42,8 + 1,4 = 44,2 \text{ кВ}, \quad \tilde{x}_2 = 52,4 + 1,2 = 53,6 \text{ мА}; \\ \text{опыт 12:} \quad & \tilde{x}_1 = 44,2 + 1,4 = 45,6 \text{ кВ}, \quad \tilde{x}_2 = 53,6 + 1,2 = 54,8 \text{ мА}. \end{aligned} \tag{1.27}$$

Как видно, уже опыт 12 поставить не представляется возможным, так как вышли за область определения фактора  $\tilde{x}_1$ . Однако с учетом того, что сила тока, прилагаемая к трубке,  $\tilde{x}_2 = 54,8$  мА, ее мощность  $W$  для опыта 12 равна  $W \approx 45,6 \cdot 0,0548 = 2,5$  кВт, а мощность, которую допустимо прилагать к этой трубке, – 3,5 кВт (см. п. 1.4), то опыт 12 можно еще реализовать.

Для расчета значений параметра оптимизации (контрастность спектра) по модели (1.26) следует натуральные величины уровней факторов, используемые в опытах 9–12, выразить через кодированные (см. формулы (1.24)):

$$\begin{aligned} \text{опыт 9:} \quad & x_1 = \frac{41,4 - 40}{5} = 0,28, \quad x_2 = \frac{51,2 - 50}{6} = 0,2; \\ \text{опыт 10:} \quad & x_1 = \frac{42,8 - 40}{5} = 0,56, \quad x_2 = \frac{52,4 - 50}{6} = 0,4; \\ \text{опыт 11:} \quad & x_1 = \frac{44,2 - 40}{5} = 0,84, \quad x_2 = \frac{53,6 - 50}{6} = 0,6; \\ \text{опыт 12:} \quad & x_1 = \frac{45,6 - 40}{5} = 1,12, \quad x_2 = \frac{54,8 - 50}{6} = 0,8. \end{aligned} \tag{1.28}$$

С их помощью проведем мысленные опыты с использованием модели (1.26):

$$y_9 = 5,2 + 1,7 \cdot 0,28 + 1,2 \cdot 0,2 = 5,92;$$

$$y_{10} = 5,2 + 1,7 \cdot 0,56 + 1,2 \cdot 0,4 = 6,63;$$

$$y_{11} = 5,2 + 1,7 \cdot 0,84 + 1,2 \cdot 0,6 = 7,35;$$

$$y_{12} = 5,2 + 1,7 \cdot 1,12 + 1,2 \cdot 0,8 = 8,06.$$

Безусловно, рассчитанные  $y_j$  необходимо подтвердить экспериментально, используя натуральные значения  $\tilde{x}_i$  уровней факторов.

## Глава 2

# ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ РЕШЕНИИ МЕТОДИЧЕСКИХ ЗАДАЧ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### 2.1. Выбор оптимальных условий сплавления силикатных проб с флюсом при их подготовке к рентгенофлуоресцентному анализу [10]

Нередко априорной информации бывает недостаточно для выбора условий проведения математического планирования: трудно выбрать параметр оптимизации, факторы, установить их области определения и под-область факторного пространства для постановки плана. В таких случаях целесообразно выполнить однофакторные эксперименты для расширения информации об изучаемом процессе.

С аналогичной ситуацией столкнулись при выборе условий подготовки проб шихты глиноземного производства к РФА. Пробы гомогенизировали сплавлением их с флюсом, представляющим смесь 1,5 частей борной кислоты и 1 части углекислого лития. Для сплавления смесь пробы и флюса в тигле из сплава благородных металлов (5% Au + 5% Rh + + 90% Pt) помещали в высокочастотную индукционную печь. Полученный расплав охлаждался струей воздуха в тигле. Стеклоянный диск легко отделялся от стенок тигля.

Эксперимент планировали с целью определения условий сплавления, при которых получались бы излучатели, с высокой точностью воспроизводящие интенсивности аналитических линий определяемых элементов. Поэтому в качестве параметра оптимизации целесообразно использовать коэффициент вариации  $V_{\text{ин}}$ , характеризующий погрешность подготовки проб сплавлением. Для определения этого параметра результаты измерений рентгеновской флуоресценции от дисков, приготовленных в условиях, заданных матрицей планирования, следует обработать по одноступенчатой схеме дисперсионного анализа. Чтобы обеспечить достаточно надежное определение величины  $V_{\text{ин}}$ , для каждого опыта необходимо приготовить не менее 20 сплавов. Для оценки адекватности модели опыты должны быть повторены, по крайней мере, дважды. Таким образом, при постановке трехфакторного эксперимента необходимо приготовить 320 стеклянных дисков. Трудоемкость и невысокая точность определения величины  $V_{\text{ин}}$  препятствуют применению этого параметра оптимизации.

Таким образом, рассмотренный параметр оптимизации эффективно оценивает функционирование системы, но его определение очень трудо-

емко и статистически неэффективно (см. п. 1.2). Поэтому до постановки математического планирования эксперимента проводились исследования по выбору параметра оптимизации.

Рассматривали возможность использования двух других параметров  $y_j$ , косвенно характеризующих значение  $V_{\text{пн}}$ : оценка гомогенности получаемых сплавов, во-первых, оптическим методом (второй параметр оптимизации), во-вторых, с помощью рентгеновского микроанализатора (третий параметр оптимизации). Чтобы проверить возможность использования новых параметров оптимизации для выбора условий сплавления, было поставлено три опыта, характеризующихся различными условиями сплавления. В условиях каждого опыта было сплавлено по 20 дисков и от каждого диска дважды независимо регистрировали интенсивности  $K\alpha$ -линий Al, Si и Ca.

Результаты измерения обработали по схеме однофакторного дисперсионного анализа [6; 7] и определили значения  $V_{\text{пн}}$ . Из 60 приготовленных дисков произвольно взяли по два образца для каждого опыта. Поперечные срезы этих образцов после шлифовки рассматривали под оптическим микроскопом и подсчитывали число  $D$ -дефектов на определенной площади образца, т. е. определяли второй параметр оптимизации. Третьим параметром оптимизации служил коэффициент вариации  $V_{\text{н}}$ , характеризующий неравномерность распределения Al, Si и Ca на некотором произвольном участке отшлифованного поперечного среза образца. Для определения величины  $V_{\text{н}}$  на ленте потенциометра рентгеновского микроанализатора записывали распределение интенсивности ( $I_j$ )  $K\alpha$ -линий указанных элементов. Через равные интервалы с ленты снимали отсчеты интенсивности  $I_j$  и рассчитывали значение  $V_{\text{н}}$ , характеризующее неравномерность распределения компонентов по толщине диска.

Преимуществом новых параметров оптимизации является существенно меньшее число сплавленных дисков. Для построения математической модели при реализации плана трехфакторного эксперимента достаточно изготовить только 16 сплавов. Наиболее простым по аппаратурному исполнению и менее трудоемким является использование в качестве параметра оптимизации результатов оценки гомогенности оптическим методом (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Сопоставление параметров оптимизации

№ опыта	Параметр оптимизации		
	$V_{\text{пн}}, \%$	$V_{\text{н}}, \%$	$D$
1	0,35	7,5	19
2	0,85	–	22
3	1,05	5,5	39

Удовлетворительное согласие имеет место между величинами  $V_{\text{пн}}$  и  $D$ . Данные микроанализа ( $V_{\text{н}}$ ) противоречат выводам, полученным при использовании в качестве  $y_j$  величины  $V_{\text{пн}}$ . Это вызвано тем, что основной вклад в величину  $V_{\text{н}}$  вносит статистическая погрешность (коэффициент вариации  $V_{\text{ст}}$ ) счета: с увеличением степени разбавления шихты флюсом значение  $V_{\text{ст}}$  возрастает, и на ее фоне изменение однородности диска не фиксируется. Следовательно, для шихты параметр оптимизации  $V_{\text{н}}$  является неэффективным, поэтому предпочтение следует отдать оптическому микроскопу.

Следует отметить, что при выборе параметра оптимизации для оценки условий сплавления бокситов более эффективным был параметр  $V_{\text{н}}$ , в то время как использование величины  $D$  не дало положительных результатов вследствие большого числа дефектов в срезе сплава.

Проведенные исследования позволили сделать некоторые рекомендации по выбору параметра оптимизации при поиске условий сплавления порошковых проб с флюсом. Наиболее надежным и с физической точки зрения обоснованным параметром оптимизации является погрешность пробоподготовки  $V_{\text{пн}}$ . Однако трудоемкость и низкая точность определения этого параметра затрудняют его применение. Использование в качестве параметра оптимизации числа  $D$ -дефектов, установленных с помощью микроскопа, можно рекомендовать в том случае, если их число, приходящееся на единицу площади поперечного среза образца, невелико. Если в образце имеется большое число дефектов, то в качестве параметра оптимизации лучше использовать значение  $V_{\text{н}}$ , установленное по данным рентгеновского микроанализа. В этом случае сначала следует качественно установить, какие элементы распределены в образце неравномерно. Если их несколько, то для расчета параметра оптимизации лучше выбирать элемент, имеющий более высокую интенсивность аналитической линии, чтобы уменьшить погрешность  $V_{\text{ст}}$ . Следует отметить, что измерению этого параметра является операцией более трудоемкой по сравнению с определением  $D$ .

*Выбор факторов.* Из литературных источников известно, что при подготовке проб к РФА на основе сплавления, качество стеклянных дисков зависит от многих факторов: химического состава флюса ( $x_1$ ), времени ( $x_2$ ) и температуры ( $x_3$ ) сплавления, массового соотношения между пробой и флюсом ( $x_4$ ), типа тигля ( $x_5$ ) и муфеля ( $x_6$ ), используемых при сплавлении, добавок ( $x_7$ ) различных веществ, повышающих однородность и прочность дисков, условий ( $x_8$ ) формования излучателя из расплава пробы с флюсом [11].

Полный факторный эксперимент с учетом всех перечисленных факторов практически неосуществим, а использование дробной реплики нецелесообразно, так как действие многих факторов взаимосвязано. Поэтому, опираясь на литературные источники, следует отсеять действие некоторых факторов.

При сплавлении силикатных материалов наиболее эффективным является флюс, состав которого приведен выше (1,5 части  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 1 часть  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) [11]. Тигли из сплавов благородных металлов удобны тем, что их стенки не смачиваются расплавом, поэтому последний легко удаляется из тигля без остатка. Предпочтение отдали этим тиглям.

Расплав выливали в центр ограничительного кольца, расположенного на гладкой металлической поверхности, нагретой примерно до  $300^\circ\text{C}$ , и сверху образовавшуюся каплю прижимали нагретым плунжером. Этот способ приготовления излучателей также был разработан нами до постановки математического планирования. Способ экспрессен, прост в реализации, поэтому совершенствованием его на этом этапе методических разработок не занимались.

Для повышения разлагающей способности флюса и прочности получаемых дисков, а также для снижения взаимного влияния элементов в смесь пробы с флюсом добавляют в существенных количествах оксиды La или Ba [11], в небольших количествах иодиды или бромиды щелочных металлов [12; 13]. Чтобы не снижать чувствительность анализа, тяжелые компоненты в смесь не вводили. Считали целесообразным оценить эффективность введения KI, добавка которого увеличивала поверхностное натяжение расплава, что снижало смачиваемость стенок тиглей [12].

Таким образом, при выборе оптимальных условий сплавления шихты с флюсом в качестве факторов использовали степень разбавления пробы с флюсом ( $x_1$ ), величину добавки KI ( $x_2$ ) и температуру сплавления смеси ( $x_3$ ). Теперь нужно установить области определения факторов.

Согласно литературным данным [11], разбавление  $\eta$  пробы флюсом менее чем в два раза не проводится; наибольшее соотношение пробы и флюса 1:15, но обычно не превышает 1:9. Поэтому за нижнюю границу области определения фактора  $x_1$  приняли  $\eta = 2$ , а за верхнюю –  $\eta = 10$ , т. е.  $2 \leq x_1 \leq 10$ .

Область определения фактора  $x_2$  устанавливали экспериментально, изменяя количество добавляемого вещества KI от 0,1 до 3,0%. При этом поставили шесть опытов. При добавлении в смесь пробы с флюсом 0,1% KI состояние расплава изменялось мало. Если добавить 1% KI, то повышается подвижность сплава, создается впечатление, что он стал жиже. Если ввести 3% KI, то поверхностное натяжение расплава настолько велико, что таблетка при остывании деформируется. Таким образом, область определения фактора  $x_2$  в процентах:  $0,1 \leq x_2 \leq 2,5$ . Учитывая, что при постановке опытов матрицы планирования масса сплаваемого вещества, помещаемого в тигель, составляет 6000 мг, область определения  $x_2$  будет равна: нижний предел  $6000 \text{ мг} \cdot 0,001 = 6 \text{ мг}$ , верхний –  $6000 \text{ мг} \cdot 0,025 = 150 \text{ мг}$ . Таким образом, область определения  $6 \leq x_2 \leq 150 \text{ мг}$ .

Область определения фактора  $x_3$  зависит от температуры плавления флюса (около  $900^{\circ}\text{C}$ ) и наибольшей температуры, которую обеспечивает используемая печь:  $900 \leq x_3 \leq 1300^{\circ}\text{C}$ .

Результаты наших опытов показывают, что диапазон изменения параметра оптимизации узок, поэтому интервалы варьирования факторов должны быть широкими. При выборе нулевого уровня и интервалов варьирования факторов учитывали, что, во-первых, эффективнее иметь значения уровней факторов, смещенные в сторону низких границ их областей определения, во-вторых, области определения факторов  $x_1$  и  $x_3$  узкие. Выбранные натуральные значения  $\tilde{x}_{0i}$  и  $J_i$  приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Условия планирования эксперимента

Продукт	Фактор	Нулевой уровень	Интервал варьирования
Шихта	$x_1$ – степень разбавления пробы флюсом, раз	4	1
	$x_2$ – величина добавки, мг	40	20
	$x_3$ – температура сплавления, град	1150	100

Каждый опыт матрицы планирования, приведенной в табл. 2.3, повторили трижды ( $n = 3$ ) и полученные при этом значения  $y_{ji}$  представили в этой же табл. 2.3.

Таблица 2.3

Матрица планирования для проведения эксперимента и полученные значения  $y_{ji}$

№ опыта	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_{ji}$			$\bar{y}_j$	$y_{ji} - \bar{y}_j$		
				$y_{j1}$	$y_{j2}$	$y_{j3}$		$\Delta y_{j1}$	$\Delta y_{j2}$	$\Delta y_{j3}$
1	–	–	–	32	30	39	34	-2	-4	5
2	+	–	–	8	3	5	5	3	-2	0
3	–	+	–	25	18	17	20	5	-2	-3
4	+	+	–	15	20	–	17	-2	3	–
5	–	–	+	52	43	39	45	7	-2	-6
6	+	–	+	7	11	8	9	-2	2	-1
7	–	+	+	13	16	17	15	-2	1	2
8	+	+	+	7	6	8	7	0	-1	1

Отметим, что при постановке опытов навески пробы, флюса и добавки К1 выбирались такими, чтобы суммарная масса сплаваемого материала была равна 6 г. Кроме того, при постановке четвертого опыта матрицы

планирования одно измерение содержало грубую ошибку, поэтому его исключили из рассмотрения.

На основе результатов повторных измерений рассчитали дисперсию  $S_B^2$ , характеризующую воспроизводимость определения параметра оптимизации:

$$S_B^2 = \frac{\sum_j^N \sum_i^{n_j} (y_{ji} - \bar{y}_j)^2}{\sum_{j=1}^N n_j - N} = \frac{218}{23-8} = 14,5;$$

и доверительный интервал коэффициентов:

$$\Delta a_i = t(\alpha, f) \cdot \frac{S_B}{\sqrt{N \cdot n}} = \frac{2,13 \cdot 3,81}{\sqrt{8 \cdot 3}} = 1,7.$$

Используя средние значения  $\bar{y}_j$  и матрицу планирования (табл. 2.4), по формуле (1.6) определим коэффициенты:

$$a_0 = \frac{1}{8}(34 + 5 + 20 + 17 + 45 + 9 + 15 + 7) = \frac{152}{8} = 19,0;$$

$$a_1 = \frac{1}{8}(-34 + 5 - 20 + 17 - 45 + 9 - 15 + 7) = -\frac{76}{8} = -9,5;$$

$$a_2 = \frac{1}{8}(-34 - 5 + 20 + 17 - 45 - 9 + 15 + 7) = -\frac{34}{8} = -4,3;$$

$$a_3 = \frac{1}{8}(-34 - 5 - 20 - 17 + 45 + 9 + 15 + 7) = -\frac{1}{8} = 0;$$

$$a_{12} = \frac{1}{8}(34 - 5 - 20 + 17 + 45 - 9 - 15 + 7) = \frac{54}{8} = 6,8;$$

$$a_{13} = \frac{1}{8}(34 - 5 + 20 - 17 - 45 + 9 - 15 + 7) = -\frac{12}{8} = -1,5;$$

$$a_{23} = \frac{1}{8}(34 + 5 - 20 - 17 - 45 - 9 + 15 + 7) = -\frac{30}{8} = -3,8;$$

$$a_{123} = \frac{1}{8}(-34 + 5 + 20 - 17 + 45 - 9 - 15 + 7) = \frac{2}{8} = 0,25.$$

Таблица 2.4

Матрица планирования для расчета коэффициентов математической модели и дисперсии  $S_{Ад}^2$

№ опыта	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_2x_3$	$x_1x_3$	$x_1x_2x_3$	Значение параметра оптимизации		Результаты расчета	
									$\bar{y}_j$	$y_j$	$\bar{y}_j - y_j$	$n_j(\bar{y}_j - y_j)^2$
1	+	-	-	-	+	+	+	-	34	35,8	-1,8	9,72
2	+	+	-	-	-	+	-	+	5	3,2	1,8	9,72
3	+	-	+	-	-	-	+	+	20	21,2	-1,2	4,32
4	+	+	+	-	+	-	-	-	17	15,8	1,2	2,88
5	+	-	-	+	+	-	-	+	45	43,4	1,6	7,68
6	+	+	-	+	-	-	+	-	9	10,8	-1,8	9,72
7	+	-	+	+	-	+	-	-	15	13,5	1,5	6,75
8	+	+	+	+	+	+	+	+	7	8,2	-1,2	4,32

С учетом значимости коэффициентов математическая модель процесса сплавления принимает следующий вид:

$$y = 19 - 9,5x_1 - 4,3x_2 + 6,8x_1x_2 - 3,8x_2x_3. \quad (2.1)$$

С помощью выражения (2.1) рассчитаем теоретические значения  $y_j$  параметра оптимизации для опытов, условия которых приведены в табл. 2.4:

$$y_1 = 19 + 9,5 + 4,3 + 6,8 - 3,8 = 35,8;$$

$$y_2 = 19 - 9,5 + 4,3 - 6,8 - 3,8 = 3,2;$$

$$y_3 = 19 + 9,5 - 4,3 - 6,8 + 3,8 = 21,2;$$

$$y_4 = 19 - 9,5 - 4,3 + 6,8 + 3,8 = 15,8;$$

$$y_5 = 19 + 9,5 + 4,3 + 6,8 + 3,8 = 43,4;$$

$$y_6 = 19 - 9,5 + 4,3 - 6,8 + 3,8 = 10,8;$$

$$y_7 = 19 - 9,5 - 4,3 - 6,8 - 3,8 = 13,5;$$

$$y_8 = 19 - 9,5 - 4,3 + 6,8 - 3,8 = 8,2.$$

По формуле (1.13), используя промежуточные расчеты, приведенные в табл. 2.4, вычислим дисперсию  $S_{Ад}^2$  адекватности:

$$S_{Ад}^2 = \frac{\sum_{j=1}^N n_j (\bar{y}_j - y_j)^2}{N - l} = \frac{55,11}{8 - 5} = 18,4$$

и оценим адекватность модели (2.1):

$$F = \frac{S_{AD}^2}{S_B^2} = \frac{18,4}{14,5} = 1,3 < F(0,05; 3; 15) = 3,3.$$

Модель (2.1) адекватно описывает процесс сплавления материала шихты глиноземного производства с флюсом.

Прежде чем перейти к крутому восхождению, целесообразно дать толкование процесса сплавления, опираясь на модель (2.1). Однородность дисков повышается с увеличением степени разбавления пробы флюсом и количества введенного йодистого калия. Значимость коэффициента  $a_{12}$  обусловлена тем, что с увеличением разбавления пробы флюсом влияние добавки КИ на качество дисков снижается. Отсутствие зависимости качества дисков от температуры сплавления, возможно, обусловлено тем, что в условиях нашего эксперимента оптимальное значение  $\tilde{x}_3$  находится ориентировочно в середине подобласти фактора  $x_3$ , выбранной для постановки эксперимента. При  $\tilde{x}_3 = 1050^\circ\text{C}$  (нижний уровень) проба с флюсом взаимодействует недостаточно эффективно, а при  $\tilde{x}_3 = 1250^\circ\text{C}$  (верхний уровень) качество дисков снижается из-за неустойчивой работы высокочастотной печи, так как этот режим работы печи близок к ее предельно допустимой нагрузке. Поэтому при крутом восхождении значение третьего фактора целесообразно стабилизировать на нулевом уровне ( $\tilde{x}_{03} = 1150^\circ\text{C}$ ). Можно предположить, что причины значимости коэффициента  $a_{23}$  заключается в следующем. При добавлении КИ в расплавленную смесь визуально наблюдается снижение вязкости и увеличение подвижности капли расплава, благодаря этому повышается однородность диска. Возрастание температуры также снижает вязкость расплава, поэтому с увеличением уровня фактора  $x_3$  диски такой же однородности можно получить при добавлении меньшего количества КИ.

Крутое восхождение совершаем, изменяя значения факторов  $\tilde{x}_1$  и  $\tilde{x}_2$ . Шаги движения по градиенту для этих факторов равны соответственно  $L_1 = a_1 J_1 = 9,5 \cdot 1 = 9,5$ ;  $L_2 = a_2 J_2 = 4,3 \cdot 20 = 86$ . Получены большие значения шагов: для фактора  $x_1$  уже в первом опыте выходим за область определения, а для фактора  $x_2$  – во втором опыте. Уменьшив их значения в 30 раз, получим  $L_1 = 9,5 : 30 = 0,32 \approx 0,3$ ;  $L_2 = 86 : 30 = 2,87 \approx 3$ .

Рассчитаем натуральные значения уровней факторов для опытов крутого восхождения. Восемь опытов мы уже поставили при получении моделей, поэтому можно записать значения факторов для опытов 9, 10 и др. (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Условия постановки опытов и результаты  
крутого восхождения к оптимуму

№ опыта	Значения уровней факторов				Значение параметра оптимизации	
	натуральное		кодированное		теоретическое	экспериментальное
	$\tilde{x}_1$	$\tilde{x}_2$	$x_1$	$x_2$		
9	4,3	43	0,3	0,15	16	19±5
10	4,6	46	0,6	0,30	13	–
11	4,9	49	0,9	0,45	11	14±5
12	5,2	52	1,2	0,60	10	7±2
13	5,5	55	1,5	0,75	9	6±2
14	5,8	58	1,8	0,90	9	12±5
15	6,1	61	2,1	1,05	10	10±2
16	6,4	64	2,4	1,20	–	–
17	6,7	67	2,7	1,35	12	17±5

Для опыта 9 (табл. 2.5) значения уровней факторов равны:

– натуральные

$$(\tilde{x}_9)_1 = \tilde{x}_{01} + L_1 = 4 + 0,3 = 4,3; \quad (\tilde{x}_9)_2 = \tilde{x}_{02} + L_2 = 40 + 3 = 43;$$

– кодированные:

$$(x_9)_1 = \frac{(\tilde{x}_9)_1 - \tilde{x}_{01}}{J_1} = \frac{4,3 - 4,0}{1} = 0,3;$$

$$(x_9)_2 = \frac{(\tilde{x}_9)_2 - \tilde{x}_{02}}{J_2} = \frac{43 - 40}{20} = 0,15.$$

Для опыта 10 натуральные значения равны:

$$(\tilde{x}_{10})_1 = (\tilde{x}_9)_1 + L_1 = 4,3 + 0,3 = 4,6;$$

$$(\tilde{x}_{10})_2 = (\tilde{x}_9)_2 + L_2 = 43 + 3 = 46;$$

кодированные:

$$(x_{10})_1 = \frac{(\tilde{x}_{10})_1 - \tilde{x}_{01}}{J_1} = \frac{4,6 - 4}{1} = 0,6;$$

$$(x_{10})_2 = \frac{(\tilde{x}_{10})_2 - \tilde{x}_{02}}{J_2} = \frac{46 - 40}{20} = 0,30$$

и т. д. для последующих опытов (см. табл. 2.5).

До постановки эксперимента выполним «мысленные» опыты крутого восхождения: в уравнение (2.1) подставляем кодированные значения уровней факторов для  $x_3 = 0$ , а  $x_1$  и  $x_2$ , заимствованные из табл. 2.5.

$$\begin{aligned} y_9 &= 19 - 9,5 \cdot 0,3 - 4,3 \cdot 0,15 + 6,8 \cdot 0,3 \cdot 0,15 - 3,8 \cdot 0,15 \cdot 0 = \\ &= 19 - 2,85 - 0,65 + 0,31 = 15,81 \approx 16; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
y_{10} &= 19 - 9,5 \cdot 0,6 - 4,3 \cdot 0,30 + 6,8 \cdot 0,6 \cdot 0,3 = 13,2 \approx 13; \\
y_{11} &= 19 - 9,5 \cdot 0,9 - 4,3 \cdot 0,45 + 6,8 \cdot 0,9 \cdot 0,45 = 11,2 \approx 11; \\
y_{12} &= 19 - 9,5 \cdot 1,2 - 4,3 \cdot 0,61 + 6,8 \cdot 1,2 \cdot 0,6 = 9,88 \approx 10; \\
y_{13} &= 19 - 9,5 \cdot 1,5 - 4,3 \cdot 0,75 + 6,81,5 \cdot 0,75 = 9,12 \approx 9; \\
y_{14} &= 19 - 9,5 \cdot 1,8 - 4,3 \cdot 0,90 + 6,8 \cdot 1,8 \cdot 0,9 = 9,05 \approx 9; \\
y_{15} &= 19 - 9,5 \cdot 2,1 - 4,3 \cdot 1,05 + 6,8 \cdot 2,1 \cdot 1,05 = 9,52 \approx 10; \\
y_{17} &= 19 - 9,5 \cdot 2,7 - 4,3 \cdot 1,35 + 6,8 \cdot 2,7 \cdot 1,35 = 12,3 \approx 12.
\end{aligned}$$

Результаты расчетов наглядно демонстрируют влияние эффектов парного взаимодействия на величину  $y_j$ ; начиная с опыта 14 (табл. 2.5), несмотря на увеличение степени разбавления пробы флюсом и добавки KI, однородность сплавов уже не повышается.

Эксперимент ставили не для всех «мысленных» опытов, но каждый из выбранных опытов повторяли трижды. Средние значения  $\bar{y}_j$  и доверительные интервалы  $\Delta y_j$  приведены в табл. 2.5. При оценке  $\Delta y_j$  использовали стандартное отклонение  $S_B$ , которое рассчитали по результатам измерения  $y_{j\bar{b}}$ , полученным при выполнении опытов, задаваемых матрицей планирования (табл. 2.4) и при крутом восхождении (табл. 2.5). При этом, учитывая широкий диапазон изменения  $\bar{y}_j$  (от 5 до 45), все результаты измерения  $y$  разделили на две группы: группа I – от 5 до 10, группа II – от 11 до 45. Группа I включала 6 опытов по 3 измерения для каждого опыта, т. е. 18 значений  $y_{j\bar{b}}$ , число степеней свободы  $f = 12$ . Группа II включает 9 опытов, где для 8 опытов выполнено по 3 измерения, а для одного опыта – 2 измерения, т. е. 26 измерений;  $f = 19$ . Стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость измерения  $y_{j\bar{b}}$ , для групп I и II равны соответственно  $S_{B1} = 1,7$  и  $S_{B11} = 4,2$ . Проверка по  $F$ -критерию ( $F = 17,64 / 2,89 = 6,10 > F(0,01; 19; 20)$ ) показала, что дисперсии  $S^2_{B11} = 17,64$  и  $S^2_{B1} = 2,89$  неоднородны, поэтому доверительные интервалы экспериментальных значений  $\bar{y}_j$  опытов крутого восхождения рассчитывались независимо:

$$\begin{aligned}
\Delta y_I &= \frac{t(0,05; 12) \cdot S_{B1}}{\sqrt{n}} = \frac{2,18 \cdot 1,7}{\sqrt{3}} = 2,14 \approx 2; \\
\Delta y_{II} &= \frac{t(0,05; 19) \cdot S_{B11}}{\sqrt{n}} = \frac{2,09 \cdot 4,2}{\sqrt{3}} = 5,07 \approx 5.
\end{aligned}$$

## Выводы

Выбраны следующие условия для сплавления проб шихты с флюсом: соотношение между массой пробы и флюса равно 1:4,5 (1,09 г пробы и 4,91 г флюса, включая добавку KI); сплавливали в высокочастотной печи при температуре 1150°C в течение 10 мин; за 1 мин до окончания плавки

добавляли 55 мг KI. В этих условиях провели эксперимент по схеме однофакторного дисперсионного анализа с целью определения погрешности  $V_{\text{пр}}$  пробоподготовки и получили коэффициент вариации, равный 0,42%.

## **2.2. Разработка методики определения бенз(а)пирена в пробах природных объектов с помощью метода низкотемпературной люминесценции [14]**

### **2.2.1. Аппаратура, реактивы и материалы**

Люминесценцию бенз(а)пирена (Б(а)П) измеряли на флуоресцентном спектрофотометре «Hitachi 650–10S» (Япония) с кварцевой приставкой для охлаждения до 77 К температуры кипения жидкого азота (ГОСТ 9293-74). Спектральный диапазон монохроматоров 220–830 нм; дифракционная решетка – 600 штр./мм, F:3; разрешающая способность – 1,5 нм; воспроизводимость установки длин волн монохроматоров выделения спектра возбуждения и люминесценции  $\pm 1$  нм; спектральная ширина щели на каналах возбуждения и излучения – 4 и 3 нм соответственно; источник возбуждения – ксеноновая лампа (150 W); детектор – ФЭУ R 372F; рассеянный свет – менее 7% на длине волны 220 нм.

Спектр люминесценции Б(а)П возбуждали излучением с длиной волны ( $\lambda_{\text{возб}}$ ), равной 367 нм. Аналитический сигнал ( $I_{403}$ ) измеряли как интенсивность линии у  $\lambda_{\text{люм}} = 403$  нм. Возбуждающее излучение с длиной волны 388 нм, обеспечивающее лучшую чувствительность и селективность, не использовали из-за спектральной близости его линии к аналитической линии Б(а)П и отсутствия отсекающего фильтра (использовали УФС-2) для области длин волн 388–408 нм. Фильтр на канале регистрации (БС-2) также пропускал рассеянный свет. Для анализа н-октановые растворы проб помещали в прозрачные кварцевые пробирки с внутренним диаметром около 7 мм и высотой 250 мм.

Разрабатываемую методику предполагалось использовать для определения Б(а)П в пробах природных (почвы, растения) и техногенных (газопылевые выбросы, сточные воды) объектов. Из материала техногенных проб Б(а)П экстрагировали н-гексаном, а из природных объектов – смесью н-гексан:хлороформ в соотношении 1:1. Для повышения эффективности процесса экстракции применяли УЗ-установку «Серьга-002» (Россия). Степень извлечения Б(а)П контролировали визуально по свечению экстракта в УФ осветителе типа «ОИ-18» или «Облучатель хроматографический УФС-365» с фильтром УФС-6 (365 нм). Экстракты и элюаты концентрировали упариванием под вакуумом при температуре 30–40°C, применяя водоструйный насос (ГОСТ 10696-63) или испаритель роторный пленочный любого типа. Для очистки экстрактов с помощью метода тонкослойной хроматографии (ТСХ) использовали камеру, воронки

фильтрующие (Шотта) с пористой стеклянной пластинкой (размер пор 16 или 40), пластинки стеклянные матовые для хроматографии размером 90×120 мм.

Растворители н-октан, н-гексан, ацетон марок «ч» и «ч.д.а» перегоняли на рефракционной колонке. Чистоту растворителей контролировали на флуориметре: на уровне шума должны отсутствовать линии спектра в области длин волн 400–410 нм. В противном случае очистку повторяли, проводя обработку растворителей смесью азотной и серной кислот, далее смесью перманганата калия в 10%-ной серной кислоте с последующей промывкой дистиллированной водой, сушкой над хлористым кальцием и перегонкой на колонке. Растворители марок «о.с.ч», «х.ч» хлороформ «медицинский» не очищали.

Растворы Б(а)П в н-октане и н-гексане, применяемые соответственно в способе добавок при расчете содержания Б(а)П в пробе и при проверке правильности результатов анализа, готовили разбавлением государственных стандартных образцов состава Б(а)П в н-гексане (ГСО 7064-93, ГСО 7515-98; АО «Экрос», Россия). Используемые в эксперименте ПАУ фирмы «Supelco Co» (США) имели степень чистоты не менее 97%. Для ТСХ применяли оксид алюминия II степени активности по Брокману (ГОСТ 3916-75). Элюантом служила смесь растворителей ацетон:бензол в соотношении 1:1.

### ***2.2.2. Изучение зависимости интенсивности фона от химического состава пробы***

Неочищенные (нефракционированные) экстракты проб содержат сложные смеси органических веществ (ОВ), создающие бесструктурный фон, и различные компоненты ПАУ, линии спектра которых образуют структурный фон.

Из литературных данных [15–19] известна зависимость точности результатов НТЛ определения Б(а)П от интенсивности ( $I_{\phi}$ ) фона, формируемого компонентами пробы, что указывало на необходимость изучения природы его образования для разработки способа учета величины  $I_{\phi}$  под аналитической линией Б(а)П и для оценки возможности использования его как параметра, в какой-то степени учитывающего нестабильность работы аппаратуры. Природу образования люминесцентного фона изучали в диапазоне длин волн от 395 до 440 нм, где находятся линии спектра люминесценции Б(а)П и других ПАУ (табл. 2.6).

В основу методологии исследований фона положили математическое планирование эксперимента, используя в качестве отклика интенсивность фона, измеренную при следующих длинах волн  $\lambda$  (нм): 395 ( $I_{395}$ ), 400 ( $I_{400}$ ), 403 ( $I_{403}$ ), 410 ( $I_{410}$ ), 420 ( $I_{420}$ ), 430 ( $I_{430}$ ) и 440 ( $I_{440}$ ) над линией темного тока.

Таблица 2.6

Длины волн спектров возбуждения и люминесценции ПАУ [15; 16]

Полиарены (ПАУ)	Сокращение	Длины волн излучения, нм	
		возбуждающего, $\lambda_{\text{возб}}$	люминесцентного, $\lambda_{\text{люм}}$
1. Бенз(а)пирен	Б(а)П	286, <b>298</b> , 350, <b>370</b> , 388	<b>403</b> , 408, 427, 431
2. Дибенз(а, h)антрацен	ДБ(а,h)А	286, <b>299</b> , 323, 334, 351	<b>394</b> , <b>405</b> , 418, 422
3. Бенз(в)флуорантен	Б(в)Флу	290, <b>301</b> , <b>350</b> , <b>367</b>	<b>396</b> , <b>403</b> , <b>424</b> , 430, 445, 450
4. Бенз(к)флуорантен	Б(к)Флу	296, <b>310</b> , 383, 404	<b>404</b> , 413, 432, 460
5. Антрацен	А	<b>253</b> , 340, <b>357</b> , 376	<b>377</b> , 383, <b>399</b> , <b>402</b> , 423
6. Флуорен	Фл	265, 273, 289, <b>301</b>	<b>302</b> , 309, 316, 424,
7. Фенантрен	Фен	254, 274, 282, <b>293</b>	<b>346</b> , 364
8. Флуорантен	Флу	288, 344, <b>362</b>	408, 437, <b>543</b>
9. Пирен	П	273, 308, 322, <b>337</b>	<b>372</b> , 379, <b>384</b> , 393
10. Хризен	Хр	<b>269</b> , 288, 312	<b>363</b> , 382
11. Бенз(е)пирен	Б(е)П	291, <b>333</b>	376, <b>388</b> , 537, 548

Примечание: жирным шрифтом выделены длины волн  $\lambda_{\text{возб}}$  возбуждающего излучения и  $\lambda_{\text{люм}}$  аналитические линии спектров люминесценции компонентов ПАУ.

В качестве факторов, формирующих бесструктурный фон, изучили влияние ОВ, выделенных из материала незагрязненных почв и растений. При этом использовали наиболее распространенные типы почв – серые лесные (ОВ<sub>1</sub>) и черноземные (ОВ<sub>2</sub>), а у растений – клубни картофеля (ОВ<sub>3</sub>) и листья березы (ОВ<sub>4</sub>). Из указанных объектов ОВ выделяли с помощью метода ультразвуковой экстракции смесью н-гексан:хлороформ (соотношение 1:1) по процедуре, аналогичной этапу подготовки проб к анализу на содержание Б(а)П [14]. Полученные экстракты упаривали до сухого остатка, который взвешивали и использовали для приготовления н-октановых растворов в соответствии с химическим составом, задаваемым матрицей планирования.

Для изучения структурного фона выбраны компоненты ПАУ, линии спектра люминесценции которых присутствуют в интервале длин волн, интересующих исследователей. Как видно из данных, приведенных в табл. 2.6, в качестве таких факторов важно оценить влияние на величину  $I_{\text{ф}}$  бенз(к)флуорантена (Б(к)Флу), антрацена (А) и пирена (П). Влияние П на  $I_{\text{ф}}$  изучали как компонента ПАУ, не имеющего линий спектра люминесценции в выбранном диапазоне длин волн.

Таким образом, число  $K$  факторов, влияние которых на интенсивность бесструктурного и структурного фона целесообразно изучить, равно 7, т. е. при постановке полного факторного эксперимента число  $N$  опытов  $N = 2^7 = 128$ . Для оценки адекватности модели необходимо, по крайней мере, повторить каждый опыт дважды, т. е. следует выполнять 256 опытов. Такое решение неприемлемо, поэтому влияние ОВ, выделенных из почв и растений, изучали независимо, сохранив одинаковыми факторы, образующие структурный фон, так как указанные компоненты ПАУ могут присутствовать в экстрактах выбранных объектов исследования.

Однако постановка двух полных пятифакторных экспериментов хоть и уменьшает число опытов до  $N = 2^5 = 32$ , но это тоже трудоемко. Приняли решение поставить два дробных факторных эксперимента раздельно для почв и растений, используя  $1/4$ -реплики со следующими присвоениями  $x_4 = x_1x_2$  и  $x_5 = x_1x_2x_3$ . Это позволило получить модели на основе результатов  $N = 8$  опытов матрицы планирования и оценить значимость коэффициентов и адекватности моделей при постановке 16 опытов.

*Математическое планирование с ОВ, выделенными из почв*, выполнено для факторов:  $x_1$  – ОВ<sub>1</sub> серых лесных,  $x_2$  – ОВ<sub>2</sub> чернозема;  $x_3$  – Б(к)Флу,  $x_4$  – А,  $x_5$  – П. Условия эксперимента и матрица планирования приведены в табл. 2.7 и табл. 2.8 соответственно. Для указанных присвоений получили определяющие контрасты:  $I = x_1x_2x_4$  и  $I = x_1x_2x_3x_5$ ; перемножив их левые и правые части, получили обобщенный определяющий контраст:

$$I = x_1x_2x_4 = x_3x_4x_5 = x_1x_2x_3x_5. \quad (2.2)$$

Таблица 2.7

Условия планирования эксперимента с ОВ почв

Отклик (y): интенсивность фона $I_\phi$ на линиях	Факторы	Уровень фактора	
		ниж- ний	верхний
$I_{395}, I_{400},$ $I_{403}, I_{410},$ $I_{420}, I_{430}, I_{440}$	$x_1$ – ОВ <sub>1</sub> почва серая лесная;	0	150 мг·см <sup>-3</sup>
	$x_2$ – ОВ <sub>2</sub> почва чернозем;	0	200 мг·см <sup>-3</sup>
	$x_3$ – бенз(к)флуорантен;	0	20 нг·см <sup>-3</sup>
	$x_4$ – антрацен;	0	20 нг·см <sup>-3</sup>
	$x_5$ – пирен.	0	20 нг·см <sup>-3</sup>

С помощью выражения (2.2) получили генерирующие соотношения и оценили эффекты смешения для коэффициентов:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= x_2x_4 = x_1x_3x_4x_5 = x_2x_3x_5, & a_1 &\rightarrow \alpha_1 + \alpha_{24} + \alpha_{1345} + \alpha_{235}; \\
 x_2 &= x_1x_4 = x_2x_3x_4x_5 = x_1x_3x_5, & a_2 &\rightarrow \alpha_2 + \alpha_{14} + \alpha_{2345} + \alpha_{135}; \\
 x_3 &= x_1x_2x_3x_4 = x_4x_5 = x_1x_2x_5, & a_3 &\rightarrow \alpha_3 + \alpha_{1234} + \alpha_{45} + \alpha_{125}; \\
 x_4 &= x_1x_2 = x_3x_5 = x_1x_2x_3x_4x_5, & a_4 &\rightarrow \alpha_4 + \alpha_{12} + \alpha_{35} + \alpha_{12345}; \\
 x_5 &= x_1x_2x_4x_5 = x_3x_4 = x_1x_2x_3, & a_5 &\rightarrow \alpha_5 + \alpha_{1245} + \alpha_{34} + \alpha_{123}; \\
 x_1x_3 &= x_2x_3x_4 = x_1x_4x_5 = x_2x_5, & a_{13} &\rightarrow \alpha_{13} + \alpha_{234} + \alpha_{145} + \\
 & & & \alpha_{25}; \\
 x_2x_3 &= x_1x_4 = x_2x_4x_5 = x_1x_5, & a_{23} &\rightarrow \alpha_{14} + \alpha_{14} + \alpha_{245} + \alpha_{15}.
 \end{aligned} \quad (2.3)$$

Таблица 2.8

Матрица планирования и значения отклика  $I_{403}$  эксперимента с ОВ почв

Номер опыта	Значение уровней факторов										Интенсивность фона на длине волны 403 нм ( $I_{403}$ )			
	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$ ( $x_1x_2$ )	$x_5$ ( $x_1x_2x_3$ )	$x_{1x_3}$	$x_{2x_3}$	$y/1$	$y/2$	$\bar{y}_j$	$(y_{ji} - \bar{y}_j)^2$	$\hat{y}_j$	$(\bar{y}_j - \hat{y}_j)^2$
1	+	-	-	-	+	-	+	+	12,7	13,6	13,15	0,2025	19,82	44,49
2	+	+	-	-	-	+	+	+	34	28	31,0	9	31,28	0,08
3	+	-	+	-	+	+	-	+	35	44	39,5	20,25	39,04	0,21
4	+	+	+	-	+	-	-	+	64	50	57,0	49	50,50	42,25
5	+	-	-	+	+	+	-	+	55	47	51,0	16	46,54	19,89
6	+	+	-	+	-	+	-	+	56	65	60,5	20,25	58,0	6,25
7	+	-	+	+	-	-	+	+	73	62	67,5	30,25	65,76	3,03
8	+	+	+	+	+	+	+	+	72	65	68,5	12,25	77,22	76,04
Сумма											$\bar{\bar{y}} = \sum_{j=1}^8 \bar{y}_j / 8 = 48,52$	$2 \cdot \sum_{j=1}^8 (y_{ji} - \bar{y}_j)^2 = 314,41$		$\sum_{j=1}^8 (\bar{y}_j - \hat{y}_j)^2 = 192,24$

Как видно из соотношений (2.3), все линейные эффекты смешаны с эффектами парного и более высоких взаимодействий. Следовательно, применение 1/4-реплики при планировании будет корректным только при постулировании линейной модели формирования фона в спектрах люминесценции.

Для примера подробно рассмотрим получение модели образования интенсивности фона на месте аналитической линии Б(а)П ( $I_{403}$ ). Для этого случая матрица планирования и измеренные значения отклика ( $y_j$ ) приведены в табл. 2.8. Согласно составу, задаваемому матрицей, готовили 8 модельных  $n$ -октановых растворов, включающих ОВ и ПАУ. Компоненты ПАУ в них вводили с помощью соответствующих растворов ГСО.

Для оценивания воспроизводимости ( $S_B$ ) измерения отклика ( $y_j$ ) каждый опыт матрицы планирования независимо повторяли дважды, включая процедуру приготовления растворов. Функцию отклика аппроксимировали полиномом (1.2).

Коэффициенты математической модели рассчитывали по формуле (1.6):

$$a_0 = \frac{1}{8} (13,15 + 31,0 + 39,5 + 57,0 + 51,0 + 60,5 + 67,5 + 68,5) = 48,52;$$

$$a_1 = \frac{1}{8} (-13,15 + 31,0 - 39,5 + 57,0 - 51,0 + 60,5 - 67,5 + 68,5) = 5,73;$$

$$a_2 = \frac{1}{8} (-13,15 - 31,0 + 39,5 + 57,0 - 51,0 - 60,5 + 67,5 + 68,5) = 9,61;$$

$$a_3 = \frac{1}{8} (-13,15 - 31,0 - 39,5 - 57,0 + 51,0 + 60,5 + 67,5 + 68,5) = 13,36;$$

$$a_4 = \frac{1}{8} (13,15 - 31,0 - 39,5 + 57,0 + 51,0 - 60,5 - 67,5 + 68,5) = -1,11;$$

$$a_5 = \frac{1}{8} (-13,15 + 31,0 + 39,5 - 57,0 + 51,0 - 60,5 - 67,5 + 68,5) = -1,02;$$

$$a_{13} = \frac{1}{8} (13,15 - 31,0 + 39,5 - 57,0 - 51,0 + 60,5 - 67,5 + 68,5) = -3,11;$$

$$a_{23} = \frac{1}{8} (13,15 + 31,0 - 39,5 - 57,0 - 51,0 - 60,5 + 67,5 + 68,5) = -3,48.$$

Таким образом, модель имеет следующий вид:

$$y = 48,52 + 5,73x_1 + 9,61x_2 + 13,36x_3 - 1,11x_4 - 1,02x_5 - 3,11x_1x_3 - 3,48x_2x_3.$$

Для оценки значимости коэффициентов модели рассчитали воспроизводимость измерения отклика по формуле:

$$S_B^2 = \frac{\sum_j^N \sum_i^{n_j} (y_{ji} - \bar{y}_j)^2}{\sum_{j=1}^N n_j - N} = \frac{314,405}{16-8} = 39,30; \quad S_B = \sqrt{39,30} = 6,27.$$

Доверительный интервал коэффициентов математической модели равен:

$$\Delta a_i = t(0,05; 8) \frac{S_B}{\sqrt{N \cdot n}} = \frac{2,31 \cdot 6,27}{4} = 3,62.$$

С учетом значимости коэффициентов математическая модель процесса формирования фона на линии  $\lambda = 403$  нм ( $y = I_{403}$ ) имеет вид:

$$y = 48,52 + 5,73x_1 + 9,61x_2 + 13,36x_3. \quad (2.4)$$

Для оценки адекватности модели по выражению (2.4) рассчитали значения отклика ( $y_j$ ) для опытов, условия которых представлены в табл. 2.7:

$$\begin{aligned} y_1 &= 48,52 - 5,73 - 9,61 - 13,36 = 19,82; \\ y_2 &= 48,52 + 5,73 - 9,61 - 13,36 = 31,28; \\ y_3 &= 48,52 - 5,73 + 9,61 - 13,36 = 39,04; \\ y_4 &= 48,52 + 5,73 + 9,61 - 13,36 = 50,50; \\ y_5 &= 48,52 - 5,73 - 9,61 + 13,36 = 46,54; \\ y_6 &= 48,52 + 5,73 - 9,61 + 13,36 = 58,00; \\ y_7 &= 48,52 - 5,73 + 9,61 + 13,36 = 65,76; \\ y_8 &= 48,52 + 5,73 + 9,61 + 13,36 = 77,22. \end{aligned}$$

Значение дисперсии адекватности модели  $S_{Ад}^2$  рассчитываем по формуле:

$$S_{Ад}^2 = \frac{\sum_{j=1}^N n_j (\bar{y}_j - y_j)^2}{N - l} = \frac{2 \cdot 192,24}{8 - 4} = 96,12,$$

где  $l$  – число значимых коэффициентов в математической модели.

По  $F$ -критерию оценили однородность дисперсий  $S_{Ад}^2$  и  $S_B^2$ :

$$F = S_{Ад}^2 / S_B^2 = 96,12 / 39,30 = 2,45 < F(0,05; 4; 8) = 3,8.$$

Модель (2.4) адекватно описывает процесс формирования фона.

Коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость измерения интенсивности фона на длине волны 403 нм, равен:

$$V_B = (S_B / \bar{y}) \cdot 100\% = (6,27 / 48,52) \cdot 100\% = 12,9\% \sim 13\%.$$

Интерпретация моделей. Интенсивность фона на аналитической линии Б(а)П формируют ОВ почв (факторы  $x_1$  и  $x_2$ ) и Б(к)Флу (фактор  $x_3$ ). Как видно из выражения (2.4), вклад почти в два раза бóльший вносят ОВ<sub>2</sub> черноземов, что коррелирует с содержанием органического углерода ( $C_{орг}$ ) в серых лесных и черноземных почвах, равным соответственно 1,85 и 4,24%. Влияние Б(к)Флу обусловлено наличием интенсивной линии спектра люминесценции на длине волны  $\lambda = 404$  нм (табл. 2.6). Линия люминесценции антрацена на длине волны  $\lambda = 402$  нм не оказывает значимого влияния на формирование фона на линии  $\lambda = 403$  нм вследствие ее слабой интенсивности. Незначимость влияния пирена объясняется природой его спектров люминесценции, а именно отсутствием его линий спектра в этой области длин волн (табл. 2.6).

По аналогичному алгоритму получены адекватные математические модели для остальных длин волн, на которых измеряли интенсивность фона, они приведены в табл. 2.9. Из моделей видно, что для всех изучаемых линий интенсивность фона зависит от химического состава пробы. Наибольшие значения коэффициентов  $a_0$  имеют место для длин волн 403 и 430 нм (модели 6 и 9 в табл. 2.9), соответствующие линиям спектра люминесценции Б(к)Флу (табл. 2.7), в которых положительный коэффициент  $a_3$  имеет существенную величину, особенно для  $\lambda = 403$  нм (модель 6, табл. 2.9).

Таблица 2.9

Модели зависимости интенсивности фона от химического состава растворов

Номер модели	Математическая модель	$\Delta a$	$V_{в, \%}$
4	$I_{395} = 25,99 + 3,76x_1 + 8,76x_2 - 2,76x_4$	2,42	11
5	$I_{400} = 23,90 + 4,09x_1 + 8,59x_2$	2,30	11
6	$I_{403} = 48,52 + 5,73x_1 + 9,61x_2 + 13,36x_3$	3,62	13
7	$I_{410} = 38,12 + 7,27x_1 + 12,64x_2$	3,25	12
8	$I_{420} = 35,19 + 7,94x_1 + 14,81x_2 - 4,96x_4$	3,23	12
9	$I_{430} = 44,29 + 9,08x_1 + 14,58x_2 + 7,70x_3$	4,30	13
10	$I_{440} = 39,23 + 10,02x_1 + 16,27x_2 - 5,27x_4$	3,57	13

С увеличением длины волны от 395 до 440 нм коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  закономерно возрастают, что согласно работам [18; 20] соответствует люминесценции ОВ природных объектов, представляющим собой широкую полосу свечения с размытым максимумом в диапазоне длин волн 480–500 нм. В моделях 4, 8 и 10 (табл. 2.9) отрицательный знак имеет коэффициент  $a_4$ , отражающий смешанный эффект  $x_4$  (антрацен) и  $x_1x_2$ . Вероятно, это связано с тем, что азотсодержащие органические вещества ( $x_1$  и  $x_2$ ) гасят люминесценцию антрацена. Эту гипотезу подтверждают

результаты исследований авторов работы [21]. Незначимость коэффициента  $a_5$  во всех полученных моделях, который характеризует влияние пирена и тройного взаимодействия  $x_1x_2x_3$ , можно объяснить отсутствием линий спектра люминесценции этого ПАУ в исследуемой области длин волн (табл. 2.6).

*Математическое планирование эксперимента с ОВ, выделенными из растений.* Условия проведения опытов даны в табл. 2.10, а в табл. 2.11 приведены адекватные математические модели для растений и почв, нормированные относительно свободного члена, чтобы упростить их сопоставление.

Таблица 2.10  
Условия планирования эксперимента с ОВ растений

Отклик (y): интенсивность фона $I_\Phi$ на линиях	Факторы	Уровень фактора	
		нижний	верхний
$I_{395}, I_{400},$ $I_{403}, I_{410},$ $I_{420}, I_{430}, I_{440}$	$x'_1$ – ОВ <sub>3</sub> клубни картофеля;	0	170 мкг·см <sup>-3</sup>
	$x'_2$ – ОВ <sub>4</sub> листья березы;	0	384 мкг·см <sup>-3</sup>
	$x_3$ – бенз(к)флуорантен;	0	20 нг·см <sup>-3</sup>
	$x_4$ – антрацен;	0	20 нг·см <sup>-3</sup>
	$x_5$ – пирен.	0	20 нг·см <sup>-3</sup>

Таблица 2.11  
Нормированные модели зависимости интенсивности фона  
от химического состава растворов

Номер модели	Модель	$\Delta a$	$V_b, \%$
11	$I_{395} = 1 + 0,14x_1 + 0,34x_2 - 0,11x_4$	0,09	11
12	$I_{395} = 1 + 0,41 x'_1 - 0,52 x'_2 - 0,29x_4$	0,18	22
13	$I_{400} = 1 + 0,17x_1 + 0,36x_2$	0,10	11
14	$I_{400} = 1 + 0,41 x'_1 - 0,51 x'_2 - 0,28x_4$	0,16	20
15	$I_{403} = 1 + 0,12x_1 + 0,20x_2 + 0,27x_3$	0,09	13
16	$I_{403} = 1 - 0,56 x'_2 + 0,36x_3$	0,18	23
17	$I_{410} = 1 + 0,19x_1 + 0,33x_2$	0,08	12
18	$I_{410} = 1 + 0,32 x'_1 - 0,45 x'_2 - 0,21x_4$	0,15	18
19	$I_{420} = 1 + 0,23x_1 + 0,42x_2 - 0,14x_4$	0,09	12
20	$I_{415} = 1 - 0,56 x'_2 + 0,36x_3$	0,24	29
21	$I_{430} = 1 + 0,21x_1 + 0,33x_2 + 0,17x_3$	0,10	13
22	$I_{440} = 1 + 0,26x_1 + 0,42x_2 - 0,13x_4$	0,09	13

Примечание: факторы ОВ почв ( $x_1$  и  $x_2$ ) и растений ( $x_3$  и  $x_4$ ).

Согласно моделям 11, 12 и 13, 14 (табл. 2.11) фон на линиях длин волн 395 и 400 нм у почв и растений формируется, в основном, ОВ изучаемых объектов, но их эффекты различны. Так, примерно одинаковые концентрации ОВ<sub>1</sub> ( $x_1$ ) почв и ОВ<sub>3</sub> ( $x'_1$ ) растений (соответственно 150 и 170 мкг·см<sup>-3</sup>) вносят вклад в интенсивность фона, различающийся более чем в два раза. Для растений ОВ<sub>3</sub> и ОВ<sub>4</sub> отличаются по химическому составу (модели 12 и 14), что проявляется через эффекты, противоположные по знаку. Компоненты смеси ОВ<sub>4</sub> выделены из листьев, поэтому в их состав входят азотсодержащие гетероциклические соединения. Для них известен эффект гашения люминесценции антрацена [21], что обуславливает отрицательный знак коэффициента  $a_4$  в моделях 11, 12 и 14 (табл. 2.11).

Модели 15 и 16 (табл. 2.11) с откликом интенсивности фоновой люминесценции  $I_{403}$  на месте линии Б(а)П указывают на большое влияние Б(к)Флу ( $x_3$ ), который имеет линию спектра на длине волны 404 нм (табл. 2.6). В этих условиях действие ОВ проявляется в меньшей степени по сравнению с их вкладами в отклики  $I_{395}$  и  $I_{400}$  (модели 11–14 в табл. 2.11), что хорошо демонстрируют ненормированные модели первого плана эксперимента (табл. 2.9). В них значения коэффициентов  $a_1$  и  $a_2$  сопоставимы, а  $a_0$  в модели 6 в два раза больше, чем в моделях 4 и 5.

Незначимость коэффициента  $a_1$  в модели 16 (табл. 2.11) объясняется слабой люминесценцией ОВ<sub>3</sub> по сравнению с люминесценцией Б(к)Флу. Влияние фактора  $x'_2$  с отрицательным знаком коэффициента  $a_2$  осталось таким же, что для длин волн 395 и 400 нм.

С увеличением длины волны в ряду 410, 415, 420, 430 и 440 нм (модели 17–22, табл. 2.11) к бесструктурному фону добавляется разное по знаку структурное влияние компонентов ПАУ. Фон на линии  $\lambda = 410$  нм (модели 17 и 18) образуют, в основном, изучаемые ОВ. Присутствие антрацена и возможность его гашения компонентами ОВ растений и почв снижает интенсивность фона соответственно в моделях 18 и 19. В отклики  $I_{415}$  и  $I_{430}$  (модели 20 и 21) вносит вклад Б(к)Флу, который имеет линии люминесценции с максимумами соответственно на длинах волн 413 и 432 нм (табл. 2.6). Значения  $a_1$  и  $a_2$  возрастают с увеличением длины волны для диапазона  $\lambda = 395$ –440 нм и только незначительное их снижение наблюдается для  $\lambda = 403$  и  $\lambda = 430$  нм. В областях длин волн 395–400 и 403–440 нм фон создают ОВ. Характер люминесценции ОВ<sub>1</sub> и ОВ<sub>2</sub> связан с наличием органических кислородсодержащих соединений, имеющих бесструктурную люминесценцию с максимальной интенсивностью спектра на длине волны около 490 нм, как уже отмечалось по данным работ [18; 20]. В моделях 18 и 20 на отклики соответственно  $I_{410}$  и  $I_{415}$  влияют те же факторы, что и на отклики  $I_{395}$  и  $I_{400}$ , только с меньшими вкладами. Для растений, так же как и почв, сохраняется тенденция увеличения люминесценции ОВ с ростом длины волны. Значимость коэффициента  $a_3$  в

модели 20 обусловлена структурной люминесценцией Б(к)Флу на длине волны 413 нм. Эффект гашения люминесценции проявляют ОВ<sub>4</sub> растений, что обусловлено присутствием в них азотсодержащих соединений (пигментов).

Из полученных моделей процессов формирования фона (табл. 2.11) следует, что его интенсивность зависит от природы ОВ почв и растений. При этом воспроизводимость измерения отклика в моделях с ОВ из растений примерно в два раза хуже, чем для смесей ОВ, выделенных из почв. Причинами наблюдаемого эффекта могут быть свойства ОВ вследствие неоднородности состава и их нестабильности во времени, на что ранее указывали авторы работы [15].

На величину  $I_{\phi}$  значимо влияют сопутствующие ПАУ. В коротковолновой области исследуемого диапазона спектра (395, 400 нм) это влияние выражено в меньшей степени по сравнению с длинноволновой (410, 415, 420, 430, 440 нм), где коэффициенты моделей изменяются по величине и знаку в зависимости от длины волны, поэтому целесообразно в качестве стабилизирующего параметра использовать  $I_{\phi}$ , измеренного в области длин волн 400 нм.

### ***2.2.3. Изучение влияния компонентов ПАУ на интенсивность аналитической линии бенз(а)пирена***

Влияние мешающих ПАУ на результаты определения Б(а)П оценили с помощью математического планирования эксперимента, используя в качестве факторов:  $x_1$  – (ДБ(а, h)А),  $x_2$  – (Б(в)Флу),  $x_3$  – (Б(к)Флу),  $x_4$  – (А) (табл. 2.12). Перечисленные ПАУ имеют линии люминесценции в диапазоне длин волн 395–405 нм, т. е. вблизи аналитической линии Б(а)П (табл. 2.6), и могут сопутствовать ему даже в элюатах после хроматографирования (ТСХ). Исследования провели, используя различные отклики ( $y$ ): интенсивности линий люминесценции на длинах волн  $\lambda = 403$  нм ( $I_{403}$ ) и  $\lambda = 400$  нм ( $I_{400}$ ), их отношение ( $I_{403}/I_{400}$ ) и значения концентраций Б(а)П, рассчитанные с помощью аналитических параметров ( $I_{403}$ ) и ( $I_{403}/I_{400}$ ).

Планировали полный факторный эксперимент. Согласно составу, задаваемому матрицей планирования (табл. 2.12), готовили 16 модельных н-октановых растворов, которые кроме изучаемых факторов содержали Б(а)П. Соотношение между концентрациями Б(а)П и ПАУ близко к тому, что имеет место в реальных пробах. Для оценивания воспроизводимости ( $V_{\text{в}}$ ) измерения отклика ( $y_j$ ) каждый опыт матрицы планирования независимо повторяли трижды, включая приготовление растворов.

Таблица 2.12

Химический состав растворов матрицы планирования (нг·см<sup>-3</sup>)

№ опыта	Содержание ПАУ (кодированные и натуральные)								
	Б(а)П	$x_1$	$\tilde{x}_1$	$x_2$	$\tilde{x}_2$	$x_3$	$\tilde{x}_3$	$x_4$	$\tilde{x}_4$
1	20	-	0	-	0	-	0	-	0
2	20	+	30	-	0	-	0	-	0
3	20	-	0	+	30	-	0	-	0
4	20	+	30	+	30	-	0	-	0
5	20	-	0	-	0	+	30	-	0
6	20	+	30	-	0	+	30	-	0
7	20	-	0	+	30	+	30	-	0
8	20	+	30	+	30	+	30	-	0
9	20	-	0	-	0	-	0	+	30
10	20	+	30	-	0	-	0	+	30
11	20	-	0	+	30	-	0	+	30
12	20	+	30	+	30	-	0	+	30
13	20	-	0	-	0	+	30	+	30
14	20	+	30	-	0	+	30	+	30
15	20	-	0	+	30	+	30	+	30
16	20	+	30	+	30	+	30	+	30

Полученные модели с учетом значимости коэффициентов приведены в табл. 2.13. Для упрощения сопоставления моделей их коэффициенты нормировали относительно свободного члена  $a_0$ . Оценка по  $F$ -критерию показала, что все модели адекватно описывают исследуемый процесс.

Таблица 2.13

Модели зависимости откликов от содержания ПАУ в растворе

№ модели	Нормированные модели	Доверительный интервал, $\Delta a$	$V_B$ , %
23	$I_{403} = 1 + 0,087x_3 - 0,051x_1x_4$	0,049	17
24	$I_{400} = 1 + 0,197x_2 + 0,084x_4$	0,065	21
25	$I_{403}/I_{400} = 1 - 0,208x_2 + 0,050x_3 - 0,058x_4 - 0,048x_1x_4$	0,041	14
26	$C(I_{403}) = 1 - 0,064x_2 + 0,110x_3 - 0,060x_1x_2x_3$	0,054	19
27	$C(I_{403}/I_{400})_{367} = 1 + 0,089x_3$	0,034	11
28	$C(I_{403}/I_{400})_{310 \text{ и } 367} = 1 + 0,039x_2x_4$	0,029	9

Как видно из модели 23 (табл. 2.13), присутствие Б(к)Флу увеличивает значение  $I_{403}$ , что связано с наложением его линии ( $\lambda_{\text{люм}} = 404$  нм) спектра люминесценции на аналитическую линию Б(а)П ( $\lambda_{\text{люм}} = 403$  нм). Отрицательный знак коэффициента  $a_{14}$  обусловлен тем, что интенсивность линии спектра Б(а)П находится путем вычитания из интенсивности, измеренной на месте  $\lambda = 403$  нм, интенсивности фона ( $I_{400}$ ), который увеличивается в присутствии ДБ(а, h)А и А вследствие того, что их линии спектра люминесценции попадают в этот диапазон длин волн  $\lambda_{\text{люм}} = 394$  нм и  $\lambda_{\text{люм}} = 399$  нм соответственно. Коэффициент  $a_4$  незначим на фоне воспроизводимости измерения величины  $I_{403}$ , а эффект парного взаимодействия  $a_{14}$  проявился вследствие однозначности влияния факторов  $x_1$  и  $x_4$ .

В модели 24 (табл. 2.13) в качестве функции отклика использовали интенсивность фона  $I_{400}$ , величина которого возрастает в присутствии Б(в)Флу и антрацена, так как указанные компоненты имеют интенсивные линии спектра люминесценции:  $\lambda_{\text{люм}} = 396$  нм и  $\lambda_{\text{люм}} = 399\text{--}402$  нм соответственно. Большой вклад фактора  $x_2$  (Б(в)Флу) в величину  $I_{400}$ , по сравнению с фактором  $x_4$  (А), обусловлен селективностью возбуждения Б(в)Флу излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{возб}} = 367$  нм (табл. 2.6). Воспроизводимость измерения интенсивностей  $I_{403}$  и  $I_{400}$  низкая, что связано с нестабильностью работы аппаратуры, включая установку кюветы в криостат и условия кристаллизации раствора. Использование в качестве отклика параметр  $I_{403}/I_{400}$  существенно уменьшает значение  $V_{\text{в}}$ , хотя согласно закону накопления погрешностей следует ожидать обратный эффект: значение  $V_{\text{в}}$  должно быть равно 27%. Уменьшение  $V_{\text{в}}$  привело к усложнению модели 25 по сравнению с моделями 23 и 24 (табл. 2.13). Коэффициент при Б(в)Флу не изменяет своего абсолютного значения, но меняет знак на обратный, так как величина  $I_{400}$  стоит в знаменателе отклика модели 25. Коэффициенты при факторах  $x_3$  и  $x_4$  уменьшаются в пределах погрешности измерения.

Для снижения влияния химического состава на интенсивность  $I_{403}$  применили способ добавок аналита, рассчитывая величину концентрации Б(а)П с помощью параметров: интенсивность  $I_{403}$  (модель 26) и отношение  $I_{403}/I_{400}$  (модель 27). Значение  $V_{\text{в}}$  для модели 26 практически не изменилось по сравнению с моделью 23 (табл. 2.13), хотя, в соответствии с законом накопления погрешностей, должно возрасти до 24%, так как в градуировочной функции присутствуют две интенсивности  $I_{403}$ , измеренные от пробы естественной и пробы с добавкой. Следовательно, способ добавок частично учитывает влияние неконтролируемых факторов на результаты анализа. Незначительное влияние Б(в)Флу ( $x_2$ ) обусловлено повышением интенсивности  $I_{400}$  из-за присутствия в его спектре линии люминесценции с  $\lambda_{\text{люм}} = 396$  нм, что уменьшает высоту пика для естественной пробы. Для пробы с добавкой этот эффект сказывается меньше,

так как она содержит больше Б(а)П, поэтому неправильное определение интенсивности фона в меньшей степени влияет на аналитический сигнал ( $I'_{403}$ ), зарегистрированный от пробы с добавкой Б(а)П. С учетом этих двух замечаний и формулы расчета содержания Б(а)П по способу добавок:

$$C_{\text{Б(а)П}} = I_{403} \cdot \Delta c / (I'_{403} - I_{403}), \quad (2.5)$$

становятся понятны причины отрицательного знака коэффициента  $a_2$  в модели 26 и его незначимость в модели 23 (табл. 2.13).

На воспроизводимость измерения отклика модели 27 (табл. 2.13) стабилизирующее действие оказывает использование при определении Б(а)П отношения  $I_{403}/I_{400}$  и добавки аналита, что снижает значение  $V_{\text{в}}$  до 11%. В этих условиях на результаты определения Б(а)П влияет только Б(к)Флу, действие которого завышает результаты анализа на 8,2% отн. (примерно 0,5% отн. на  $1 \text{ нг} \cdot \text{см}^{-3}$  Б(к)Флу), что указывает на необходимость учета его влияния. Для этого предложено определять вклад Б(к)Флу в величину  $I_{403}$  путем селективного возбуждения его излучением с длиной волны 310 нм с последующим расчетом величины  $I_{\text{Б(а)П}}$  по формуле [14]:

$$I_{\text{Б(а)П}} = (I_{403}/I_{400})_{367} - 0,2 \cdot (I_{403}/I_{400})_{310}. \quad (2.6)$$

Эмпирический коэффициент 0,2 характеризует изменение интенсивности люминесценции Б(к)Флу, возбужденной излучением с длиной волны  $\lambda = 310$  нм, относительно интенсивности его свечения при возбуждении излучением с  $\lambda = 367$  нм.

В модели 28 (табл. 2.13) введена дополнительная поправка на содержание в пробе Б(к)Флу по формуле (2.6), что привело к незначимости коэффициента  $a_3$ , но проявилось парное взаимодействие  $x_2x_4$ . Однако его вкладом в суммарную погрешность анализа можно пренебречь на фоне требований к точности определения Б(а)П. Некоторое расхождение значений  $V_{\text{в}}$ , полученных для откликов моделей 27 и 28 в табл. 2.13, как показали оценки по  $F$ -критерию ( $F = 1,49 < F(0,05; 32; 32) = 1,8$ ), носит случайный характер.

## Выводы

Полученные результаты позволяют сформулировать оптимальные условия определения Б(а)П методом НТЛ:

- для снижения случайной составляющей погрешности при расчете концентрации Б(а)П в пробе в качестве аналитического параметра целесообразно использование отношения  $I_{403}/I_{400}$ ;
- для снижения межкомпонентных взаимодействий определение Б(а)П следует проводить с помощью способа добавок;
- влияние Б(к)Флу на результаты анализа следует учитывать путем его селективного возбуждения излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{возб}} = 310$  нм и последующей коррекции по формуле (2.6).

### 2.3. Выбор условий приготовления излучателей при рентгенофлуоресцентном анализе сухих молочных продуктов [22]

Элементный состав молока изменяется в широких пределах, что обусловлено влиянием эндогенных (вида, породы, периода лактации и состояния здоровья млекопитающего) и экзогенных (состава кормов, почвы и воды, условий содержания) факторов. Этому способствует добавление минеральных веществ при переработке молока в молочные продукты. Результаты количественного анализа указанных продуктов применяются для оценки их пищевой ценности, контроля технологических процессов, а также для решения задач в области ветеринарии, экологии и медицины [23]. Важнейшим этапом анализа является пробоподготовка, так как она во многом определяет величину погрешности полученного результата [24]. Применение недеструктивных методов, в том числе и РФА, позволяет исключить стадию химического разложения пробы, что снижает вероятность потерь аналитов и загрязнения образца, а также существенно сокращает время анализа [23].

При РФА жидкие пробы молочных продуктов обычно высушивают, а затем из порошка прессуют излучатели. Условия прессования, приведенные в литературе, весьма разнообразны: прилагаемая нагрузка изменяется от 160 кг/см<sup>2</sup> [25] до 3000 кг/см<sup>2</sup> [26], масса навески – от 0,1 г [27] до 10 г [25]. В отдельных работах [25; 28–30] отмечается зависимость условий прессования излучателей от состава проб, в частности, от содержания в них молочного жира. Поэтому необходимо было установить причины столь широких колебаний давления и массы излучателей, так как авторы упомянутых работ на этих вопросах не останавливались.

В качестве методологии исследования по выбору приготовления излучателей из сухих молочных продуктов применили математическое планирование эксперимента. Планировали полный трехфакторный эксперимент, когда откликом ( $y_j$ ) служила интенсивность ( $I_i$ ) рентгеновской флуоресценции  $K\alpha$ -линии аналита ( $y_j = I_i$ ) и интенсивность ( $I_{нк}$ ) некогерентно рассеянного образцом излучения  $Rh K\alpha$ -линии, а факторами – давление прессования ( $x_1$ ), масса излучателя ( $x_2$ ) и жирность молока ( $x_3$ ).

В соответствии с отмеченным выше областью определения факторов  $x_1$  и  $x_2$  лежат в диапазоне 160–3000 кг/см<sup>2</sup> и 0,1–10 г соответственно. Предварительно поставленные эксперименты показали, что в наших условиях максимальная нагрузка, при которой удалось спрессовать излучатель диаметром 4 см из молока с высоким содержанием жира, составила 640 кг/см<sup>2</sup> (8 т); при большем давлении материал пробы выдавливался из пресс-формы. Минимальная масса навески, из которой получился прочный излучатель, равна 3 г; максимальная масса была ограничена объемом пресс-формы, используемой для таблетирования, и составила 6 г. Среднее содержание ( $C_{ж}$ ) жира в сухом молоке составляет 25%, поэтому для

проведения эксперимента выбрали два образца сухого молока жирностью  $C_{Ж} = 15\%$  и  $C_{Ж} = 40\%$  соответственно для значений нижнего и верхнего уровней. Отметим, что эти образцы отличаются не только жирностью, но и содержанием в них минеральных веществ. При увеличении  $C_{Ж}$  в сухой пробе снижаются содержания других минеральных компонентов, входящих в состав обезжиренного остатка, вследствие «разбавления» его жиром, что обуславливает корреляции между содержаниями жира ( $x = C_{Ж}$ ) и аналитов ( $y = C_i$ ). Коэффициенты корреляции  $r_{xy}$ , рассчитанные по результатам, приведенным в работах [29; 31] и справочниках [32; 33], для Na, Mg, P, Ca, Zn и Sr составили: -0,616; -0,499; -0,487; -0,550; -0,350 и -0,490 соответственно при табличных значениях  $r_{xy}(0,05; 38) = 0,315$  и  $r_{xy}(0,01; 38) = 0,405$ . Натуральные значения уровней факторов приведены в табл. 2.14.

Таблица 2.14

Факторы и натуральные значения их уровней

Факторы	Значения уровней факторов	
	нижний	верхний
Нагрузка при прессовании $x_1$ , кг/см <sup>2</sup>	160	640
Масса излучателя $x_2$ , г	3	6
Содержание жира $x_3$ , %	15	40

Измерения выполняли на кристалл-дифракционном спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS), который работает в вакуумном режиме и оснащен рентгеновской трубкой (Rh – анод, Be – окно толщиной 75 мкм) мощностью 4 кВт, набором кристаллов-анализаторов (OVO-55, PET и LiF(200)), проточно-пропорциональным и сцинтилляционным детекторами.

Для каждого опыта матрицы планирования (число опытов  $N = 8$ ) готовили по четыре излучателя ( $m = 4$ ), а затем от каждого излучателя дважды ( $n = 2$ ) измеряли интенсивности  $I_i$  и  $I_{нк}$ . Функцию отклика аппроксимировали полиномом (1.2).

Исследования выполняли для K $\alpha$ -линий Na, P, Ca, Zn, Вг и Sr, длины волн ( $\lambda_i$ ) характеристического излучения которых охватывают диапазон от  $\lambda_{Na} = 1,192$  нм до  $\lambda_{Sr} = 0,088$  нм. Построена модель для интенсивности некогерентно рассеянного образцом первичного рентгеновского излучения RhK $\alpha$ -линии ( $\lambda_{Rh} = 0,064$  нм).

Используя среднее значение отклика, полученное для каждого опыта матрицы планирования, рассчитали коэффициенты моделей, а по результатам повторных опытов оценили коэффициент вариации ( $V_b$ ), характеризующий воспроизводимость измерения отклика, значения которого изменялись от 0,6 до 8% в зависимости от элемента и его содержания в сухом молоке. Матрица планирования и средние значения откликов  $\bar{y}_j$  приведены в табл. 2.15.

Таблица 2.15

Матрица планирования для трехфакторного эксперимента при изучении условий пробоподготовки сухого молока к РФА

№ опыта	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_2x_3$	$x_1x_3$	$x_1x_2x_3$	Значение отклика $\bar{y}_j$ для						
								Na	P	Ca	Zn	Br	Sr	Rh
1	-	-	-	+	+	+	-	2,392	21,47	46,25	2,066	4,428	0,708	79,98
2	+	-	-	-	+	-	+	2,450	21,45	45,64	2,046	4,450	0,718	81,32
3	-	+	-	-	-	+	+	2,403	21,25	45,34	2,093	5,227	0,927	120,6
4	+	+	-	+	-	-	-	2,394	21,08	45,63	2,093	5,171	0,930	118,6
5	-	-	+	+	-	-	+	2,075	16,29	31,33	1,365	3,238	0,362	84,50
6	+	-	+	-	-	+	-	1,279	12,24	29,20	1,359	3,151	0,348	81,80
7	-	+	+	-	+	-	-	2,020	16,46	31,76	1,408	3,859	0,494	129,4
8	+	+	+	+	+	+	+	1,649	14,56	30,83	1,433	3,896	0,500	128,7

Для примера подробно рассмотрим расчет коэффициентов моделей для трех случаев, когда откликом является интенсивность линий Na, Zn и Rh.

Расчет для Na K $\alpha$ -линии ( $\lambda_{Na} = 1,192$  нм):

$$a_0 = (2,392 + 2,450 + 2,403 + 2,394 + 2,075 + 1,279 + 2,020 + 1,645)/8 = 2,083;$$

$$a_1 = (-2,392 + 2,450 - 2,403 + 2,394 - 2,075 + 1,279 - 2,020 + 1,645)/8 = -0,140;$$

$$a_2 = (-2,392 - 2,450 + 2,403 + 2,394 - 2,075 - 1,279 + 2,020 + 1,645)/8 = 0,034;$$

$$a_3 = (-2,392 - 2,450 - 2,403 - 2,394 + 2,075 + 1,279 + 2,020 + 1,645)/8 = -0,327;$$

$$a_{12} = (2,392 - 2,450 - 2,403 + 2,394 + 2,075 - 1,279 - 2,020 + 1,645)/8 = 0,045;$$

$$a_{13} = (2,392 - 2,450 + 2,403 - 2,394 - 2,075 + 1,279 - 2,020 + 1,645)/8 = -0,152;$$

$$a_{23} = (2,392 + 2,450 - 2,403 - 2,394 - 2,075 - 1,279 + 2,020 + 1,645)/8 = 0,045;$$

$$a_{123} = (-2,392 + 2,450 + 2,403 - 2,394 + 2,075 - 1,279 - 2,020 + 1,645)/8 = 0,061;$$

для Zn K $\alpha$ -линии ( $\lambda_{Zn} = 0,143$  нм):

$$a_0 = (2,065 + 2,046 + 2,093 + 2,093 + 1,364 + 1,359 + 1,408 + 1,433)/8 = 1,733;$$

$$\begin{aligned}
a_1 &= (-2,065 + 2,046 - 2,093 + 2,093 - 1,364 + 1,359 - \\
&\quad - 1,408 + 1,433)/8 = 0,0001; \\
a_2 &= (-2,065 - 2,046 + 2,093 + 2,093 - 1,364 - 1,359 + \\
&\quad + 1,408 + 1,433)/8 = 0,024; \\
a_3 &= (-2,065 - 2,046 - 2,093 - 2,093 + 1,364 + 1,359 + \\
&\quad + 1,408 + 1,433)/8 = -0,342; \\
a_{12} &= (2,065 - 2,046 - 2,093 + 2,093 + 1,364 - 1,359 - \\
&\quad - 1,408 + 1,433)/8 = 0,006; \\
a_{13} &= (2,065 - 2,046 + 2,093 - 2,093 - 1,364 + 1,359 - \\
&\quad - 1,408 + 1,433)/8 = 0,005; \\
a_{23} &= (2,065 + 2,046 - 2,093 - 2,093 - 1,364 - 1,359 + \\
&\quad + 1,408 + 1,433)/8 = 0,005; \\
a_{123} &= (-2,065 + 2,046 + 2,093 - 2,093 + 1,364 - 1,359 - \\
&\quad - 1,408 + 1,433)/8 = 0,001;
\end{aligned}$$

для интенсивности некогерентно рассеянного образцом излучения Rh K $\alpha$ -линии ( $\lambda_{Rh} = 0,064$  нм):

$$\begin{aligned}
a_0 &= (79,98 + 81,32 + 120,6 + 118,6 + 84,49 + 81,81 + \\
&\quad + 129,4 + 128,7)/8 = 103,1; \\
a_1 &= (-79,98 + 81,32 - 120,6 + 118,6 - 84,49 + 81,81 - \\
&\quad - 129,4 + 128,7)/8 = -0,505; \\
a_2 &= (-79,98 - 81,32 + 120,6 + 118,6 - 84,49 - 81,81 + \\
&\quad + 129,4 + 128,7)/8 = 21,21; \\
a_3 &= (-79,98 - 81,32 - 120,6 - 118,6 + 84,49 + 81,81 + \\
&\quad + 129,4 + 128,7)/8 = 2,99; \\
a_{12} &= (79,98 - 81,32 - 120,6 + 118,6 + 84,49 - 81,81 - \\
&\quad - 129,4 + 128,7)/8 = -0,170; \\
a_{13} &= (79,98 - 81,32 + 120,6 - 118,6 - 84,49 + 81,81 - \\
&\quad - 129,4 + 128,7)/8 = -0,340; \\
a_{23} &= (79,98 + 81,32 - 120,6 - 118,6 - 84,49 - 81,81 + \\
&\quad + 129,4 + 128,7)/8 = 1,74; \\
a_{123} &= (-79,98 + 81,32 + 120,6 - 118,6 + 84,49 - 81,81 - \\
&\quad - 129,4 + 128,7)/8 = 0,665.
\end{aligned}$$

Таблица 2.16

Оценка воспроизводимости измерения параметра оптимизации и доверительного интервала коэффициентов модели

№ опыта	Na				Zn				Rh						
	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	y <sub>4</sub>	$\bar{y}_j$	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	y <sub>4</sub>	$\bar{y}_j$	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	y <sub>4</sub>	$\bar{y}_j$
1	2,390	2,431	2,361	2,384	2,392	2,067	2,042	2,071	2,082	2,066	80,49	79,98	79,35	80,11	79,98
2	2,444	2,428	2,500	2,429	2,450	2,066	2,035	2,029	2,055	2,046	83,20	81,12	80,09	80,88	81,32
3	2,339	2,419	2,399	2,454	2,403	2,052	2,110	2,104	2,107	2,093	119,4	121,7	120,5	120,7	120,6
4	2,400	2,397	2,377	2,402	2,394	2,094	2,093	2,097	2,089	2,093	118,7	119,0	118,3	118,3	118,6
5	2,069	2,041	2,100	2,089	2,075	1,367	1,359	1,371	1,361	1,365	84,77	84,86	84,83	83,52	84,50
6	1,545	0,871	1,694	1,007	1,279	1,369	1,363	1,354	1,349	1,359	81,9	81,8	81,9	81,6	81,80
7	2,056	2,003	1,997	2,025	2,020	1,437	1,396	1,391	1,408	1,408	129,6	129,0	129,6	129,4	129,4
8	1,328	1,708	1,632	1,928	1,649	1,422	1,412	1,441	1,457	1,433	128,3	128,9	128,3	129,1	128,7
	$S_B^2 = \frac{0,686}{32-8} = 0,029$ $S_B = 0,170$ $\Delta\alpha_j = \frac{t(0,05; 24) \cdot 0,170}{\sqrt{8 \cdot 4}} =$ $= \frac{2,06 \cdot 0,170}{5,66} = 0,062$														
	$S_B^2 = \frac{6,88 \cdot 10^{-3}}{32-8} = 0,29 \cdot 10^{-3}$ $S_B = 0,017$ $\Delta\alpha_j = \frac{t(0,05; 24) \cdot 0,017}{\sqrt{8 \cdot 4}} =$ $= \frac{2,06 \cdot 0,017}{5,66} = 0,006$														
	$S_B^2 = \frac{11,07}{32-8} = 0,461$ $S_B = 0,679$ $\Delta\alpha_j = \frac{t(0,05; 24) \cdot 0,679}{\sqrt{8 \cdot 4}} =$ $= \frac{2,06 \cdot 0,679}{5,66} = 0,247$														

Таблица 2.17

Модели зависимости отклика от условий приготовления излучателей из сухого молока

Кс- линия	Модели	$\Delta\alpha$	Номер модели
Na	$y = 2,083 - 0,140x_1 - 0,327x_3 - 0,152x_1x_3$	0,062	1a
	$y = 1 - 0,067x_1 - 0,157x_3 - 0,073x_1x_3$	0,030	1
P	$y = 18,10 - 0,767x_1 - 3,213x_3 - 0,719x_1x_3 + 0,383x_2x_3$	0,294	2a
	$y = 1 - 0,042x_1 - 0,177x_3 - 0,040x_1x_3 + 0,021x_2x_3$	0,016	2
Ca	$y = 38,25 - 0,421x_1 - 7,466x_3 - 0,344x_1x_3 + 0,371x_2x_3$	0,202	3a
	$y = 1 - 0,011x_1 - 0,195x_3 - 0,009x_1x_3 + 0,010x_2x_3$	0,005	3
Zn	$y = 1,733 + 0,024x_2 - 0,342x_3$	0,006	4a
	$y = 1 + 0,014x_2 - 0,197x_3$	0,007	4
Br	$y = 4,178 + 0,361x_2 - 0,642x_3 - 0,019x_2x_3$	0,014	5a
	$y = 1 + 0,086x_2 - 0,154x_3 - 0,005x_2x_3$	0,003	5
Sr	$y = 0,623 + 0,089x_2 - 0,196x_3 - 0,018x_2x_3$	0,005	6a
	$y = 1 + 0,143x_2 - 0,317x_3 - 0,029x_2x_3$	0,008	6
Rh	$y = 103 - 0,505x_1 + 21,21x_2 + 2,99x_3 - 0,340x_1x_3 + 1,74x_2x_3 + 0,665x_1x_2x_3$	0,247	7a
	$y = 1 - 0,005x_1 + 0,207x_2 + 0,029x_3 - 0,003x_1x_3 + 0,017x_2x_3 + 0,006x_1x_2x_3$	0,002	7

Таблица 2.18

## Оценка адекватности модели

№ опыта	Na		Zn		Rh	
	расчет $\hat{y}_j$	$\bar{y}_j$	расчет $\hat{y}_j$	$\bar{y}_j$	расчет $\hat{y}_j$	$\bar{y}_j$
1	$\hat{y}_1 = 2,083 - 0,140 \cdot (-1) - 0,327 \cdot (-1) - 0,152 \cdot (+1) = 2,398$	2,392	$\hat{y}_1 = 1,733 + 0,024 \cdot (-1) - 0,342 \cdot (-1) = 2,051$	2,066	$\hat{y}_1 = 103 - 0,505 \cdot (-1) + 21,21 \cdot (-1) + 2,99 \cdot (-1) - 0,340 \cdot (+1) + 1,74 \cdot (+1) + 0,665 \cdot (-1) = 80,04$	79,98
2	$\hat{y}_2 = 2,083 - 0,140 \cdot (+1) - 0,327 \cdot (-1) - 0,152 \cdot (-1) = 2,422$	2,450	$\hat{y}_2 = 1,733 + 0,024 \cdot (+1) - 0,342 \cdot (-1) = 2,051$	2,046	$\hat{y}_2 = 103 - 0,505 \cdot (+1) + 21,21 \cdot (-1) + 2,99 \cdot (-1) - 0,340 \cdot (-1) + 1,74 \cdot (+1) + 0,665 \cdot (+1) = 81,04$	81,32
3	$\hat{y}_3 = 2,083 - 0,140 \cdot (-1) - 0,327 \cdot (-1) - 0,152 \cdot (+1) = 2,398$	2,403	$\hat{y}_3 = 1,733 + 0,024 \cdot (+1) - 0,342 \cdot (-1) = 2,099$	2,093	$\hat{y}_3 = 103 - 0,505 \cdot (-1) + 21,21 \cdot (+1) + 2,99 \cdot (-1) - 0,340 \cdot (+1) + 1,74 \cdot (-1) + 0,665 \cdot (+1) = 120,3$	120,6
4	$\hat{y}_4 = 2,083 - 0,140 \cdot (+1) - 0,327 \cdot (-1) - 0,152 \cdot (-1) = 2,422$	2,394	$\hat{y}_4 = 1,733 + 0,024 \cdot (+1) - 0,342 \cdot (-1) = 2,099$	2,093	$\hat{y}_4 = 103 - 0,505 \cdot (+1) + 21,21 \cdot (+1) + 2,99 \cdot (-1) - 0,340 \cdot (-1) + 1,74 \cdot (-1) + 0,665 \cdot (-1) = 118,7$	118,6
5	$\hat{y}_5 = 2,083 - 0,140 \cdot (-1) - 0,327 \cdot (+1) - 0,152 \cdot (-1) = 2,048$	2,075	$\hat{y}_5 = 1,733 + 0,024 \cdot (-1) - 0,342 \cdot (+1) = 1,367$	1,365	$\hat{y}_5 = 103 - 0,505 \cdot (-1) + 21,21 \cdot (-1) + 2,99 \cdot (+1) - 0,340 \cdot (-1) + 1,74 \cdot (-1) + 0,665 \cdot (+1) = 84,55$	84,50

Продолжение таблицы 2.18

№ опыта	Na		Zn		Rh	
	расчет $\hat{y}_i$	$\bar{y}_i$	расчет $\hat{y}_i$	$\bar{y}_i$	расчет $\hat{y}_i$	$\bar{y}_i$
6	$\hat{y}_6 = 2,083 - 0,140 \cdot (+1) - 0,327 \cdot (+1) - 0,152 \cdot (+1) = 1,464$	1,279	$\hat{y}_6 = 1,733 + 0,024 \cdot (-1) - 0,342 \cdot (+1) = 1,367$	1,359	$\hat{y}_6 = 103 - 0,505 \cdot (+1) + 21,21 \cdot (-1) + 2,99 \cdot (+1) - 0,340 \cdot (-1) + 1,74 \cdot (-1) + 0,665 \cdot (-1) = 81,53$	81,80
7	$\hat{y}_7 = 2,083 - 0,140 \cdot (-1) - 0,327 \cdot (+1) - 0,152 \cdot (-1) = 2,048$	2,020	$\hat{y}_7 = 1,733 + 0,024 \cdot (+1) - 0,342 \cdot (+1) = 1,415$	1,408	$\hat{y}_7 = 103 - 0,505 \cdot (-1) + 21,21 \cdot (+1) + 2,99 \cdot (+1) - 0,340 \cdot (-1) + 1,74 \cdot (+1) + 0,665 \cdot (-1) = 129,1$	129,4
8	$\hat{y}_8 = 2,083 - 0,140 \cdot (+1) - 0,327 \cdot (+1) - 0,152 \cdot (+1) = 1,464$	1,649	$\hat{y}_8 = 1,733 + 0,024 \cdot (+1) - 0,342 \cdot (+1) = 1,415$	1,433	$\hat{y}_8 = 103 - 0,505 \cdot (+1) + 21,21 \cdot (+1) + 2,99 \cdot (+1) - 0,340 \cdot (-1) + 1,74 \cdot (+1) + 0,665 \cdot (+1) = 128,8$	128,7
	$(S_{\text{ит}})^2 = \frac{4 \cdot 0,072}{8-4} = 0,072$ $F = 0,072 / 0,029 = 2,48 < F(0,05, 4, 24) = 2,78$		$(S_{\text{ит}})^2 = \frac{4 \cdot 0,76 \cdot 10^{-3}}{8-3} = 0,61 \cdot 10^{-3}$ $F = 0,61 \cdot 10^{-3} / 0,29 \cdot 10^{-3} = 2,10 < F(0,05, 4, 24) = 2,78$		$(S_{\text{ит}})^2 = \frac{4 \cdot 0,326}{8-7} = 1,30$ $F = 1,30 / 0,679 = 1,91 < F(0,05, 4, 24) = 2,78$	

Для оценки значимости полученных коэффициентов рассчитаем воспроизводимость  $S_B^2$  измерения отклика по формуле (1.7) и доверительный интервал коэффициентов моделей по формуле (1.10) (табл. 2.16). Аналогичные расчеты выполнены для элементов P, Ca, Bg и Sr. Полученные модели с учетом значимости коэффициентов приведены в табл. 2.17.

Для оценки адекватности моделей, приведенных в табл. 2.3.4, рассчитали значения откликов  $y_j$  и по формуле (1.13) оценили дисперсию ( $S_{Ад}^2$ ) адекватности. В качестве примера в табл. 2.18 приведены их расчеты для линий Na, Zn и Rh. Для остальных элементов выполнены аналогичные оценки  $y_j$  и  $S_{Ад}^2$ . Сравнение по  $F$ -критерию дисперсий  $S_{Ад}^2$  и  $S_B^2$  показало, что все модели (табл. 2.17) адекватно описывают процесс приготовления излучателей из сухого молока.

Как видно из данных табл. 2.17, число значимых коэффициентов, их величина и знак изменяются в зависимости от длины волны аналитической линии ( $\lambda_i$ ). Интенсивность длинноволновых линий спектра (K $\alpha$ -линии Na, P и Ca) уменьшается с ростом давления прессования ( $x_1$ ) излучателя и содержания в нем жира ( $x_3$ ). Это обусловлено тем, что с увеличением  $x_1$  происходит выдавливание молочного жира к поверхности излучателя, и образовавшийся слой жира не только ухудшает качество поверхности таблетки, но и экранирует возбуждающее и флуоресцентное рентгеновское излучение. Незначимость коэффициента  $a_2$  связана с тем, что толщина эффективно излучающего слоя в этой области составляет менее 500 мкм [34], т. е. излучатель массой 3 г является насыщенным. Из сопоставления нормированных моделей 1–3 (табл. 2.17) видно, что с уменьшением  $\lambda_i$  значение коэффициента  $a_1$  снижается, так как указанные эффекты с ростом атомного номера ( $Z$ ) аналита проявляются слабее за счет увеличения количества материала, участвующего в образовании флуоресценции. Отрицательный знак коэффициента  $a_3$  обусловлен тем, что «жирное» сухое молоко, как отмечено выше, отличается более низкими содержаниями изучаемых аналитов.

Рассматриваемые в табл. 2.17 модели 1–3 включают также член парного взаимодействия факторов  $x_1x_3$ ; знаки коэффициентов  $a_1$  и  $a_{13}$  совпадают. Это обусловлено тем, что при одновременном увеличении  $x_1$  и  $x_3$  толщина экранирующего слоя жира, выдавленного на поверхность излучателя, растет, что снижает величину  $I_i$ ; с уменьшением  $\lambda_i$  этот эффект проявляется слабее, что связано с уменьшением значения массового коэффициента ослабления жиром излучения линии.

Для K $\alpha$ -линий P и Ca значим положительный коэффициент  $a_{23}$ : при прессовании таблетки большой массы жир более равномерно распределяется в объеме излучателя, поэтому указанные эффекты («экранирование» поверхности жиром и ее шероховатость) несколько снижаются. Незначимость коэффициента  $a_{23}$  для NaK $\alpha$ -линии, вероятно, связана с более низкой

воспроизводимостью измерения отклика ( $\Delta a_{\text{Na}} = 0,030$ , а  $\Delta a_{\text{P}} = 0,016$  и  $\Delta a_{\text{Ca}} = 0,005$ ).

В коротковолновой области спектра (K $\alpha$ -линии Zn, Br и Sr) влияние давления на величину интенсивности флуоресценции  $I_i$  незначимо, но влияя масса излучателя ( $x_2$ ), так как в этой области спектра излучатель массой 3 г уже не удовлетворяет критерию «насыщенного» слоя [34], поэтому с увеличением уровня фактора  $x_2$  растет толщина излучающего слоя, что приводит к росту  $I_i$ . Из сопоставления нормированных моделей 5–7 (табл. 2.17) видно, что с уменьшением  $\lambda_i$  значение коэффициента  $a_2$ , как следует ожидать, увеличивается. Отрицательный знак коэффициента  $a_3$  обусловлен теми же причинами, что для K $\alpha$ -линий Na, P и Ca: уменьшением содержания минеральных компонентов в жирном молоке. Причина отрицательного знака коэффициента  $a_{23}$  в моделях 5 и 6 состоит в том, что при увеличении  $C_{\text{ж}}$  снижаются ослабляющие характеристики ( $\mu_m$ ) излучателя, что усиливает эффект его «ненасыщенности». С уменьшением  $\lambda_i$  этот эффект проявляется сильнее, поэтому абсолютное значение коэффициента  $a_{23}$  растет; в частности, для K $\alpha$ -линий Br и Sr значения  $\mu_{mi}$  для жира составляют 1,6 и 1,0 см<sup>2</sup>/г, для обезжиренного молока – 4,5 и 2,8 см<sup>2</sup>/г соответственно.

Высокая воспроизводимость измерения интенсивности некогерентно рассеянных образцом квантов RhK $\alpha$ -линии обусловила сложность полученной модели 7 (табл. 2.17): выявилось действие всех линейных членов, а также членов парного ( $x_1x_3$ ,  $x_2x_3$ ) и тройного взаимодействия ( $x_1x_2x_3$ ). Причина отрицательных знаков коэффициентов  $a_1$  и  $a_{13}$ , вероятно, состоит в том, что при высоком давлении (8 т) имеют место потери молочного жира (пресс-форма с внутренней стороны покрывается тонким слоем жира), что приводит к незначительному уменьшению массы ненасыщенного излучателя и увеличению его ослабляющих характеристик ( $\mu_m$  для RhK $\alpha$ -линии в жире составляет 0,18 см<sup>2</sup>/г, в обезжиренном молоке – 1,1 см<sup>2</sup>/г). Вклад факторов  $x_1$  и  $x_1x_3$  в величину отклика составляет не более 0,5%. Положительный знак коэффициента  $a_2$  связан с тем, что с ростом массы излучателя ненасыщенного образца увеличивается число атомов, рассеивающих первичное излучение. Положительный знак коэффициента  $a_3$  обусловлен тем, что при увеличении содержания жира уменьшается ослабляющая способность излучателя и, как следствие, возрастает значение отклика. С ростом массы «жирного» молока этот эффект усиливается, что приводит к значимости положительного коэффициента  $a_{23}$ .

Полученные модели (табл. 2.17) позволили установить причины большого разнообразия условий подготовки проб сухих молочных продуктов к РФА, используемых в разных литературных источниках. Таким образом, цель математического планирования достигнута. Однако применить эти модели для поиска оптимальных условий путем крутого восхождения не представляется возможным из-за используемого отклика.

Для этого нужно, чтобы откликом служила, например, оценка погрешности приготовления излучателей, т. е. нужно планировать другой эксперимент.

Вскрытая физическая сущность наблюдаемого влияния давления прессования, массы излучателей и жирности сухих молочных продуктов на интенсивность флуоресценции позволили сформулировать рекомендации для выбора условий подготовки проб к РФА.

1. Для прессования излучателей из порошков молока и молочных продуктов разной жирности рекомендуется использовать навеску массой 4 г, что позволит получить прочный излучатель и несколько снизить эффект давления на величину аналитического сигнала. Масса излучателя должна быть постоянной, чтобы исключить влияние неопределенности толщины излучающего слоя на результаты анализа при определении элементов в коротковолновой области спектра.

2. Излучатели из сухих молочных продуктов следует прессовать под давлением 4 т. При использовании меньшей нагрузки излучатели, приготовленные из сухого обезжиренного молока, получаются непрочными. Применение давления, превышающего 4 т, значительно увеличит погрешности определения элементов с  $Z \leq 20$ .

Оценили погрешности приготовления излучателей из сухих молочных продуктов в выбранных оптимальных условиях, планируя эксперимент по схеме однофакторного дисперсионного анализа [6; 7]. Для этого анализируемые пробы разбили на две группы: с содержанием молочного жира 1–30% (1-я группа) и 30–50% (2-я группа). Из материала каждой пробы взяли по две навески массой 4 г и спрессовали по два излучателя, от которых дважды измеряли интенсивности аналитических линий при независимой установке образца в спектрометр. Такое планирование эксперимента позволило разложить суммарную погрешность (коэффициент вариации  $V_{\Sigma}$ ) на составляющие:

$$V_{\Sigma}^2 = V_b^2 + V_{пп}^2, \quad (2.7)$$

где  $V_b$  – коэффициент вариации, характеризующий технику эксперимента; он зависит от статистической погрешности счета и кратковременной стабильности работы аппаратуры;  $V_{пп}$  – коэффициент вариации, характеризующий нестабильность условий приготовления излучателя; он зависит от качества поверхности излучателя и непостоянства количества выдавленного жира при прессовании.

Результаты дисперсионного анализа, приведенные в табл. 2.19, показывают, что для первой группы проб ( $C_{ж} = 1-30\%$ ) погрешности  $V_{пп}$  незначимы на фоне погрешностей  $V_b$  измерения. Для проб с высоким содержанием жира ( $C_{ж} = 30-50\%$ ) значимость  $V_{пп}$  в длинноволновой области спектра (для Na, Mg, P, S, Cl, K и Ca) обусловлена нестабильностью количества выдавленного жира. Значения  $V_b$  в обеих группах проб за исключением Mn, Ni и Sr изменяются от 0,86% до 2,8%.

Таблица 2.19

Результаты дисперсионного анализа погрешности, %

Аналит	Коэффициент вариации для проб с содержанием жира					
	1–30%			30–50%		
	$V_B$	$V_{\text{пп}}$	$V_{\Sigma}$	$V_B$	$V_{\text{пп}}$	$V_{\Sigma}$
Na	2,0	н/з	2,0	1,7	5,6	5,9
Mg	1,8	н/з	1,8	2,2	4,3	4,8
P	1,4	н/з	1,4	1,0	2,0	2,2
S	1,2	н/з	1,2	1,0	1,5	1,8
Cl	1,4	н/з	1,4	1,3	1,5	2,0
K	0,9	н/з	0,9	1,0	1,3	1,6
Ca	1,0	н/з	1,0	1,0	1,3	1,9
Mn	23	н/з	23	25	н/з	25
Fe	2,8	н/з	2,8	2,1	н/з	2,1
Ni	6,7	н/з	6,7	8,6	н/з	8,6
Cu	2,2	н/з	2,2	2,3	н/з	2,3
Zn	0,9	н/з	0,9	1,2	н/з	1,2
Br	1,3	н/з	1,3	1,4	н/з	1,4
Rb	2,2	н/з	2,2	2,0	н/з	2,0
Sr	5,0	н/з	5,0	6,3	н/з	6,3

Примечание: н/з – погрешность незначима.

Высокие значения  $V_B$  для  $K\alpha$ -линий Mn, Ni и Sr обусловлены статистической погрешностью счета квантов (распределение Пуассона) вследствие низких содержаний этих элементов в молоке. В соответствии с законом накопления погрешностей стандартное отклонение  $S_{\text{ст}}$  измерения интенсивности  $N_{\text{л}}$  аналитической линии элемента  $i$ , равной  $N_{\text{л}} = N_{\text{л+ф}} - N_{\text{ф}}$ , вычисляется по формуле:

$$S_{\text{ст}} = \sqrt{S_{\text{л+ф}}^2 + S_{\text{ф}}^2} = \sqrt{N_{\text{л+ф}} + N_{\text{ф}}} \quad (2.8)$$

при условии, что нестабильность величины  $N_{\text{л}}$  определяется исключительно статистической погрешностью счета дискретных величин (квантов), где  $N_{\text{л+ф}}$  – число импульсов, набранных при измерении интенсивности аналитической линии совместно с фоном;  $N_{\text{ф}}$  – то же самое при измерении интенсивности фона.

Тогда коэффициент вариации  $V_{\text{ст}}$ , характеризующий нестабильность измерения величины  $N_{\text{л}}$ , равен:

$$\begin{aligned} V_{\text{ст}} &= S_{\text{ст}} / N_{\text{л}} \cdot 100\% = (\sqrt{N_{\text{л+ф}} + N_{\text{ф}}} / N_{\text{л}}) \cdot 100\% = \\ &= 100 \sqrt{N_{\text{л+ф}} + N_{\text{ф}}} / (N_{\text{л+ф}} - N_{\text{ф}})\%. \end{aligned} \quad (2.9)$$

По нашим оценкам, по формуле (2.9) значение  $V_{\text{ст}}$  при измерении  $K\alpha$ -линий изменяется в пределах: для Mn – от 10 до 50; Ni – от 6 до 10; Sr – от 2 до 1% в зависимости от содержания аналита в пробе.

Полученные погрешности приготовления излучателей для РФА сухих молочных продуктов удовлетворяют требованиям к точности их анализа.

## **Выводы**

Полученные модели позволили объяснить противоречивость информации об условиях приготовления излучателей из сухих молочных продуктов, используемых авторами различных публикаций. Интерпретация моделей на основе законов взаимодействия рентгеновских квантов с веществом дала возможность вскрыть физическую природу наблюдаемых эффектов. На основе результатов исследований даны рекомендации по выбору оптимальных условий приготовления излучателей из сухих молочных продуктов; экспериментальная проверка подтвердила эффективность сформулированных рекомендаций.

### **2.4. Выбор условий приготовления излучателей из жидких проб молока для анализа с помощью рентгеновского спектрометра с геометрией полного внешнего отражения [22; 35]**

#### **2.4.1. Аппаратура**

Исследования выполняли на рентгеновском спектрометре с геометрией полного внешнего отражения S2 PICOFOX (Bruker AXS), основные характеристики которого приведены в табл. 2.20. На спектрометре установлено программное обеспечение «Spectra», позволяющее обрабатывать зарегистрированные спектры и рассчитывать содержания элементов в пробах.

Таблица 2.20

Характеристики спектрометра S2 PICOFOX

	Характеристики
Рентгеновская трубка	Металлокерамическая микрофокусная трубка с Мо-анодом и воздушным охлаждением. Мощность – 37 Вт (максимальные напряжение и ток на трубке 50 кВ и 750 мкА)
Монохроматор первичного излучения	Ni/C многослойный изогнутый монохроматор для выделения MoK $\alpha$ -линии
Детектор	Полупроводниковый детектор (Silicon Drift Detector) площадью 10 мм <sup>2</sup> с энергетическим разрешением 145 эВ на MnK $\alpha$ -линии

На рис. 2.1 представлен пример рентгеновского спектра молока в диапазоне энергий 1,8–18 кэВ при общем времени регистрации 1000 с.

Спектрометр работает в воздушном режиме, поэтому не позволяет определять элементы с атомным номером  $Z < 13$ . В спектре хорошо видны пики  $K\alpha$ -линий P, S, Cl, K и Ca, концентрация ( $C_i$ ) которых находится в молоке в диапазоне 500–1500 мг/дм<sup>3</sup>; из микроэлементов регистрируются  $K\alpha$ -линии Fe, Cu, Zn, Br, Rb и Sr ( $C_i \sim 0,5\text{--}5$  мг/дм<sup>3</sup>); могут быть измерены также слабые пики  $K\alpha$ -линий Ni, Cu и Pb ( $C_i < 0,5$  мг/дм<sup>3</sup>).

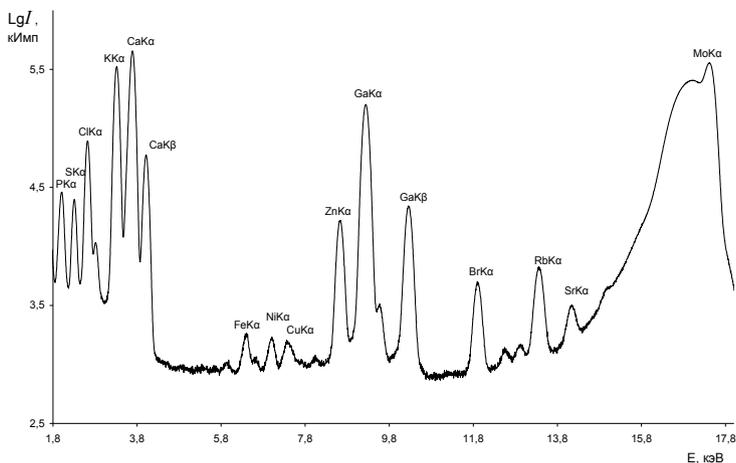


Рис. 2.1. Рентгеновский спектр пробы молока с добавленным внутренним стандартом Ga ( $C_{Ga} = 10$  мг/дм<sup>3</sup>)

При обработке спектров с помощью программы «Spectra» корректируется фон с учетом пиков вылета детектора и «хвостов» со стороны малых энергий от основного пика. Для примера на рис. 2.2 приведен исходный и откорректированный спектры стандартного раствора Ga (100 мг/дм<sup>3</sup>). Оба спектра имеют пик  $K\alpha$ -линии аргона, содержащегося в воздухе. Его интенсивность невелика, поэтому на рис. 2.1 в спектре молока он отсутствует.

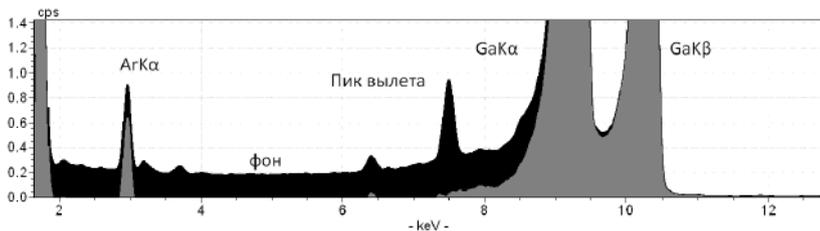


Рис. 2.2. Спектр стандартного раствора Ga  
 (■ – без коррекции, ■ – после коррекции)

Содержание  $C_i$  элемента  $i$  рассчитывается по формуле:

$$C_i = \frac{S_0 \cdot I_i}{S_i \cdot I_0} \cdot C_0, \quad (2.10)$$

где  $I_i$  и  $I_0$  – интенсивности аналитической линии элемента  $i$  и внутреннего стандарта соответственно;  $C_0$  – концентрация внутреннего стандарта;  $S_i$  и  $S_0$  – соответственно удельная интенсивность аналитической линии элемента  $i$  и внутреннего стандарта. Значения  $S_i$  экспериментально определяются с помощью растворов с известным содержанием элемента  $i$  и элемента сравнения.

В спектрометре S2 PICOFOX значения  $S_i$  для  $K\alpha$ - и  $L\alpha$ -линий элементов  $Z$  из диапазона от 11 до 92 записаны в файле программного обеспечения, если в качестве внутреннего стандарта используется Ga, и для него  $S_0 = 1$ . Если эту функцию будет выполнять другой элемент, то следует пересчитать значения  $S_i$ . На рис. 2.3 приведены значения  $S_i$  для элементов, содержащихся в молочных продуктах, линии которых обнаружены в спектре молока (рис. 2.1). Невысокая чувствительность наблюдается для  $K\alpha$ -линий элементов с  $Z < 20$  ( $S_i < 0,1$ ), что обусловлено низкой эффективностью их возбуждения излучением  $MoK\alpha$ -линии и измерением интенсивностей аналитических линий в воздушном режиме.

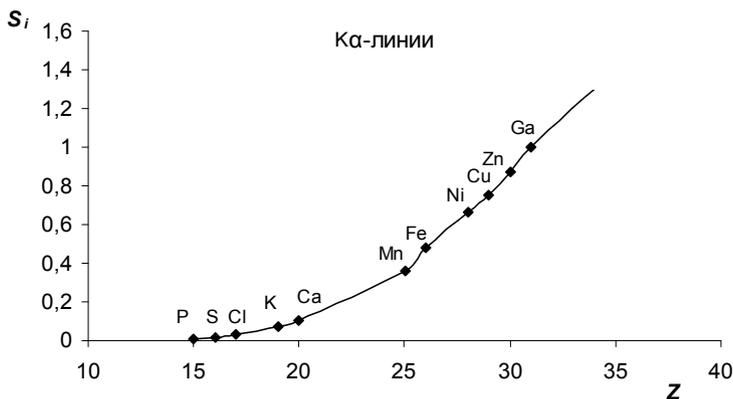


Рис. 2.3. Зависимость значений  $S_i$  от атомного номера элемента  $i$  при использовании Ga в качестве внутреннего стандарта

#### 2.4.2. Выбор условий приготовления излучателей

При приготовлении излучателей для измерений на спектрометре S2 PICOFOX используются подложки-отражатели диаметром 30 мм, изготовленные из кварца ( $SiO_2$ ) или акрила ( $C_5O_2H_8$ ). Последняя сравнительно недорогая, но одноразовая. Кварцевую подложку можно применять многократно, однако после каждого анализа требуется ее тщательная очистка

[36]. Спектры чистых подложек из акрила и кварца, приведенные на рис. 2.4, показывают, что интенсивность ( $I_{\phi}$ ) фона, измеренная от акриловой подложки, приблизительно в 100 раз выше, чем  $I_{\phi}$  от кварцевой подложки, поэтому чувствительность анализа с использованием последней будет лучше. Другим недостатком отражателей из акрила является присутствие в его спектре SK $\alpha$ -линии (рис. 2.4), что препятствует определению серы в молочных продуктах, поэтому при проведении настоящих исследований использовали подложки из кварца. После каждого анализа кварцевые подложки, помещенные в специальную моечную кассету, чистили в несколько этапов: очистка неворсяными салфетками, смоченными ацетоном марки «ЧДА»; промывка детергентом (7X, ICN) и дистиллированной водой; обработка в течение двух часов в 10%-ной азотной кислоте, нагретой до температуры 90°C, а затем промывка бидистиллированной водой.

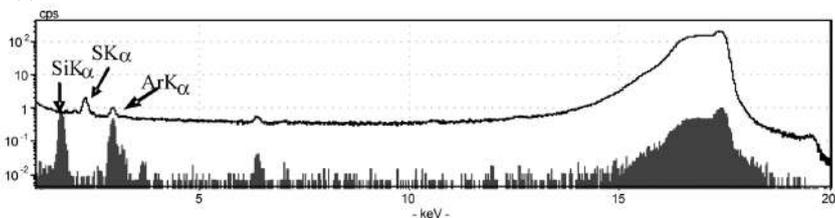


Рис. 2.4. Спектры фона для подложек, изготовленных из акрила (□) и кварца (■)

Для выбора оптимальных условий приготовления излучателей из молока поставили двухфакторный эксперимент, когда в качестве отклика  $y_j$  использовали коэффициент вариации ( $V_{\text{ин}}$ ), характеризующий нестабильность условий приготовления излучателей, а факторами служили степень разбавления исходного молока бидистиллированной водой ( $x_1$ ) и объем пробы, наносимой на отражатель ( $x_2$ ). Было поставлено три плана экспериментов: для коровьего молока с низким ( $C_{\text{ж}} = 1,5\%$ ), средним ( $C_{\text{ж}} = 4\%$ ) и высоким ( $C_{\text{ж}} = 6\%$ ) содержанием жира. Натуральные значения уровней факторов приведены в табл. 2.21. Функцию отклика аппроксимировали полиномом (1.2).

Таблица 2.21

Натуральные значения уровней факторов

Факторы	Значения уровней факторов для молока жирностью			
	$C_{\text{ж}} = 1,5\%$		$C_{\text{ж}} = 6\%$	
	нижний	верхний	нижний	верхний
$x_1$ – степень разбавления: проба:Н <sub>2</sub> О	1:0	1:2	1:1	1:4
$x_2$ – объем аликвоты, мкл	5	11	5	11

Матрица планирования и полученные значения отклика приведены в табл. 2.22.

Таблица 2.22

Матрица планирования и средние значения отклика для молока разной жирности

Аналит	№ опыта	Матрица планирования		Значения отклика для молока жирностью		
				$C_{ж} = 1,5\%$	$C_{ж} = 4\%$	$C_{ж} = 6\%$
P	1	-	-	10,3	23,9	7,9
	2	+	-	3,8	4,2	2,5
	3	-	+	9,3	32,8	9,1
	4	+	+	1,9	4,2	2,2
S	1	-	-	7,4	13,8	5,6
	2	+	-	3,1	2,3	1,6
	3	-	+	7,0	18,0	6,6
	4	+	+	1,6	2,7	1,9
Cl	1	-	-	8,5	14,3	3,1
	2	+	-	4,7	3,8	1,2
	3	-	+	9,0	20,1	1,7
	4	+	+	1,9	4,7	1,0
K	1	-	-	6,9	8,9	1,6
	2	+	-	4,2	3,0	1,3
	3	-	+	6,6	11,3	1,7
	4	+	+	0,56	3,6	0,9
Ca	1	-	-	3,6	7,7	2,9
	2	+	-	2,4	1,1	0,8
	3	-	+	6,8	9,7	3,6
	4	+	+	1,1	2,5	0,8
Zn	1	-	-	3,1	3,7	0,6
	2	+	-	2,2	2,5	1,8
	3	-	+	3,2	2,2	2,5
	4	+	+	1,6	2,9	1,0
Br	1	-	-	2,8	1,1	1,1
	2	+	-	4,3	3,1	1,7
	3	-	+	2,8	3,2	2,8
	4	+	+	1,0	3,6	1,1
Rb	1	-	-	3,2	2,0	1,6
	2	+	-	3,3	2,1	3,3
	3	-	+	3,9	2,9	2,5
	4	+	+	4,9	3,2	2,1
Sr	1	-	-	2,2	3,0	4,1
	2	+	-	2,1	1,7	4,4
	3	-	+	3,7	1,6	4,6
	4	+	+	4,9	4,3	2,4

При проведении эксперимента в пробу (неразбавленную и разбавленную) объемом 500 мкл добавляли 5 мкл стандартного раствора Ga ( $C_{Ga} = 1 \text{ г/дм}^3$ ). После их перемешивания аликвоту объемом 5 или 11 мкл наносили на кварцевую подложку, которую после высушивания на воздухе использовали в качестве излучателя. Для каждого опыта матрицы планирования независимо готовили по 10 излучателей, а затем от каждого излучателя дважды измеряли интенсивности аналитических линий определяемых элементов  $I_i$  и внутреннего стандарта  $I_{Ga}$ , рассчитывали отношение  $I_i/I_{Ga}$ , их средние значения и коэффициенты вариации  $V_{\text{ин}}$ , характеризующие нестабильность значений параметра  $I_i/I_{Ga}$ .

Доверительный интервал коэффициентов моделей ( $\Delta a$ ) оценивали, опираясь на величину аппаратной погрешности (коэффициент вариации), значения которой изменялись от 0,4 до 2,7% в зависимости от элемента и его содержания в пробе. Модели, полученные для молока с содержанием  $C_{ж} = 1,5\%$  и  $C_{ж} = 4\%$  для элементов P, S, Cl, K, Ca, Zn, Br, Rb и Sr, приведены в табл. 2.23.

Таблица 2.23

Модели зависимости отклика от условий приготовления излучателя

Аналит	Модели для молока жирностью			
	$C_{ж} = 4\%$	$\Delta a$	$C_{ж} = 1,5\%$	$\Delta a$
P	$y = 16,29 - 12,07x_1 + 2,23x_2 - 2,25x_1x_2$	0,59	$y = 6,33 - 3,50x_1$	1,09
	$y = 1 - 0,741x_1 + 0,137x_2 - 0,138x_1x_2$	0,036	$y = 1 - 0,516x_1$	0,20
S	$y = 9,22 - 6,70x_1 + 1,15x_2 - 0,93x_1x_2$	0,74	$y = 4,77 - 2,45x_1$	1,17
	$y = 1 - 0,727x_1 + 0,124x_2 - 0,101x_1x_2$	0,081	$y = 1 - 0,512x_1$	0,25
Cl	$y = 10,72 - 6,50x_1 + 1,67x_2 - 1,20x_1x_2$	0,48	$y = 6,02 - 2,74x_1$	1,70
	$y = 1 - 0,606x_1 + 0,156x_2 - 0,112x_1x_2$	0,045	$y = 1 - 0,485x_1$	0,18
K	$y = 6,68 - 3,39x_1 + 0,77x_2 - 0,44x_1x_2$	0,40	$y = 4,55 - 2,18x_1$	1,32
	$y = 1 - 0,508x_1 + 0,116x_2 - 0,066x_1x_2$	0,059	$y = 1 - 0,479x_1$	0,26
Ca	$y = 5,26 - 3,46x_1 + 0,85x_2$	0,34	$y = 3,45 - 1,71x_1$	0,69
	$y = 1 - 0,656x_1 + 0,162x_2$	0,065	$y = 1 - 0,496x_1$	0,19
Zn	$y = 2,82$	0,37	$y = 2,54$	0,86
	$y = 1,0$	0,12	$y = 1,0$	0,13
Br	$y = 2,73$	0,67	$y = 2,71$	1,23
	$y = 1,0$	0,25	$y = 1,0$	0,46
Rb	$y = 2,56$	1,40	$y = 3,85$	2,81
	$y = 1,0$	0,55	$y = 1,0$	0,73
Sr	$y = 2,66$	2,29	$y = 3,22$	2,76
	$y = 1,0$	0,94	$y = 1,0$	0,86

Как видно из данных табл. 2.23, в длинноволновой области спектра (K $\alpha$ -линии P, S, Cl, K и Ca) разбавление пробы водой (фактор  $x_1$ ) уменьшает погрешности приготовления излучателей, что обусловлено более равномерным распределением аликвоты разбавленного молока по поверхности подложки, поэтому после высухания получился более однородный излучатель. В этой области спектра способ внутреннего стандарта не обеспечивает полного учета эффекта неравномерности распределения сухого остатка молока по подложке вследствие большого различия ( $\Delta E_{i,Ga} = E_i - E_{Ga}$ ) энергий излучения элемента  $i$  ( $E_i$ ) и Ga ( $E_{Ga}$ ). По мере увеличения  $E_i$  (переход от P к K) абсолютное значение коэффициента  $a_1$  уменьшается. Некоторое нарушение этой зависимости для K $\alpha$ -линии Ca можно связать с ростом поглощающих характеристик материала проб из-за присутствия в молоке значительных количеств атомов K.

Влияние фактора  $x_2$  проявилось для P, S, Cl, K и Ca только в молоке со средним содержанием жира ( $C_{ж} = 4\%$ ). Положительный знак коэффициента  $a_2$  свидетельствует о том, что с ростом объема наносимого раствора увеличиваются поверхностная плотность излучателя и неравномерность распределения сухого остатка молока по подложке. Этот эффект снижается при разбавлении молока водой, что обуславливает отрицательный знак коэффициента  $a_2$ . По мере роста энергии  $E_i$  аналитической линии абсолютная величина коэффициента  $a_{12}$  уменьшается, уже для Ca он незначим.

В коротковолновой области спектра (K $\alpha$ -линии Zn, Br и Sr) действие факторов  $x_1$  и  $x_2$  не проявилось, так как толщина излучателя приближается к «тонкому слою» и, кроме того, неравномерность распределения сухого остатка пробы по подложке более полно учитывается внутренним стандартом вследствие уменьшения различия энергий аналитической линии элемента  $i$  и внутреннего стандарта.

Из сопоставления коэффициентов  $a_0$  в ненормированных моделях, а также данных табл. 2.22, видно, что для K $\alpha$ -линий P, S, Cl, K и Ca, измеренных от молока при  $C_{ж} = 4\%$ , значения  $V_{пп}$  в 1,5–3 раза выше, чем при  $C_{ж} = 1,5\%$ , но после разбавления молока водой значения  $V_{пп}$  существенно сближаются. На первый взгляд кажется, что это обусловлено изменением жирности молока, так как после разбавления среднежирного молока водой его значения  $C_{ж}$  становятся примерно равным  $C_{ж}$  неразбавленного низкожирного молока.

Высокие погрешности подготовки проб, полученные для молока средней жирности, позволили сделать вывод, что анализировать без разбавления молоко с высоким содержанием жира нецелесообразно. Поэтому при проведении плана эксперимента для высокожирного молока ( $C_{ж} = 6\%$ ) изменили значения уровней фактора  $x_1$  (нижний уровень соответствует объемному соотношению молоко:вода, равному 1:1, а верхний – 1:4); значения уровней фактора  $x_2$  оставили без изменения (табл. 2.21). Полученные модели приведены в табл. 2.24.

Таблица 2.24

Модели зависимости  $V_{\text{пп}}$  от условий приготовления излучателей для высокожирного молока ( $C_{\text{ж}} = 6\%$ )

Аналит	Модели	$\Delta a$	Аналит	Модели	$\Delta a$
P	$y = 5,4 - 3,1x_1$	1,1	Ca	$y = 2,0 - 1,2x_1$	0,69
	$y = 1 - 0,564x_1$	0,20		$y = 1 - 0,596x_1$	0,19
S	$y = 3,9 - 2,2x_1$	1,1	Zn	$y = 1,5$	0,86
	$y = 1 - 0,550x_1$	0,25		$y = 1,0$	0,13
Cl	$y = 1,8 - 0,65x_1$	1,7	Br	$y = 1,7$	0,82
	$y = 1 - 0,368x_1$	0,18		$y = 1,0$	0,49
K	$y = 1,4 - 0,49x_1$	1,3	Sr	$y = 3,9$	2,5
	$y = 1 - 0,362x_1$	0,26		$y = 1,0$	0,65

Как видно из данных табл. 2.24, коэффициенты моделей для разбавленного жирного молока ( $C_{\text{ж}} = 6\%$ ) сопоставимы с коэффициентами моделей, полученными для низкожирного молока (табл. 2.23), несмотря на их отличие по жирности. Следовательно, существует другой фактор, влияющий на величину  $V_{\text{пп}}$ . Можно предположить, что это связано с изменением содержания ( $\omega_{\text{сух}}$ ) сухого остатка при разбавлении молока водой. Экспериментальное определение  $\omega_{\text{сух}}$  путем высушивания аликвоты жидкого молока при температуре  $102^\circ\text{C}$  до постоянной массы подтвердило это предположение: для высокожирного молока, разбавленного водой в соотношении 1:1, значение  $\omega_{\text{сух}}$  равно 7,7%, а при разбавлении в 5 раз  $\omega_{\text{сух}}$  составляет 3,1%. Для неразбавленного молока при  $C_{\text{ж}} = 1,5\%$  –  $\omega_{\text{сух}} = 9,8\%$ , а при разбавлении водой в 3 раза –  $\omega_{\text{сух}} = 3,3\%$ . Поэтому при выбранных условиях приготовления излучателей поверхностная плотность нанесенного на подложку высокожирного молока, разбавленного водой в два раза, близка к поверхностной плотности неразбавленного низкожирного молока ( $C_{\text{ж}} = 1,5\%$ ).

Следовательно, погрешность приготовления излучателя из молока зависит не только от содержания молочного жира, но и от массовой доли сухого вещества в анализируемом материале. Это хорошо иллюстрирует экспериментальная зависимость коэффициента вариации  $V_{\text{пп}}$  от  $\omega_{\text{сух}}$  для элементов P, S, Cl, K, Ca и Zn (рис. 2.5). Значения  $V_{\text{пп}}$  получены для излучателей, приготовленных нанесением 5 мкл неразбавленного и разбавленного молока разной жирности.

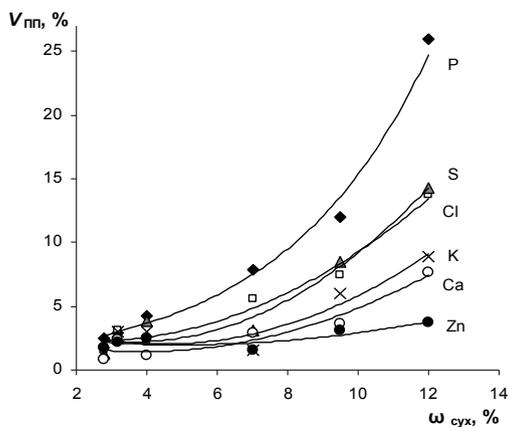


Рис. 2.5. Зависимость погрешности  $V_{пп}$  от массовой доли сухого вещества в пробе для элементов

P ♦ S □ Cl ▲ K × Ca ○ Zn ●

Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие рекомендации по приготовлению излучателей из жидких молочных продуктов при их анализе на рентгеновском спектрометре с геометрией ПВО.

1. Жидкие пробы молока и молочных продуктов перед анализом следует разбавлять бидистиллированной водой в соотношении 1:2. Такая степень разбавления повышает равномерность распределения жидкости по поверхности подложки независимо от жирности пробы.

2. Объем аликвоты, наносимой на подложку, не должен превышать 5 мкл: нанесение большего объема приводит к увеличению погрешности анализа.

### Выводы

Опираясь на полученные математические модели, даны рекомендации по выбору условий приготовления излучателей для жидкого молока различной жирности.

## 2.5. Изучение взаимного влияния элементов при атомно-абсорбционном анализе волос человека [37]

Определение следов элементов в волосах человека является предметом постоянного интереса со стороны экологических и биомедицинских наук. Доказано, что содержание тяжелых металлов в волосах коррелирует с их содержанием в организме [38; 39]. Поэтому волосы могут быть использованы при оценке влияния загрязнения окружающей среды на организм человека как индикатор избытка или недостатка специфических компонентов в диете, а также при диагностике некоторых заболеваний [40]. Содержание микроэлементов в волосах зависит также от физиологического состояния организма человека. Томич и др. [41] одни из первых указали на снижение содержания Zn и Fe и увеличение содержания Na в волосах беременных женщин. Для волос больных эпилепсией характерно низкое содержание Zn и высокое Mg [42].

Преимущество анализа волос перед такими традиционными материалами, как кровь и моча, состоит в простоте отбора, транспортировки и хранения проб. Кроме того, состав волос в каждой конкретной точке определяется содержанием элементов в организме в момент формирования волоса и далее не изменяется во времени, что позволяет установить время воздействия того или иного фактора на изучаемый субъект.

Химический состав волос хорошо изучен. Пределы изменения содержания основных элементов (C, N, O, S) малы, например, для азота 140–157 г/кг, но содержание некоторых других элементов может изменяться в 10–100 раз: Na 12–1720; Ca 140–3200; Cl 140–4805; Pb 3–70; Cd 0,24–2,7; Fe 5–45; K 9,2–663 мг/кг [43]. При этом границы указанных диапазонов зависят от климатических, геохимических и экономических условий места проживания людей [43].

Учитывая вариации химического состава проб волос, можно ожидать значимых межэлементных эффектов при атомно-абсорбционном анализе (ААА) их растворов. Поэтому с помощью математического планирования эксперимента изучали влияние химического состава растворов волос на результаты ААА.

Исследования выполнены с помощью атомно-абсорбционного спектрометра «Сатурн» с атомизацией в пламени «пропан – воздух». Аналитические сигналы измеряли на следующих резонансных линиях: Zn  $\lambda = 215$  нм; Cu  $\lambda = 324,8$  нм; Cd  $\lambda = 226,8$  нм; Fe  $\lambda = 248,3$  нм; Pb  $\lambda = 228,3$  нм (в режиме абсорбции) и K  $\lambda = 766,8$  нм (в режиме эмиссии). Для учета временного дрейфа работы аппаратуры в расчетах использовали относительные величины  $y = A/A_0$ , где  $A$ ,  $A_0$  – высота аналитического сигнала определяемого элемента от пробы и стандартного раствора соответственно. Последний регистрировали через каждые пять проб.

Потенциальными источниками помех при анализе волос являются Na, Ca, Fe, Cl, Zn и Pb. При планировании эксперимента откликом ( $y$ ) служила величина аналитического сигнала определяемого элемента  $i$ , а факторами ( $x$ ) – содержания указанных выше мешающих компонентов  $j$ . Зависимость  $y$  от химического состава проб аппроксимировали многомерным полиномом (1.2).

В качестве определяемых элементов выбрали Zn, Pb, Cd, Cu, K и Fe, так как они наиболее часто интересуют медиков и экологов. Большое число факторов при отсутствии информации о сложности модели, описывающей изучаемый эффект, не позволило одновременно оценить влияние всех элементов матрицы на величину отклика  $y$  из-за необходимости постановки большого числа опытов ( $N = 64$ ). Поэтому на первом этапе исследований поставили полный факторный эксперимент с использованием Na, Ca, Fe и Cl в качестве факторов ( $N = 16$ ). Изучали их влияние на аналитические сигналы Cu, Zn, Cd и Pb, содержание которых в синтетических растворах матрицы планирования равнялись 1,5; 18; 0,5 и 5,0 мкг/мл соответственно. Значения верхних и нижних уровней факторов соответствовали реальным пределам изменения их содержания в растворах волос (табл. 2.25) при растворении проб по методике, описанной в работе [44].

Таблица 2.25

Матрица планирования (кодированная и натуральная) при изучении влияния химического состава растворов на результаты определения Cu, Zn, Cd и Pb

№ опыта	Содержание элементов, мг/дм <sup>3</sup>				№ опыта	Содержание элементов, мг/дм <sup>3</sup>			
	Na ( $x_1$ )	Ca ( $x_2$ )	Fe ( $x_3$ )	Cl ( $x_4$ )		Na ( $x_1$ )	Ca ( $x_2$ )	Fe ( $x_3$ )	Cl ( $x_4$ )
1	-1,26	-14,4	-0,6	-14	9	-1,26	-14,4	-0,6	+489
2	+180	-14,4	-0,6	-14	10	+180	-14,4	-0,6	+489
3	-1,26	+320	-0,6	-14	11	-1,26	+320	-0,6	+489
4	+180	+320	-0,6	-14	12	+120	+320	-0,6	+489
5	-1,26	-14,4	+15	-14	13	-1,26	-14,4	+15	+489
6	+180	-14,4	+15	-14	14	+180	-14,4	+15	+489
7	-1,26	+320	+15	-14	15	-1,26	+320	+15	+489
8	+180	+320	+15	-14	16	+180	+320	+15	+489

Согласно этой методике, поступившие на анализ волосы промывали для исключения поверхностного загрязнения, поместив в стакан, заливали 1%-ным мыльным раствором. В течение 20–30 мин перемешивали стеклянной палочкой, затем, слив мыльный раствор, волосы дважды про-

поласкивали дистиллированной водой. Далее ополаскивали ацетоном, затем дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре  $378 \pm 5$  К.

Навеску вымытых волос массой  $500 \pm 0,2$  мг помещали в химический стакан объемом 100 мл и, добавив в него 5 мл  $\text{HNO}_3$  (конц.), накрывали часовым стеклом и упаривали на электрической плитке до объема 0,5 мл (примерно в течение 1 ч). К полученному остатку приливали 0,25 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) и нагревали в течение 1 мин, а затем добавляли 5 мл  $\text{HNO}_3$ , разбавленной в соотношении 1:99. После упаривания до объема 0,5 мл приливали 2 мл разбавленной (1:99)  $\text{HNO}_3$ . Растворы имели желтую или оранжевую окраску.

Для приготовления растворов (синтетических смесей), химический состав которых задавался матрицей планирования (табл. 2.25), использовали головные азотнокислые растворы. Последние получали растворением необходимых навесок соединений элементов сначала в небольшом количестве  $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Затем растворы переносили в мерные колбы и доводили до метки разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1:99). Это позволяло поддерживать кислотность растворов на одном уровне pH, примерно равном 1,4. Отметим, что в растворы, состав которых задавался матрицей планирования, добавляли Cu, Zn, Cd и Pb в указанных выше количествах. Правильность приготовления головных растворов какими-либо другими методами не проверяли, т. е. за действительные принимали расчетные значения. При этом предполагали, что небольшая систематическая погрешность в данных о содержании элемента  $j$  в головном растворе не будет оказывать существенного влияния на полученную модель. Хлорид-ионы вводили в синтетические смеси с помощью 0,1 М HCl. При измерении аналитического сигнала цинка синтетические растворы разбавляли в 10 раз.

При повторных опытах, необходимых для оценки значимости коэффициентов, эксперимент планировали по схеме дисперсионного анализа [6; 7]. При этом каждый опыт матрицы планирования повторяли дважды, начиная с приготовления синтетического раствора ( $l = 2$ ). При этом для каждого приготовленного раствора выполняли по две серии измерений ( $m = 2$ ) величины аналитического сигнала  $A$  с интервалом 30–40 мин, всякий раз проводя по два параллельных измерения ( $n = 2$ ) значения  $A$ . Это позволило разложить суммарную погрешность  $V_\Sigma$  эксперимента на составляющие:

$$V_\Sigma^2 = V_{\text{cx}}^2 + V_{\text{в}}^2 + V_{\text{пп}}^2, \quad (2.11)$$

где  $V_{\text{cx}}$  – коэффициент вариации, характеризующий разброс значений  $A$ , измеренных с интервалом в несколько секунд (кратковременная аппаратная погрешность);  $V_{\text{в}}$  – коэффициент вариации, характеризующий расхождение между измерениями, полученными в разное время;  $V_{\text{пп}}$  – коэффициент вариации, характеризующий погрешность приготовления синтетических растворов.

Наибольшие значения  $V_{\text{в}}$  и  $V_{\text{сх}}$  получены для кадмия, что указывает на нестабильность работы аппаратуры (табл. 2.26). Большое значение  $V_{\text{пп}}$  для меди, вероятно, обусловлено малым объемом (0,1 мл) отбираемой аликвоты головного раствора, в то время как для остальных элементов она была не менее 0,5 мл.

Таблица 2.26  
Результаты дисперсионного анализа погрешностей

Эксперимент	Элемент	Оценка погрешности, %			
		$V_{\text{сх}}$	$V_{\text{в}}$	$V_{\text{пп}}$	$V_{\Sigma}$
Полнофакторный	Cu	4,3	3,4	9,3	10,8
	Zn	3,3	2,7	4,9	6,5
	Cd	6,2	7,8	н/з	10,0
	Pb	4,0	н/з	4,1	5,7
Дробнофакторный	Fe	12,2	10,4	н/з	16,0
	K	5,4	4,8	н/з	7,2
	Cd	4,5	4,8	5,1	8,7

Примечание: погрешность незначима.

Используя данные дисперсионного анализа, вычисляли величину доверительного интервала  $\Delta a$  для коэффициентов модели по формуле:

$$\Delta a_i = \frac{t(\alpha, f)}{N} \sqrt{\frac{V_{\text{сх}}^2}{l \cdot m \cdot n} + \frac{V_{\text{в}}^2}{l \cdot m} + \frac{V_{\text{пп}}^2}{l}}, \quad (2.12)$$

где  $t(\alpha, f)$  – критерий Стьюдента для  $\alpha = 0,05$  и  $f = 16$ .

Нормированные относительно свободного члена  $a_0$  модели зависимости аналитического сигнала от химического состава растворов с учетом значимости коэффициентов имеют вид для элементов:

$$y_{\text{Zn}} = 1 + 0,02\text{Na} - 0,015\text{Ca} \cdot \text{Cl}, \quad \Delta a = 0,014; \quad (2.13)$$

$$y_{\text{Cu}} = 1 + 0,039\text{Na} + 0,052\text{Cl}, \quad \Delta a = 0,037; \quad (2.14)$$

$$y_{\text{Cd}} = 1 + 0,05\text{Cl}, \quad \Delta a = 0,025; \quad (2.15)$$

$$y_{\text{Pb}} = 1 + 0,052\text{Cl} - 0,123\text{Na} \cdot \text{Cl} - 0,021\text{Fe} \cdot \text{Cl} - 0,015\text{Na} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Cl}, \quad \Delta a = 0,012. \quad (2.16)$$

Из моделей (2.13) и (2.14) видно, что с увеличением содержания Na растут значения аналитических сигналов Zn и Cu, причем для Cu градиент этой зависимости в два раза больше, чем для Zn. Последний эффект, вероятно, связан с тем, что перед измерением сигнала  $A$  от Zn раствор разбавляли в 10 раз. Увеличение отклика в моделях (2.13) и (2.14) может

быть вызвано наложением абсорбции Na на абсорбцию Zn и Cu, т. е. с неселективным поглощением света. Увеличение аналитических сигналов Cu, Cd и Pb при повышении концентрации Cl в растворе, возможно, обусловлено образованием более летучих соединений (хлоридов), что увеличивает полноту испарения компонентов. Отрицательный знак коэффициентов двойных и тройных взаимодействий в моделях (2.13) и (2.16), вероятно, обусловлен снижением упоминаемого выше эффекта Cl при повышении концентрации Ca, Fe и Na в связи с преимущественным образованием соединений CaCl<sub>2</sub>, NaCl и FeCl<sub>3</sub>. Сравнение энергий образования соответствующих хлоридов подтверждает эту гипотезу.

Дальнейшие исследования по оценке межэлементного взаимодействия при атомно-абсорбционном определении Cd, K, Zn, Pb и Fe провели с помощью дробного факторного эксперимента, так как модели в предыдущем эксперименте были несложными. Исключение составляет аналитический сигнал Pb. В качестве факторов использовали содержания NaCl ( $x_1$ ), Ca ( $x_2$ ), Zn ( $x_3$ ) и Pb ( $x_4$ ) в пробах растворов волос; оценивали их влияние на аналитические сигналы Cd, K, Zn, Pb и Fe. Элементы Zn и Pb одновременно выполняли роль факторов, и их аналитический сигнал служил откликом, поэтому для них модели получены, когда в качестве отклика использовали удельные значения аналитических сигналов ( $y/c$ ), где  $c$  – концентрация элемента в синтетическом растворе матрицы планирования (табл. 2.27). При построении матрицы первых три фактора, т. е. NaCl, Ca и Zn были независимыми, а для Pb задали присвоение  $x_4 = x_1x_2x_3$ . Следует отметить, что выбор Pb для создания столбца  $x_4$  в матрице планирования сделан некорректно, так как модель (2.16) является наиболее сложной по сравнению с моделями для других элементов: она включает значимые коэффициенты парного и тройного взаимодействия. Целесообразно было выбрать любой из трех других элементов, например, Cd, увеличив его концентрацию в растворах матрицы планирования.

Для определения эффектов смешения получили определяющий контраст:

$$I = x_1x_2x_3x_4 \quad (2.17)$$

и генерирующие соотношения:

$x_1 = x_2x_3x_4,$	$a_1 \rightarrow \alpha_1 + \alpha_{234};$
$x_2 = x_1x_3x_4,$	$a_2 \rightarrow \alpha_2 + \alpha_{134};$
$x_3 = x_1x_2x_4,$	$a_3 \rightarrow \alpha_3 + \alpha_{124};$
$x_1x_2 = x_3x_4,$	$a_{12} \rightarrow \alpha_{12} + \alpha_{34};$
$x_1x_3 = x_2x_4,$	$a_{13} \rightarrow \alpha_{13} + \alpha_{24}.$

В данном эксперименте качественный и количественный состав растворов матрицы планирования изменили (табл. 2.27): в них ввели K и Fe в концентрации 2,45 и 2 мг/дм<sup>3</sup>. Чтобы улучшить воспроизводимость измере-

ния аналитического сигнала кадмия, его концентрацию увеличили в два раза, что составило 1 мг/дм<sup>3</sup>.

Таблица 2.27

Матрица планирования (кодированная и натуральная)  
для дробного факторного эксперимента

№ опыта	Содержание элементов, мг/дм <sup>3</sup>			
	NaCl ( $x_1$ )	Ca ( $x_2$ )	Zn ( $x_3$ )	Pb ( $x_4$ )
1	– 5	– 15	– 8	– 0,5
2	+ 300	– 15	– 8	+ 7
3	– 5	+ 300	– 8	+ 7
4	+ 300	+ 300	– 8	– 0,5
5	– 5	– 15	+ 24	+ 7
6	+ 300	– 15	+ 24	– 0,5
7	– 5	+ 300	+ 24	– 0,5
8	+ 300	+ 300	+ 24	+ 7

При измерении отклика в этом эксперименте, как и в предыдущем, опыты планировали по описанной выше схеме дисперсионного анализа, т. е.  $V_{\Sigma}$  можно было разложить на ее составляющие в соответствии с уравнением (2.11). Полученные при этом результаты для К, Fe и Cd представлены в табл. 2.26; для остальных элементов результаты дисперсионного анализа аналогичны ранее полученным результатам при полном факторном эксперименте. Доверительный интервал коэффициентов рассчитывали по формуле (2.12).

Нормированные модели дробного эксперимента с учетом значимости их коэффициентов имели вид для элементов:

$$y_{Zn} = 1 - 10,02x_2 + 0,08x_3 - 0,025(x_1x_4 \text{ или } x_2x_3), \quad \Delta a = 0,018; \quad (2.18)$$

$$y_{Cd} = 1 + 0,11x_1 + 0,10(x_1x_2 \text{ или } x_3x_4), \quad \Delta a = 0,085; \quad (2.19)$$

$$y_{Fe} = 1 - 0,15x_2 + 0,053x_3, \quad \Delta a = 0,029; \quad (2.20)$$

$$y_K = 1, \quad \Delta a = 0,014; \quad (2.21)$$

$$y_{Pb} = 1 - 0,036x_1 - 0,06x_3 - 0,028x_4 + 0,048(x_1x_2 \text{ или } x_3x_4), \quad \Delta a = 0,012. \quad (2.22)$$

Как видно из модели (2.21), при атомно-абсорбционном определении калия в растворах коэффициенты межэлементных эффектов незначимы. В моделях (2.18), (2.19) и (2.22) коэффициенты парного взаимодействия оказались значимыми и определить, какая пара оказывает влияние без постановки дополнительных исследований, не представляется возмож-

ным. Поэтому, воспользовавшись правилом «перевала», дополнительно поставили эксперимент со второй полуреplikой, изменив все знаки в первой полуреplikе (табл. 2.27) на обратные. В этом случае качественный и количественный состав растворов был идентичен составу растворов первой полуреplikи. Кроме того, чтобы установить, зависит ли взаимное влияние элементов от типа используемого прибора, исследования проводили на двух атомно-абсорбционных спектрометрах: «Сатурн» и Perkin-Elmer модели 403. В обоих случаях использовали пламя «пропан – воздух».

Исследования показали, что второй член модели (2.19) представлен произведением Zn·Pb, т. е. можно записать в виде:

$$y = 1 + 0,11\text{NaCl} + 0,10\text{ZnPb}. \quad (2.23)$$

Для модели (2.22) получили, что в коэффициенте двойного взаимодействия наибольшее влияние оказывает член Zn·Pb, т. е. ее можно представить в виде:

$$y = 1 - 0,036\text{NaCl} - 0,06\text{Zn} - 0,28\text{Pb} + 0,048\text{Zn}\cdot\text{Pb}. \quad (2.24)$$

Так же, как и в предыдущем опыте, при определении Fe выявлено существенное влияние Ca. Воспроизводимость эксперимента ухудшилась: значение  $\Delta a$  увеличилось более чем в два раза, поэтому для цинка эффекты парного взаимодействия оказались незначимы.

Сопоставление моделей, полученных с использованием двух приборов, показало, что они совпадают для K, Pb и Zn. Модели для Fe и Cd отличаются: для прибора Perkin-Elmer влияний не наблюдалось, вероятно, вследствие более низкой (в 1,5 и 1,6 раза соответственно) воспроизводимости измерения отклика.

Полученные данные указывают на необходимость учета взаимного влияния элементов при ААА растворе волос. Систематические погрешности в результатах анализа можно снизить путем использования многоэлементных градуировочных образцов (ГО), при создании которых необходимо учитывать влияющие элементы в соответствии с полученными моделями.

Кроме того, сделана попытка математически учесть влияние сопутствующих компонентов на величину аналитического сигнала с помощью многомерных полиномов. Концентрации элементов рассчитывали по уравнениям следующего типа:

$$c_i = a_0 + a_1 A_i, \quad (2.25)$$

$$c_i = a_0 + a_1 A_i + a_2 A_i^2, \quad (2.26)$$

$$c_i = a_0 + a_1 A_i + \sum_{j \neq i}^m a_{ij} c_j, \quad (2.27)$$

$$c_i = a_0 + a_1 A_i + a_2 A_i^2 + \sum_{j \neq i}^m a_{ij} c_j, \quad (2.28)$$

$$c_i = a_0 + a_1 A_i + A_i \sum_{j \neq i}^m a_{ij} c_j, \quad (2.29)$$

$$c_i = a_0 + a_1 A_i + a_2 A_i^2 + A_i \sum_{j \neq i}^m a_{ij} c_j, \quad (2.30)$$

где  $c_j$  – содержание мешающего  $j$ -го элемента;  $a_0, a_1, a_2, a_{ij}$  – коэффициенты, рассчитываемые методом наименьших квадратов с помощью образцов с известным составом (ГО);  $m$  – число компонентов в пробе, на которые вводится поправка.

Исследования проводили с помощью синтетических растворов, содержащих NaCl, K(Br), Zn, Fe, Pb, Cd и Ca в диапазонах 8,2–492; 0,24–4,8; 2–20; 0,2–4; 0,5–7; 0,1–2 и 15–300 мг/дм<sup>3</sup> соответственно. Определяемыми элементами были Zn, Pb, Fe и K. Для каждого аналита вид уравнения выбирали следующим образом: сначала концентрацию  $c_i$  рассчитывали по уравнению (2.25) или (2.26), чтобы оценить погрешность результатов ААА без введения поправок на присутствие в растворе элементов  $j$  ( $c_j$ ). Затем значение  $c_i$  рассчитывали по уравнениям (2.27)–(2.30), вводя поправки на все компоненты пробы. Далее оптимизировали уравнения методом исключения из него отдельных членов. Критерием при выборе уравнения служило минимальное значение остаточной дисперсии  $V_0^2$ , которая характеризует отклонение результата определения концентрации  $i$ -го элемента в ГО, рассчитанной по данному уравнению, от действительной его концентрации при минимальном числе членов. Коэффициенты уравнений рассчитывали, используя взвешенный метод наименьших квадратов [45].

Таблица 2.28

Выбор формы регрессионного уравнения

Аналит	Диапазон концентраций, мг/дм <sup>3</sup>	$V_0$ , % для уравнения		Уравнение	Влияющие элементы	Коэффициент вариации, %	
		(2.25)	(2.26)			$V_0$	$V_B$
Zn	2–5	–	9,4	(2.28)	Cl, Ca, Pb	3,6	3,2
	10–20	–	16	(2.30)	Ca, Pb	6,4	1,9
K	0,2–0,5	–	23	(2.30)	Cl, Zn, Pb	4,4	4,9
	1,2–4,8	18,8	–	(2.27)	Cl, Ca, Zn, Pb	11	6,6
Fe	0,2–0,4	29	–	(2.29)	Cl, Ca, Pb	9,8	27
	1–4	9,2	–	(2.27)	Cl, Ca, Zn, Pb	6,9	4,4
Pb	1–7	–	47	(2.30)	Ca, K, Zn, Fe	12	17

Расчеты показали (табл. 2.28), что при определении Zn, Pb и малых содержаний K и Fe использование в качестве градуировочных функций уравнений (2.27)–(2.30) существенно уменьшает величину  $V_0$  по сравнению с уравнениями (2.25) и (2.26), которые не учитывают эффекты межэлементного взаимодействия. При определении Pb и малых содержаний Zn, K и Fe величина  $V_0$  в 2–3 раза больше воспроизводимости измерения  $A_i$ , что свидетельствует о неадекватности описания рассматриваемым уравнением зависимости аналитического сигнала от химического состава раствора в данном диапазоне концентраций.

Отметим, что между моделями, полученными при математическом планировании эксперимента и при выборе оптимального уравнения, имеет место соответствие.

## **Выводы**

Исследования показали, что при атомно-абсорбционном анализе растворов волос имеет место зависимость аналитического сигнала от их химического состава. Полученные результаты указывают на возможность ее учета с помощью регрессионных уравнений.

## **2.6. Оценка правильности результатов анализа атмосферных аэрозолей [46; 47]**

### **2.6.1. Методики анализа атмосферных аэрозолей**

Внедрение неструктивных методик анализа воздушных аэрозолей, собранных на аспирационные фильтры, а также оценка правильности их результатов, полученных с помощью деструктивных и неструктивных методик, существенно затруднено отсутствием стандартных образцов (СО) состава, адекватных по физико-химическим свойствам нагруженным аспирационным фильтрам. В мировой аналитической практике встречаются лишь отдельные экземпляры: создан СО BCR-545 (IRMM, Бельгия), аттестованный на содержание в нем общего Cr и Cr (VI) [48]. СО HSL MSWF-1 (Великобритания) представляет собой порошок частиц сварочных аэрозолей, собранный при сваривании мягкой стали, в котором аттестовано содержание Fe, Mn и Zn [49]. Навески этого СО массой 1 г расфасованы в стеклянные бутылочки.

Разработана технология изготовления синтетических СО состава аэрозолей, собранных на фильтр, которые представляют тонкие органические пленки, содержащие порошок-носитель определяемых компонентов [50]. Для определения метрологических характеристик таких СО усовершенствован метод аттестации, в котором содержание  $M_{ij}$  компонента  $i$  рассчитывается на основе процедуры приготовления для каждого инди-

видуального  $j$ -го экземпляра СО, а погрешность  $\Delta_{0ij}$  оценивается с использованием зависимости интенсивности линий рентгеновского спектра элемента  $i$  от его массы в излучателях, вырезанных из пленок одинакового химического состава [51].

С помощью таких тонкопленочных СО, правильнее назвать аттестованных смесей (АС), разработана методика рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) проб атмосферных аэрозолей, собранных на фильтр, в которой содержание компонентов определяется способом стандарта-фона [52].

Исследования выполняли на рентгеновском спектрометре VRA-30 (фирма Carl Zeiss, Германия), который позволяет определять элементы от 9 F до 92 U. Измеряли интенсивности  $K\alpha$ -линий (нм): Mo ( $\lambda = 0,0709$ ), Zr ( $\lambda = 0,0785$ ), Sr ( $\lambda = 0,0875$ ), Zn ( $\lambda = 0,1435$ ), Cu ( $\lambda = 0,1540$ ), Ni ( $\lambda = 0,1658$ ), Co ( $\lambda = 0,1789$ ), Fe ( $\lambda = 0,1937$ ), Mn ( $\lambda = 0,2103$ ), Pb  $L\beta$  ( $\lambda = 0,0983$ ), W  $L\alpha$  ( $\lambda = 0,1476$ ) и интенсивность фона рядом с аналитической линией. Спектр флуоресценции возбуждали излучением вольфрамового анода (режим работы  $V = 40$  кВ,  $i = 40$  мА), кристалл-анализатор LiF (200); детектор – сцинтилляционный.

Метрологические характеристики методики РФА оценивали с помощью таких же АС, но имеющих переменные массу и химический состав порошка-носителя аналитов, отличный от образцов, применяемых в качестве градуировочных. Коэффициент вариации ( $V_{\text{ВП}}$ ), характеризующий внутрилабораторную прецизионность при определении Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Pb был равен (%): 11; 11; 6; 11; 7; 9; 3,5; 18 соответственно. Большие значения  $V_{\text{ВП}}$  имели место при РФА АС, в которых содержания аналита близки к пределу его обнаружения. Систематические погрешности были незначимы.

Чтобы проверить возможности разработанной методики в реальных условиях анализа аэрозолей, ее применили для определения Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Pb в фильтрах, нагруженных при контроле загрязнения воздуха рабочей зоны предприятия цветной металлургии (ПАО «Норильский никель») и городских атмосферных аэрозолей (г. Иркутск). В первом случае использовали фильтры типа АФА-ВП-20 (площадь рабочей поверхности  $S_{\text{ф}} = 19,63$  см<sup>2</sup>), во втором случае фильтры типа АФА-ХА ( $S_{\text{ф}} = 19,63$  см<sup>2</sup>) или ФПП ( $S_{\text{ф}} = 35,24$  см<sup>2</sup>). При этом масса аэрозолей на фильтрах изменялась от 0,5 до 7 мг.

Эти же пробы параллельно проанализировали стандартизованными атомно-абсорбционным и фотометрическими методиками, рекомендованными для определения металлов в атмосферных аэрозолях согласно НД 52.04.186-89 [53]. Атомно-абсорбционные методики рекомендуют использовать для определения Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb [53, с. 176–181], фотометрические методики для определения Mn [53, с. 142–145], Pb [53, с. 159–69], Cr (VI) [53, с. 169–172].

Методики ААА включают этап кислотно-температурного разложения нагруженных аспирационных фильтров. Фильтры типа АФА-ВП и ФПП из перхлорвинилового материала озоняют в течение 1 ч в муфельной печи при температуре 500°C с добавлением примерно 10 мг сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  («сухое» озонение). Зольный остаток растворяют в 0,3 см<sup>3</sup> концентрированной  $\text{HNO}_3$  и доводят объем раствора до 5 см<sup>3</sup> разбавленной (1:90) азотной кислотой. Ацетилцеллюлозные фильтры типа АФА-ХА озоняют с помощью концентрированных  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  («мокрое» озонение) и, выпарив полученный раствор до влажных солей, остаток растворяют в концентрированной  $\text{HNO}_3$  с последующим доведением объема пробы до 5 см<sup>3</sup> дистиллированной водой.

При фотометрическом определении Мп в аэрозолях экспонированные фильтры озоняют в муфельной печи в течение 1 ч при температуре 550°C, зольные остатки обрабатывают смесью (1:1) серной и щавелевой кислот, помещают на песчаную баню и нагревают до прекращения выделения белых паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Методика основана на окислении растворенных в смеси кислот соединений Мп персульфатом аммония в присутствии катализатора до марганцевой кислоты, окрашивающей раствор в розово-фиолетовый цвет. Из полученного раствора отбирают аликвоту объемом 3,5 см<sup>3</sup>, добавляют растворы  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и несколько кристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , нагревают на водяной бане при температуре 70°C в течение 5 минут и после охлаждения измеряют оптическую плотность растворов при длине волны 545 нм.

При фотометрическом определении Сг (VI) компонент извлекают из экспонированных фильтров с помощью горячей водной вытяжки. Методика основана на образовании соединения красно-фиолетового цвета при взаимодействии Сг (VI) с дифенилкарбазидом (ДФК). К аликвоте водной вытяжки объемом 5 см<sup>3</sup> добавляют раствор ДФК и через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 540 нм.

По экспертным оценкам [53], при атомно-абсорбционном определении Сd (в диапазоне 0,04–9,6 мкг), Mg, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn (0,2–30 мкг), Pb (1,2–30 мкг) погрешность не должна превышать  $\pm 15\%$  (отн.). При фотометрическом определении содержания Мп (в пересчете на  $\text{MnO}_2$  в диапазоне 2–10 мкг), Pb и его соединений (в диапазоне 1,2–12 мкг), Сг (VI) (в пересчете на  $\text{CrO}_3$  в диапазоне 0,8–3 мкг) погрешность не должна превышать  $\pm 25\%$  (отн.).

Атомно-абсорбционное определение металлов в растворах проб аэрозолей, полученных после их озонения, проводили на спектрометре ААС-1 в пламени «пропан – бутан – воздух». Аналитические сигналы измеряли при длинах волн, представленных в табл. 2.29.

Для установления градуировочной характеристики методики ААА готовили серию одно- и многокомпонентных растворов из следующих реактивов:  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , железная проволока,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , металлическая медь, цинк и кадмий,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , растворяя

их в концентрированных азотной или соляной кислотах, согласно рекомендациям, приведенным в работе [54]. Кроме того, готовили серию градуированных образцов на основе ГСО растворов компонентов: 6071-91 (Mn 1,00 мкг/см<sup>3</sup>); 6069-91 (Fe 10,00 мкг/см<sup>3</sup>); 6073-91 (Cu 1,00 мкг/см<sup>3</sup>).

Таблица 2.29

Длины волн аналитических линий элементов

Метод анализа	Элемент	Длина волны $\lambda$ , нм	Элемент	Длина волны $\lambda$ , нм
ААА	Zn	213,8	Mn	279,5
	Cd	228,8	Pb	283,3
	Ni	232,1	Mg	285,2
	Co	240,7	Cu	324,8
	Fe	248,3	Cr	357,9
ФМА	Pb	510	Mn	545
	Cr	540		

Фотометрическое определение металлов в растворах проб аэрозолей после соответствующей их подготовки к анализу проводили на спектрофотометре Specol-11, измеряя оптическую плотность растворов при длинах волн, приведенных в табл. 2.29. Градуировочные характеристики методик ФМА устанавливали по сериям одноэлементных стандартных растворов, приготовленных из Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и MnSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. Определенные объемы растворов наносили на неэкспонированные фильтры, которые затем готовили к анализу аналогично исследуемым пробам аэрозолей.

При проведении этих исследований эксперимент был организован следующим образом: предварительно все пробы в условиях внутрилабораторной прецизионности были дважды проанализированы разработанной неструктивной методикой РФА. Затем эти пробы проанализировали с помощью упомянутых выше стандартизованных методик ААА и ФМА. При подготовке к ААА, согласно методике [53], фильтры типа АФА-ВП озоляли «сухим» способом», а АФА-ХА – «мокрым». Подготовку проб к ФМА проводили согласно методикам определения Mn, Pb и Cr (VI) [53]. В качестве холостой пробы использовали неэкспонированные аспирационные фильтры соответствующих типов. Согласно НД [53], внутрилабораторная прецизионность результатов ААА и ФМА характеризуется коэффициентом вариации  $V_{ВП}$ , равным 7,5 и 12,5 соответственно. Оценить значения  $V_{ВП}$  для ААА и ФМА на основе результатов собственных исследований не представлялось возможным из-за отсутствия проб аэрозолей, идентичных по химическому составу. В наших исследованиях проб аэрозолей повторяемость измерения аналитических сигналов

характеризовалась коэффициентом вариации ( $V_{\Pi}$ ), равным для результатов ААА – от 1 до 6%, для результатов ФМА от 4 до 12% в зависимости от элемента и его содержания. Эти оценки  $V_{\Pi}$  характеризуют расхождение результатов измерения содержания аналитов в частях раствора, полученного после разложения пробы (нагруженного аэрозолями фильтра), т. е. полученные оценки  $V_{\Pi}$ , вклад погрешности, связанной с нестабильностью разложения пробы, не включают.

Сопоставление результатов ААА и РФА с учетом их доверительных интервалов показало, что для Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Pb имеет место значимое расхождение, тогда как для Ni и Zn результаты ААА и РФА согласуются. Результаты ААА для Mn в 1,1–1,6; Fe – в 1,2; Cu – в 1,1–2,5; Co – в 2,0–5,5; Pb – в 1,2–10; Cr – в 8 и более раз ниже результатов РФА. Результаты фотометрического определения Mn и Pb согласуются с результатами РФА, но методикой ФМА Cr (VI) не обнаружен даже при его содержании в пробе 29 мкг (согласно данным РФА).

Занижение результатов ААА и ФМА нагруженных фильтров по сравнению с данными РФА может быть связано с тем, что при «сухом» озонении фильтров типа АФА-ВП выделяется много газообразных продуктов (углеводороды,  $H_2$ , HCl), что приводит к потерям компонентов за счет конвекционных выносов. В работе [55] показано, что потери V, Mn, Al, Cr, Fe могут достигать 40–65%. Потери также могут быть обусловлены и летучестью ряда соединений металлов [56]. Кроме того, расхождение результатов ААА и ФМА и данных РФА нагруженных фильтров может быть связано с сорбцией Fe, Co, Cu, Pb кремневой кислотой, остающейся в пробе после озонения материала [56], и тем, что некоторые соединения металлов не разлагаются в условиях озонения, рекомендуемых в работе [53]. Дополнительным подтверждением последней версии служат данные качественного рентгенофлуоресцентного и атомно-эмиссионного анализов осадков, которые показали наличие в них Cr, Fe, Co, Cu и Pb.

Для установления причин наблюдаемых расхождений целесообразно провести исследования по выявлению источников систематических погрешностей в результатах ААА и ФМА аэрозолей.

### ***2.6.2. Количественная оценка зависимости результатов атомно-абсорбционного анализа от физико-химических свойств аэрозолей***

Для установления причин наблюдаемого расхождения между результатами ААА и РФА применили аппарат математического планирования эксперимента с использованием пленочных АС, состав которых готовили в соответствии с требованиями матрицы планирования. Согласно технологии, предложенной в работе [50], получали смесь сухой метилцеллюлозы (МЦ) массой 1,1 г и навески ( $M$ ) тонкоизмельченного порошка-носителя аналитов. Объем воды, добавляемый к этой смеси, составил  $50 \text{ см}^3$ , т. е. концентрация МЦ в растворе составляет  $C_{\text{МЦ}} = 2,15\%$ .

При планировании эксперимента откликом служило отношение  $y = C_n/C_d$ , где  $C_n$  – содержание элемента  $i$ , найденное с помощью исследуемой методики;  $C_d$  – действительное содержание элемента  $i$ , за которое принимали его расчетное значение в исследуемом образце. Зависимость отклика от факторов аппроксимировали полиномом (1.2). Значимое отклонение  $a_0$  от единицы характеризует детерминированную постоянную систематическую погрешность (ДПСП). Остальные значимые коэффициенты модели зависят от детерминированной случайной систематической погрешности (ДССП) [6; 57].

В качестве факторов использовали содержание  $\text{SiO}_2$  в порошке-носителе ( $x_1$ ), вид соединения Pb и Cr в порошке-носителе, которым представлены эти элементы ( $x_2$ ), и масса порошка-носителя, добавляемого в сухую смесь при получении пленочного образца АС ( $x_3$ ). Планировали полный факторный эксперимент, т. е. число опытов в матрице планирования  $N = 8$ . С помощью  $x_3$  моделировали влияние нагруженности аспирационного фильтра на результаты анализа. Для изучения влияния факторов  $x_1$  и  $x_2$  готовили смеси материала ГСО ЗУА-1 и двух синтетических порошковых смесей СП-4 и СП-3. Первая из них представляла смесь реактивов в соотношении  $\text{PbCrO}_4:\text{PbO}:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 4,3:3:1$  (массовое), а также оксиды других металлов; вторая – содержала только  $\text{PbCrO}_4$ . Приготовленные 8 образцов матрицы планирования содержали одинаковое количество Cr и Pb, но на верхнем уровне элементы были представлены порошковой смесью СП-4, а на нижнем – СП-3 (табл. 2.30).

Таблица 2.30

Условия математического планирования эксперимента при изучении природы погрешностей в результатах ААА аэрозолей

Факторы	Уровни факторов	
	верхний	нижний
$x_1$ – содержание $\text{SiO}_2$ в порошковой смеси, %	55	35
$x_2$ – вид соединения Cr и Pb в образцах матрицы планирования	Смесь $\text{PbCrO}_4:\text{PbO}:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 4,3:3:1$	$\text{PbCrO}_4$
$x_3$ – содержание порошка носителя в пленке, мг/г	83	27

При проведении эксперимента в условиях каждого опыта матрицы планирования независимо готовили две пленки ( $m = 2$ ), из которой вырезали по два образца одинаковой массы ( $n = 2$ ), и независимо анализировали их исследуемой методикой ААА, строго соблюдая все этапы «мокрого» озонения, рекомендованные в работе [53].

Такое планирование эксперимента позволило оценку суммарной погрешности ( $V_{\Sigma}$ ) результатов анализа разложить на погрешность техники эксперимента  $V_{тэ}$  и погрешность приготовления пленок одинакового химического состава  $V_{пл}$  [6; 7]. В этом эксперименте погрешность  $V_{тэ}$  также включала в себя нестабильность условий разложения образцов.

Как видно из результатов дисперсионного анализа (табл. 2.31), для всех элементов погрешность  $V_{пл}$  незначима на фоне погрешности  $V_{тэ}$ . Большие значения  $V_{тэ}$  связаны, в основном, с нестабильностью условий разложения исследуемых образцов по стандартизированной методике, так как коэффициент вариации, характеризующий нестабильность измерений аналитического сигнала, проводимого в условиях повторяемости, не превышает 6%.

Таблица 2.31

Результаты дисперсионного анализа погрешностей

Метод анализа	Озоление	Определяемый элемент	Оценка погрешностей, %		
			$V_{тэ}$	$V_{пл}$	$V_{\Sigma}$
ААА	«мокрое»	Cr	13	н/з	13
		Fe	16	н/з	16
		Zn	16	н/з	16
		Pb	14	н/з	14
ФМА	«мокрое»	Mn	7,3	н/з	7,3
		Pb	12	н/з	12
		Cr (прием 1)	8,9	н/з	8,9
		Cr (прием 2)	13	н/з	13

С учетом данных дисперсионного анализа доверительный интервал  $\Delta a$  коэффициентов модели вычисляли по формуле:

$$\Delta a = \frac{t(\alpha, f) \cdot a_0}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{V_{тэ}^2}{m \cdot n} + \frac{V_{пл}^2}{n}} = \frac{t(\alpha, f) \cdot a_0 \cdot V_{тэ}}{\sqrt{N \cdot m \cdot n}}, \quad (2.31)$$

где  $N$  – число опытов в матрице планирования;  $t(\alpha, f)$  – значение критерия Стьюдента для  $\alpha = 0,05$  и  $f = 16$ .

Модели процесса формирования аналитического сигнала (значимые коэффициенты подчеркнуты) при использовании методики ААА помещены в табл. 2.32; здесь же приведены модели, коэффициенты которых нормированы относительно свободного члена  $a_0$ . Оценка по  $F$ -критерию показала, что все модели для настоящего и последующего экспериментов адекватно описывают исследуемые процессы. Из приведенных в табл. 2.32 моделей видно, что только результаты атомно-абсорбционного определения Zn (модель 3) не содержат ДПСИ и ДССП; результаты определения Fe не содержат ДПСИ, но ДССП для них значима; для Cr (модель 1) и Pb (модель 4) обе систематические погрешности имеют место.

Модели процесса формирования аналитического сигнала  
при ААА пленочных образцов

Модель	$\Delta a$	Номер модели
$y_{Cr} = 0,685 - 0,143x_1 - 0,304x_2 + 0,086x_3 + 0,031x_1x_2 + 0,013x_2x_3 + 0,041x_1x_3 - 0,014x_1x_2x_3$	0,050	1
$y_{Cr} = 1 - 0,209x_1 - 0,444x_2 + 0,126x_3 + 0,045x_1x_2 + 0,019x_2x_3 + 0,060x_1x_3 - 0,020x_1x_2x_3$	0,073	
$y_{Fe} = 1,086 - 0,027x_1 - 0,013x_2 - 0,127x_3 - 0,053x_1x_2 + 0,050x_2x_3 + 0,005x_1x_3 - 0,002x_1x_2x_3$	0,100	2
$y_{Fe} = 1 - 0,025x_1 - 0,012x_2 - 0,117x_3 - 0,049x_1x_2 + 0,046x_2x_3 + 0,005x_1x_3 - 0,002x_1x_2x_3$	0,092	
$y_{Zn} = 1,099 + 0,038x_1 - 0,091x_2 - 0,068x_3 + 0,010x_1x_2 - 0,017x_2x_3 - 0,018x_1x_3 - 0,037x_1x_2x_3$	0,102	3
$y_{Zn} = 1 + 0,035x_1 - 0,083x_2 - 0,062x_3 + 0,009x_1x_2 - 0,015x_2x_3 - 0,016x_1x_3 - 0,034x_1x_2x_3$	0,093	
$y_{Pb} = 0,811 + 0,011x_1 + 0,006x_2 - 0,068x_3 + 0,001x_1x_2 - 0,006x_2x_3 - 0,011x_1x_3 - 0,013x_1x_2x_3$	0,065	4
$y_{Pb} = 1 + 0,014x_1 + 0,007x_2 - 0,084x_3 + 0,001x_1x_2 - 0,007x_2x_3 - 0,014x_1x_3 - 0,016x_1x_2x_3$	0,080	

Результаты определения Fe (модель 2) и Pb (модель 4) (табл. 2.32) зависят от массы ( $m_n$ ) порошковых частиц аэрозоля в пленке: увеличение  $m_n$  (т. е. рост нагруженности фильтра) приводит к их занижению, что обусловлено неполным разложением материала проб. Результаты определения Cr (модель 1) существенно зависят от содержания в пробе  $SiO_2$  и вида соединения аналита, что хорошо согласуется с данными работы [56]. Положительный знак коэффициента  $a_3$  (модель 1) указывает на уменьшение систематической погрешности с ростом  $m_n$ , что, вероятно, обусловлено увеличением содержаний соединений меди (II) и железа (III) в порошке-носителе, которые, как отмечается в работе [56], ускоряют окисление пероксидом водорода труднорастворимых соединений хрома.

Таким образом, проведенные исследования показали, что расхождение результатов ААА и РФА проб атмосферных аэрозолей, собранных на аспирационные фильтры, обусловлены наличием систематических погрешностей в результатах атомно-абсорбционного определения Cr, Pb и Fe. Установлены причины имеющих место погрешностей, что указывает на необходимость совершенствования условий перевода в раствор проб воздушных аэрозолей.

### **2.6.3. Изучение источников систематических погрешностей в результатах фотометрического анализа аэрозолей**

*Выбор условий подготовки синтетических СОС аэрозолей к фотометрическому анализу.* Правильность результатов фотометрического определения металлов в значительной степени зависит от степени удаления органического материала при подготовке проб к анализу [58]. Поэтому до постановки опытов математического планирования по выяснению источников систематических погрешностей в результатах фотометрического определения Cr (VI) и Mn с использованием синтетических пленочных образцов необходимо было оценить степень разрушения органической матрицы при их озолении в условиях, рекомендуемых в методиках определения Mn и Pb, изложенных в работе [53]. Для этого поставили серию однофакторных экспериментов с помощью образцов на неорганической и органической основе. В последнем случае они представляли собой фильтры с «синей» лентой и метилцеллюлозные пленки, которые включали порошковые препараты, содержащие соединения этих элементов. Проведенные исследования показали, что присутствие МЦ и бумажного фильтра в анализируемом образце не влияет на результаты анализа, т. е. в процессе подготовки проб для фотометрического определения Mn органическая матрица удаляется полностью. Значения холостого опыта также не зависят от содержания в пробе МЦ или фильтра.

Аналогичные исследования, проведенные для методики фотометрического определения Pb, показали, что при озолении синтетических образцов смесью  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  при температуре  $400^\circ\text{C}$  (температура песчаной бани) образуется черный вязкий остаток, разбрызгивающийся при дальнейшем нагревании, в то время как, согласно данным работы [53], должен образовываться твердый остаток. Испытали предварительное озоление пленочных образцов при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 1,5 ч и установили, что в этом случае результаты фотометрического определения Pb ниже действительных, при этом потери элемента, присутствующего в пробах в виде  $\text{PbO}$ , достигали 60%. Возможной причиной этих потерь являются конвекционные выносы из-за образования газообразных продуктов сгорания органической пленки (углеводороды, водород). Дальнейшие исследования показали, что твердый остаток образуется в условиях озоления этих образцов при температуре  $70^\circ\text{C}$  со смесью  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в течение 4 ч. Поэтому была предложена следующая методика: образцы помещаются в фарфоровые тигли, прибавляется указанная смесь кислот и оставляется на  $15 \pm 2$  мин, затем после добавления  $\text{H}_2\text{O}_2$  выдерживается в течение  $30 \pm 5$  мин. Далее тигли с образцами медленно нагреваются на электрической плитке в течение 4 ч при температуре  $70 \pm 5^\circ\text{C}$ , после чего в них образуется твердый остаток черного цвета. Далее все операции выполняются согласно РД [53]. Эти условия разложения синтетических органических пленок использовали во всех последующих экспериментах.

Методика фотометрического определения Cr (VI) основана на его извлечении из аспирационного фильтра водной вытяжкой, поэтому при подготовке синтетических образцов к фотометрическому анализу необходимо было выделить Cr (VI) из полимерной пленки либо разрушить метилцеллюлозную матрицу, сохранив степень окисления хрома. Попытка растворить синтетические АС в универсальных органических растворителях (толуол, хлороформ, гексан, ацетон) не дала положительных результатов: полимер не растворился. Испытали возможность растворения органической пленки в дистиллированной холодной воде. Для этого исследуемые образцы, содержащие Cr(VI) в виде  $K_2Cr_2O_7$ , заливали холодной водой и через сутки наблюдали расслоение жидкости с оседанием полимера на дне стакана. Качественная реакция с дифенилкарбазидом показала, что Cr (VI) присутствует в органической и водной фракциях полученной жидкости, т. е. необходимо отделение МЦ от раствора или ее разрушение. После перемешивания смеси и отфильтровывания МЦ в фильтрате качественно определили Cr (VI). Для разложения органического материала в монографии [56] рекомендуется использовать следующие приемы:

- «сухое» озоление с  $(NH_4)_2SO_4$  при  $t = 500^\circ C$  в течение 1,5 ч,
- сплавление с  $NaKCO_3$  при  $t = 900^\circ C$  в течение 10 мин,
- озоление без добавок при  $t = 480^\circ C$  в течение 2 ч.

Исследования показали, что при озолении без добавок предварительное смачивание образцов несколькими каплями воды позволяет сократить время процесса до 1 ч и снизить температуру до  $420^\circ C$ . После разложения органического материала проб, содержащих  $K_2Cr_2O_7$ , с использованием указанных приемов к зольным остаткам добавляли  $H_2O$  и ДФК в соответствии с методикой [53] и качественно определяли Cr (VI). Озоление с добавкой  $NaKCO_3$  не дало положительных результатов, что, вероятно, связано с улетучиванием Cr при температуре выше  $600^\circ C$  [56]. При озолении с  $(NH_4)_2SO_4$  возможны потери Cr из-за конвекционных выбросов, так как  $(NH_4)_2SO_4$  разлагается уже при температуре 200–300 $^\circ C$  с выделением аммиака. Кроме того, при озолении органического материала в присутствии  $(NH_4)_2SO_4$  и  $NaKCO_3$  возможно загрязнение пробы, вносимое добавленным реактивом. Поэтому целесообразно испытать приемы, основанные на растворении образцов в воде с последующим отфильтровыванием метилцеллюлозы (прием 1) или озолении органического материала без добавок реагентов (прием 2).

*Количественная оценка зависимости результатов фотометрического анализа от физико-химических свойств аэрозолей.* Планировали двухфакторный эксперимент, когда откликом, как и в предыдущем эксперименте, служило отношение  $y = C_n/C_d$ , а факторами – вид соединения аналитов ( $x_1$ ) и количество порошкового материала добавляемого в метилцеллюлозу ( $x_2$ ). Аэрозоли имитировали порошковой смесью соедине-

ний Cr, Mn, Cu, Pb и SiO<sub>2</sub>. Отметим, что содержание последнего компонента в смеси достигало 95%.

Натуральные значения уровней факторов приведены в табл. 2.33. На верхнем уровне фактора  $x_1$  Mn представляли соединением MnO<sub>2</sub>, не растворимым в кислотах и щелочах, за нижний уровень принимали соединение Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которое хорошо разлагается в условиях, предлагаемых в стандартизированной методике [53]. Свинец на верхнем уровне представляли в виде PbCrO<sub>4</sub>, на нижнем – соединением PbSO<sub>4</sub>, которое часто встречается в аэрозолях; Cr (VI) на верхнем уровне представлен в виде PbCrO<sub>4</sub>, растворимость которого в воде ограничена, а на нижнем – соединением K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, хорошо растворимым в воде.

Таблица 2.33

Условия планирования эксперимента при изучении погрешностей в результатах ФМА аэрозолей

Фактор	Определяемый элемент	Уровни факторов	
		верхний	нижний
$x_1$ – вид соединения элемента в порошковой смеси	Mn	MnO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Pb	PbCrO <sub>4</sub>	PbSO <sub>4</sub>
	Cr (VI)	PbCrO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
$x_2$ – содержание порошка в пленке, мг/г		43	18

Значение отклика  $y_j$  для всех опытов матрицы планирования измеряли с использованием такой же схемы однофакторного дисперсионного анализа, что применяли при выявлении систематических погрешностей в результатах ААА атмосферных аэрозолей (табл. 2.31). Коэффициент вариации, характеризующий нестабильность условий приготовления пленки  $V_{пл}$  незначим, что связано с большой погрешностью ( $V_{тэ}$ ) техники эксперимента, которая в данном случае обусловлена нестабильностью условий удаления органической матрицы пленочных образцов, нестабильностью введения реактивов и образования окрашенного соединения, а для Mn нестабильностью условий окисления его соединений до марганцевой кислоты, т. е. нестабильностью процесса разложения пробы. Значения  $V_{тэ}$  велики, особенно для Pb и Cr (табл. 2.31).

Полученные модели процесса формирования аналитического сигнала при фотометрическом определении Mn, Pb и Cr(VI) и доверительные интервалы  $\Delta a$  коэффициентов модели, вычисленные по формуле (2.31), приведены в табл. 2.34.

Модели процесса формирования аналитических сигналов  
при ФМА пленочных образцов

Компонент	Модель	$\Delta a$	Номер модели
Mn	$y_{Mn} = 0,837 - 0,102x_1 - 0,010x_2 + 0,007x_1x_2$	0,032	1
	$y_{Mn} = 1 - 0,122x_1 - 0,012x_2 + 0,008x_1x_2$	0,039	
Pb	$y_{Pb} = 0,891 + 0,056x_1 - 0,028x_2 - 0,019x_1x_2$	0,058	2
	$y_{Pb} = 1 + 0,063x_1 - 0,031x_2 - 0,021x_1x_2$	0,065	
Cr (VI) (прием 1)	$y_{Cr} = 0,644 - 0,173x_1 - 0,203x_2 + 0,009x_1x_2$	0,033	3
	$y_{Cr} = 1 - 0,269x_1 - 0,315x_2 + 0,014x_1x_2$	0,047	
Cr (VI) (прием 2)	$y_{Cr} = 0,698 - 0,139x_1 - 0,025x_2 + 0,009x_1x_2$	0,049	4
	$y_{Cr} = 1 - 0,199x_1 - 0,036x_2 + 0,013x_1x_2$	0,070	

Как видно из данных табл. 2.34, для всех моделей  $a_0$  значительно отличается от единицы, особенно велико это отличие для Cr (модели 3 и 4): для этого элемента значение ДПСП превышает 30% отн., что подтверждает расхождения, имеющие место при сопоставлении результатов анализа реальных проб атмосферных аэрозолей методом РФА и ФМА. Наименьшее отличие его от единицы наблюдается для результатов определения Pb (модель 2): его результаты не зависят от формы химического соединения ( $a_1$ ) и содержания порошкового материала в пленке ( $a_2$ ). Наблюдаемое занижение данных определения Pb, вероятно, обусловлено сорбцией его на осадке  $SiO_2$ .

Для Mn (модель 1 в табл. 2.34) значимым является коэффициент  $a_1$ , отрицательный знак которого показывает, что найденные содержания компонента ниже действительных, если он присутствует в пробах в виде  $MnO_2$ , т. е. на правильность его результатов влияет форма химического соединения. Это согласуется с данными работы [59], где показано, что в концентрированной  $H_2SO_4$  растворяется только 26–30%  $MnO_2$ , обработка проб смесью серной и щавелевой кислот (1:1) позволяет разложить от 84 до 96%  $MnO_2$ .

В моделях 3 и 4 (табл. 2.34) для Cr (VI), отличающихся приемами подготовки проб к анализу, значим коэффициент  $a_1$ , отрицательный знак которого обусловлен слабой растворимостью  $PbCrO_4$  в воде, в то время как в аэрозолях Cr (VI) находится, в основном, в виде хроматов тяжелых металлов, нерастворимых в воде. Поэтому аналогичные систематические погрешности наблюдаются и для стандартизованной методики ФМА при анализе нагруженных аспирационных фильтров. Значимость коэффици-

ента  $a_2$  в модели 3 для первого приема подготовки исследуемых проб к анализу показывает, что с увеличением массы порошкового материала в полимерной пленке степень извлечения Cr (VI) снижается, что может быть связано с неполным выделением Cr (VI). Качественный анализ озоленных осадков полимера с помощью метода РФА подтвердил данное предположение.

Сопоставление моделей 3 и 4 (табл. 2.34) показывает, что озоление пробы с использованием приема 2 (без добавок) несколько лучше, чем прием 1, т. е. меньше значение ДПСР, снижается эффект вида соединения Cr (VI), примерно на 35% отн., незначимо влияние нагруженности фильтра ( $x_2$ ).

### **Выводы**

Полученные модели процесса формирования аналитического сигнала стандартизированных фотометрических методик анализа проб атмосферных аэрозолей указывают на необходимость дальнейшего совершенствования этапа разложения нагруженного аспирационного фильтра. Установлены причины наблюдаемых систематических погрешностей.

## **2.7. Изучение процесса образования фона в длинноволновой области рентгеновского спектра [60]**

Спектральный состав фонового излучения, обязательный компонент рентгеновского спектра, первые изучили М. А. Блохин и В. В. Друзь в области длин волн  $\lambda\sigma < 0,2$  нм [61]. Авторы более поздних публикаций [62–65] подтвердили компонентный состав фона, установленный в работе [61], исключив из рассмотрения вклад рассеянного образцом первичного излучения, отраженного кристаллом-анализатором во втором порядке, ссылаясь на хорошую разрешающую способность регистрирующей системы спектрометров. Согласно работам [61–65], при измерении интенсивности фона на длинах волн  $\lambda\sigma < 0,3$  нм основными его компонентами являются: первичное излучение, рассеянное образцом и отраженное кристаллом-анализатором по закону Вульфа – Бреггов ( $I_B$ ), а также диффузно рассеянные им первичное ( $I_d^n$ ) и флуоресцентное ( $I_d^{фл}$ ) излучение. Если в образце отсутствуют в значительных количествах элементы, имеющие линии спектра вблизи  $\lambda\sigma$ , то вкладом  $I_d^{фл}$  можно пренебречь; в этом случае интенсивность фона ( $I_\phi$ ) с некоторым допущением может быть представлена выражением [64; 65]:

$$I_{\phi} = k \frac{\sigma_m}{\mu_m} I_{\lambda} = k' \frac{Z_{эф}}{\mu_m} I_{\lambda}, \quad (2.32)$$

где  $\mu_m$  и  $\sigma_m$  – массовые коэффициенты ослабления и рассеяния излучения в образце, соответственно;  $Z_{эф} = \sum_1^m Z_i * C_i$  ( $Z_i$  и  $C_i$  – атомный номер и содержание элемента  $i$  в образце;  $m$  – число элементов в образце);  $I_{\lambda}$  – интенсивность первичного тормозного и характеристического излучения;  $k$  – коэффициент пропорциональности.

Изучению фона в длинноволновой области ( $\lambda\sigma > 0,3$  нм) посвящены публикации [62; 63; 66; 67]. В работе [62] отмечено, что  $I_B$  не является основным компонентом фона; преобладающий вклад в величину  $I_{\phi}$  вносят компоненты  $I_d^n$  и  $I_d^{fl}$ , и в некоторых случаях значителен вклад флуоресценции атомов кристалла-анализатора ( $I_{\phi,l}^K$ ). Изучая компонент  $I_{\phi,l}^K$ , В. И. Ложкин и В. П. Афонин [66] установили, что в определенных условиях его величина может в 50 раз превосходить сумму вкладов остальных составляющих фона. В публикациях [63; 67] отмечено, что в длинноволновой области компонентом фона может быть тормозное излучение фото- и оже-электронов, но его вклад в  $I_{\phi}$  значим только в специфических условиях, далеких от реальной практики РФА.

В работах [61–63; 67; 68] состав фона изучали на многокомпонентных образцах, имеющих сложный рентгеновский спектр: горные породы [62; 63] и стали [62; 68]. Только в публикации [69] фон рассматривали в области длин волн K $\alpha$ -линий элементов Cd и Mo и L $\beta$ -линии Pb при РФА растворов, имитирующих технологические, которые при подготовке излучателей наносили на слабопоглощающую подложку. Вместе с тем в аналитической практике РФА приходится определять малые содержания аналитов в материалах, матрица которых состоит из легких элементов, например в растениях [70] или при использовании органических сорбентов в комбинированных методиках анализа [71]. Следует ожидать, что для таких проб соотношение между компонентами фона может быть другим, что должно отразиться на способах его учета, поэтому изучали процессы образования фона в области длин волн 0,3–1,2 нм применительно к образцам с «легкой» матрицей, в частности, к растениям. При решении этой задачи применили математическое планирование эксперимента.

Матрица растений представлена элементами H, C, O, N: на их долю может приходиться до 99% сухого вещества [72]. Вместе с тем некоторые элементы минеральной части варьируют в широких пределах (%): содержание Na достигает 2, Ca и K – 6, Al и Si – 10 [72; 73]. Такие вариации состава должны влиять на процесс формирования фона, поэтому откли-

ком ( $y_j$ ) служила интенсивность рентгеновского фона, измеренная с длинноволновой ( $y_d$ ) и коротковолновой ( $y_k$ ) сторон от  $K\alpha$ -линий элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K и Ca. Кроме того, для некоторых элементов интенсивность фона измеряли также на месте пиков их аналитических линий ( $y_n$ ), и для них построили модели с использованием усредненных значений фона  $y_{cp} = (y_k + y_d)/2$ , чтобы сопоставить модели образования фона  $y_d$  и  $y_{cp}$ .

В качестве факторов выбрали содержания элементов Na ( $x_1$ ), Si ( $x_2$ ) и Ca ( $x_3$ ). Элементы K и Al не включили в число факторов, поскольку считали их влияние на интенсивность фона аналогичным влиянию Ca и Si соответственно. Верхний уровень факторов приняли равным (%) для Na – 2; Si – 7 и Ca – 6, что соответствовало содержанию соединений NaF – 3,7%, SiO<sub>2</sub> и CaCO<sub>3</sub> – по 15%, которые вводили в целлюлозу, служащую наполнителем. Нижний уровень всех факторов был равен нулю. В табл. 2.35 представлен состав препаратов, задаваемый матрицей планирования. Зависимость интенсивности фона от химического состава излучателей аппроксимировали полиномом (1.2).

Таблица 2.35

Состав образцов матрицы планирования

№ образца	Содержание компонента в образцах, %						
	целлюлоза	NaF		SiO <sub>2</sub>		CaCO <sub>3</sub>	
1	100	–	0	–	0	–	0
2	96,3	+	3,7	–	0	–	0
3	85	–	0	+	15	–	0
4	81,3	+	3,7	+	15	–	0
5	85	–	0	–	0	+	15
6	81,3	+	3,7	–	0	+	15
7	70	–	0	+	15	+	15
8	66,3	+	3,7	+	15	+	15

Измерения выполняли на волновом рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker, Германия). Трубка с Rh-анодом работала при напряжении 30 кВ и силе тока 60 мА при определении всех элементов, кроме Ca. Интенсивности CaK $\alpha$ -линии и фона рядом с линией измеряли при 40 кВ и 50 мА. Для разложения излучения в спектр применили кристаллы-анализаторы: OVO-55 – Na, Mg; PET – Al, Si, P, S, Cl и LiF (200) – K и Ca. Интенсивность излучения регистрировали проточным пропорциональным счетчиком.

Согласно химическому составу, представленному в табл. 2.35, готовили 8 искусственных образцов, вводя в целлюлозу указанные выше соедине-

ния. Вещества перемешивали в яшмовой ступке в течение 20 минут с добавлением этанола. Из полученной смеси брали две навески массой 1 г и прессовали две таблетки на подложке из борной кислоты при усилии 14 т. Качество приготовления излучателей оценивали, планируя эксперимент по схеме однофакторного дисперсионного анализа [6; 7]:

$$V_{\Sigma}^2 = V_{\text{в}}^2 + V_{\text{мп}}^2,$$

где  $V_{\text{в}}$  – коэффициент вариации, характеризующий расхождение между повторными результатами измерения отклика  $y_j$  от одного и того же излучателя;  $V_{\text{мп}}$  – коэффициент вариации, характеризующий расхождение значений  $y_j$ , измеренных от различных таблеток, приготовленных из одного материала образца матрицы планирования (табл. 2.35), т. е. определяет нестабильность условий приготовления излучателей.

Результаты дисперсионного анализа погрешностей измерений даны в табл. 2.36, из данных которой видно, что значения  $V_{\text{в}}$  для всех элементов невысоки и составляют 1–2,4%.

Таблица 2.36

Результаты дисперсионного анализа погрешностей эксперимента

Элемент	Коэффициент вариации, %			Элемент	Коэффициент вариации, %		
	$V_{\text{в}}$	$V_{\text{мп}}$	$V_{\Sigma}$		$V_{\text{в}}$	$V_{\text{мп}}$	$V_{\Sigma}$
Na	1,3	1,7	2,2	S	1,6	н/з	1,6
Mg	1,7	н/з	1,7	Cl	2,2	2,4	3,3
Al	2,0	3,7	4,2	K	1,1	н/з	1,1
Si	1,2	5,8	5,9	Ca	0,8	1,4	1,6
P	2,4	н/з	2,4				

*Примечание:* н/з – погрешность незначима.

Погрешности  $V_{\text{мп}}$  не выявились на уровне воспроизводимости при измерении интенсивностей  $K\alpha$ -линий Mg, P, S и K. Для остальных элементов они составляют 1,4–5,8%. Большое значение  $V_{\text{мп}}$  для  $\text{Si}K\alpha$ -линии, вероятно, связано с неравномерностью распределения  $\text{SiO}_2$  в материале образцов. Однако если учесть, что при расчете коэффициентов моделей использовали средние значения  $I_{\text{ф}}$ , измеренные от разных таблеток, величину  $V_{\Sigma}$  можно принять удовлетворительной для наших исследований и использовать значения  $V_{\Sigma}/\sqrt{2}$  при расчете доверительного интервала коэффициентов  $\Delta a$  по формуле (1.10).

В табл. 2.37 приведены модели зависимости интенсивности фона  $y_k$ ,  $y_d$ ,  $y_{cp}$  и  $y_l$  от химического состава образца с учетом значимости коэффициентов и эти же модели, нормированные относительно свободного члена.

Таблица 2.37

Модели процесса образования фона

Кл линия	Модели	$\Delta a$	Номер модели
Na	$y_k = 0,130 + 0,068x_1 + 0,007x_2 - 0,004x_1x_3 + 0,003x_2x_3 + 0,005x_1x_2x_3$	0,001	1
	$y_{k \text{ нор}} = 1,0 + 0,524x_1 + 0,050x_2 - 0,031x_1x_3 + 0,019x_2x_3 + 0,038x_1x_2x_3$	0,008	1a
	$y_d = 0,095 + 0,054x_1 + 0,003x_2 - 0,004x_1x_3 + 0,002x_2x_3 + 0,002x_1x_2x_3$	0,001	2
	$y_{d \text{ нор}} = 1,0 + 0,566x_1 + 0,032x_2 - 0,041x_1x_3 + 0,024x_2x_3 + 0,025x_1x_2x_3$	0,011	2a
Mg	$y_k = 0,135 + 0,010x_1 + 0,028x_2 + 0,017x_3$	0,002	3
	$y_{k \text{ нор}} = 1,0 + 0,076x_1 + 0,204x_2 + 0,126x_3$	0,015	3a
	$y_d = 0,102 + 0,038x_1 + 0,008x_2 + 0,005x_3$	0,002	4
	$y_{d \text{ нор}} = 1,0 + 0,374x_1 + 0,077x_2 + 0,053x_3$	0,019	4a
	<b><math>y_{cp} = 0,118 + 0,024x_1 + 0,018x_2 + 0,011x_3</math></b>	<b>0,002</b>	5
	<b><math>y_{cp \text{ нор}} = 1,0 + 0,205x_1 + 0,149x_2 + 0,095x_3</math></b>	<b>0,017</b>	5a
	$y_l = 0,138 + 0,017x_1 + 0,016x_2 + 0,032x_3$	0,002	6
$y_{l \text{ нор}} = 1,0 + 0,120x_1 + 0,112x_2 + 0,229x_3$	0,014	6a	
Al	$y_k = 0,027 + 0,005x_2$	0,001	7
	$y_{k \text{ нор}} = 1,0 + 0,192x_2$	0,037	7a
	$y_d = 0,025 + 0,004x_2$	0,001	8
	$y_{d \text{ нор}} = 1,0 + 0,150x_2$	0,040	8a
	<b><math>y_{cp} = 0,026 + 0,005x_2</math></b>	<b>0,001</b>	9
	<b><math>y_{cp \text{ нор}} = 1,0 + 0,172x_2</math></b>	<b>0,038</b>	9a
	$y_l = 0,058 + 0,009x_1 + 0,009x_2$	0,002	10,
$y_{l \text{ нор}} = 1,0 + 0,155x_1 + 0,148x_2$	0,034	10a	
Si	$y_k = 0,198 + 0,160x_2 + 0,006x_1x_3 + 0,006x_1x_2x_3$	0,004	11
	$y_{k \text{ нор}} = 1,0 + 0,804x_2 + 0,028x_1x_3 + 0,032x_1x_2x_3$	0,020	11a
	$y_d = 0,232 + 0,197x_2 + 0,006x_1x_3 + 0,006x_1x_2x_3$	0,004	12
	$y_{d \text{ нор}} = 1,0 + 0,847x_2 + 0,027x_1x_3 + 0,027x_1x_2x_3$	0,017	12a
P	$y_k = 0,061 - 0,003x_2$	0,001	13
	$y_{k \text{ нор}} = 1,0 - 0,051x_2$	0,016	13a
	$y_d = 0,055 - 0,003x_2$	0,001	14
	$y_{d \text{ нор}} = 1,0 - 0,050x_2$	0,018	14a
	<b><math>y_{cp} = 0,058 - 0,003x_2</math></b>	<b>0,001</b>	15
	<b><math>y_{cp \text{ нор}} = 1,0 - 0,051x_2</math></b>	<b>0,017</b>	15a
	$y_l = 0,064 - 0,002x_2 + 0,001x_3$	0,001	16
$y_{l \text{ нор}} = 1,0 - 0,031x_2 + 0,020x_3$	0,016	16a	

К $\alpha$ линия	Модели	$\Delta a$	Номер модели
S	$y_k = 0,115 - 0,002x_1 - 0,005x_2 + 0,009x_3$	0,001	17
	$y_{k \text{ нор}} = 1,0 - 0,019x_1 - 0,044x_2 + 0,081x_3$	0,009	17a
	$y_d = 0,070 - 0,002x_1 - 0,003x_2 + 0,003x_3$	0,002	18
	$y_{d \text{ нор}} = 1,0 - 0,031x_1 - 0,043x_2 + 0,043x_3$	0,028	18a
	<b><math>y_{cp} = 0,092 - 0,002x_1 - 0,004x_2 + 0,003x_3</math></b>	<b>0,001</b>	19
	<b><math>y_{cp \text{ нор}} = 1,0 - 0,024x_1 - 0,043x_2 + 0,067x_3</math></b>	<b>0,011</b>	19a
	$y_l = 0,146 - 0,004x_1 - 0,006x_2 + 0,004x_3$	0,002	20
	$y_{l \text{ нор}} = 1,0 - 0,025x_1 - 0,044x_2 + 0,024x_3$	0,014	20a
Cl	$y_k = 0,637 - 0,022x_1 - 0,047x_2 + 0,002x_3$	0,004	21
	$y_{k \text{ нор}} = 1,0 - 0,034x_1 - 0,074x_2 + 0,004x_3$	0,006	21a
	$y_d = 0,127 - 0,003x_1 - 0,007x_2 + 0,009x_3$	0,001	22
	$y_{d \text{ нор}} = 1,0 - 0,022x_1 - 0,052x_2 + 0,074x_3$	0,008	22a
	<b><math>y_{cp} = 0,382 - 0,012x_1 - 0,027x_2 + 0,006x_3</math></b>	<b>0,002</b>	23
	<b><math>y_{cp \text{ нор}} = 1,0 - 0,032x_1 - 0,070x_2 + 0,015x_3</math></b>	<b>0,005</b>	23a
	$y_l = 0,570 + 0,054x_1 + 0,026x_2 + 0,033x_1x_2 - 0,025x_1x_3 - 0,028x_2x_3$	0,021	24
	$y_{l \text{ нор}} = 1,0 + 0,094x_1 + 0,045x_2 + 0,057x_1x_2 - 0,044x_1x_3 - 0,049x_2x_3$	0,037	24a
K	$y_k = 0,175 - 0,014x_2 + 0,002x_3$	0,002	25
	$y_{k \text{ нор}} = 1,0 - 0,082x_2 + 0,014x_3$	0,011	25a
	$y_d = 0,158 - 0,014x_2 + 0,009x_3$	0,001	26
	$y_{d \text{ нор}} = 1,0 - 0,086x_2 + 0,057x_3$	0,006	26a
	<b><math>y_{cp} = 0,170 - 0,014x_2 + 0,006x_3</math></b>	<b>0,001</b>	27
	<b><math>y_{cp \text{ нор}} = 1,0 - 0,084x_2 + 0,034x_3</math></b>	<b>0,006</b>	27a
	$y_l = 0,222 + 0,020x_1 - 0,008x_2 + 0,003x_3 - 0,004x_1x_2 + 0,006x_1x_2x_3$	0,002	28
	$y_{l \text{ нор}} = 1,0 + 0,092x_1 - 0,036x_2 + 0,016x_3 - 0,018x_1x_2 + 0,025x_1x_2x_3$	0,009	28a
Ca	$y_k = 0,576 - 0,011x_1 - 0,050x_2 + 0,372x_3 - 0,007x_1x_3 - 0,029x_2x_3$	0,005	29
	$y_{k \text{ нор}} = 1,0 - 0,019x_1 - 0,087x_2 + 0,645x_3 - 0,012x_1x_3 - 0,050x_2x_3$	0,009	29a
	$y_d = 0,972 - 0,024x_1 - 0,075x_2 + 0,781x_3 - 0,021x_1x_3 - 0,058x_2x_3$	0,017	30
	$y_{d \text{ нор}} = 1,0 - 0,024x_1 - 0,077x_2 + 0,804x_3 - 0,022x_1x_3 - 0,060x_2x_3$	0,017	30a

Коэффициенты моделей характеризуют вклад каждого фактора в интенсивность фона. Далее рассмотрена интерпретация моделей (см. табл. 2.7.3) с учетом взаимодействия рентгеновских квантов с излучателем и атомами кристалла-анализатора.

**Натрий** ( $\lambda_{\text{NaK}\alpha} = 1,19$  нм). Модели образования фона с коротковолновой ( $\lambda = 1,11$  нм) и длинноволновой ( $\lambda = 1,28$  нм) сторон от  $\text{NaK}\alpha$ -линии мало различаются между собой: они содержат, кроме свободного  $a_0$  и линейных членов  $a_1$  и  $a_2$ , два значимых коэффициента парного и коэффициент тройной взаимодействия. Основной вклад (более 50%) в интенсивность фона вносит излучение  $\text{NaK}\alpha$ -линии, диффузно рассеянное на кристалле-анализаторе OVO-55. Более высокие значения коэффициентов  $a_0$ ,  $a_1$  и  $a_2$  в модели 1, по сравнению с моделью 2, обусловлены близостью  $\text{NaK}\beta$ -линии ( $\lambda = 1,16$  нм). Вклад парных и тройных взаимодействий не превышает 2–4%, но, следует учесть, что эти значения вырастут при малых содержаниях Na, т. е. в условиях, когда необходимо учитывать вклад фона в измеренную интенсивность аналитической линии. Поэтому величину и знак коэффициентов  $a_{13}$ ,  $a_{23}$  и  $a_{123}$  целесообразно интерпретировать, особенно, если принять во внимание незначимость коэффициента  $a_3$ .

Положительные знаки коэффициентов  $a_{23}$  и  $a_{123}$  объясняются с помощью выражения (2.32). Так, при замене целлюлозы на соединения NaF,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  числитель ( $Z_{\text{эф}}$ ) увеличивается, соответственно, в 1,5; 1,6 и 1,9 раз, а знаменатель ( $\mu_m$ ) для первых двух компонент несколько уменьшается, соответственно в 0,91 и 0,99, а для третьего увеличивается в 1,36 раз (табл. 2.38). Одновременный рост, хоть и в разной степени, числителя и знаменателя выражения (2.32) приводит к незначимости линейного коэффициента  $a_3$ , но действие этого фактора проявляется через парные ( $x_1x_3$  и  $x_2x_3$ ) и тройные ( $x_1x_2x_3$ ) взаимодействия. Отрицательный знак коэффициента  $a_{13}$  обусловлен тем, что при замене образца целлюлозы на  $\text{CaCO}_3$  уменьшается интенсивность линий К-серии Na вследствие возрастания поглощающей способности образца (табл. 2.38). Положительный знак коэффициента  $a_{23}$  обусловлен тем, что при одновременной замене целлюлозы на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  увеличивается знаменатель выражения (2.32) примерно на 15%, а числитель примерно на 70%.

Незначимость коэффициента  $a_3$  можно объяснить двумя причинами – небольшим превышением величины числителя над знаменателем в выражении (2.32), а также несовершенством этого выражения.

Таблица 2.38

Значения эффективного атомного номера ( $Z_{\text{эф}}$ ) и массовых коэффициентов ослабления ( $\mu_m$ ) линий спектра разных соединений [74]

Образец	$Z_{\text{эф}}$	$\mu_m$ (см <sup>2</sup> /г) для излучения									
		NaK $\alpha$	MgK $\alpha$	AlK $\alpha$	SiK $\alpha$	PK $\alpha$	SK $\alpha$	ClK $\alpha$	KK $\alpha$	CaK $\alpha$	RhL $\alpha$
Целлюлоза	6,7	2925	1756	1091	698	459	310	172	108	78	197
NaF	10,1	2655	4038	2676	1793	1218	844	484	308	226	550
SiO <sub>2</sub>	10,8	2894	1758	1101	709	1593	1139	677	440	327	764
CaCO <sub>3</sub>	12,6	3987	2437	1539	1002	669	459	261	166	122	297

**Магний** ( $\lambda_{\text{MgK}\alpha} = 0,99$  нм). В моделях формирования фона по обе стороны ( $\lambda = 0,91$  нм и  $\lambda = 1,04$  нм) от MgK $\alpha$ -линии значимы только коэффициенты при линейных членах, которые совпадают по знаку, но существенно отличаются по величине. Так, значения коэффициентов  $a_0$ ,  $a_2$  и  $a_3$  модели 3 (табл. 2.37) больше соответствующих коэффициентов модели 4 в 1,3; 3,5 и 3,4 раза. Для коэффициентов  $a_0$  и  $a_2$  это обусловлено следующими причинами: во-первых, RhL $\alpha_1$ -линия ( $\lambda = 0,46$  нм) во втором порядке отражения налагается на место измерения  $y_K$ ; во-вторых, дополнительный фон создает излучение SiK-линий кристалла OVO-55, который используется в спектрометре S4 Pioneer для разложения в спектр излучения в области длин волн Na и Mg. Этот кристалл представляет собой многослойник из чередующихся слоев W и Si. Излучение линий RhL-серии ( $\lambda = 0,36$ – $0,43$  нм) возбуждает в кристалле-анализаторе M-серию атомов вольфрама ( $\lambda_{\text{Ml}}$  – края поглощения равна 0,44 нм), а излучение M-серии ( $\lambda_{\text{M}\gamma} = 0,61$  нм) атомов и возбуждает SiK-серию ( $\lambda_K$  – края Si равна 0,67 нм), вызывая увеличение интенсивности фона за счет вклада самофлуоресценции атомов Si, т. е. вклад составляющей  $I_{\text{фл}}^K$ .

Наибольший вклад (37%) в интенсивность фона  $y_D$  (табл. 2.37, модель 4) вносит диффузно рассеянное кристаллом-анализатором излучение линий NaK-серии: коэффициент  $a_1$  почти в 4 раза больше коэффициента  $a_1$  модели 3. Влияние  $x_3$  на интенсивность фона невелико и объясняется примерно одинаковым изменением числителя и знаменателя выражения (2.32) при замене целлюлозы на CaCO<sub>3</sub> (см. табл. 2.38).

Из сопоставления модели 5 ( $y_{\text{сп}}$ ) и модели 6 ( $y_{\text{л}}$ ) (табл. 2.37) можно сделать вывод, что они мало различаются, поэтому при определении Mg в растениях вполне допустимо для учета фона измерять его интенсивность с двух сторон от аналитической линии или только с одной стороны, но с коррекцией с помощью фонового образца.

**Алюминий** ( $\lambda_{\text{AlK}\alpha} = 0,83$  нм). Модели  $y_K$  ( $\lambda = 0,82$  нм),  $y_D$  ( $\lambda = 0,84$  нм) простые, что частично обусловлено высоким значением доверительного интервала  $\Delta a$ . Значения коэффициента  $a_0$  меньше, чем у других элементов, что указывает на невысокую интенсивность фона под пиком AlK $\alpha$ -линии. Незначимость коэффициента  $a_1$  в моделях 7 и 8 (табл. 2.37) можно объяснить взаимной компенсацией противоположных по знаку эффектов: при введении в образцы NaF увеличивается  $\mu_m$  для AlK $\alpha$ -линии (табл. 2.38), что, согласно формуле (2.32), приводит к снижению интенсивности фона, но с ростом содержания Na увеличивается вклад  $I_{\text{д}}^{\text{фл}}$ . Отметим, что введение в образцы соединения SiO<sub>2</sub> практически не изменяет для них величину  $\mu_m$ , что позволяет увеличить интенсивность фона за счет вклада  $I_{\text{д}}^{\text{фл}}$  от излучения Si. Незначимость влияния

фактора  $x_3$  связана с тем, что при замене целлюлозы на  $\text{CaCO}_3$  увеличивается числитель и знаменатель в формуле (2.32).

Коэффициент  $a_0$  в модели 10 более чем в два раза превышает величину  $a_0$  в модели 9 (табл. 2.37), что, вероятно, обусловлено прямым наложением линии  $\text{RhL}\beta_2$  ( $\lambda = 0,41$  нм) во втором порядке отражения на место измерения  $y_k$ , что и приводит к возрастанию интенсивности фона. Поэтому при определении Al в растениях фон лучше измерять с одной стороны от линии с последующей коррекцией его интенсивности с помощью фонового образца.

**Кремний** ( $\lambda_{\text{SiK}\alpha} = 0,71$  нм). В моделях  $y_k$  ( $\lambda = 0,70$  нм) и  $y_d$  ( $\lambda = 0,72$  нм) основной вклад в интенсивность фона (более 80%) вносит излучение  $\text{SiK}\alpha$ -линии, диффузно рассеянное на кристалле-анализаторе. Незначимость коэффициентов  $a_1$  и  $a_3$  обусловлена, во-первых, малостью вкладов факторов  $x_1$  и  $x_3$  в интенсивность фона, по сравнению с  $x_2$ , во-вторых, компенсацией двух противоположных эффектов: ростом числителя и знаменателя выражения (2.32) при замене целлюлозы на соединения  $\text{NaF}$  и  $\text{CaCO}_3$ . Вклады парного и тройного взаимодействий составляют 3% и объясняются причинами, указанными при интерпретации моделей 1 и 2 (см. табл. 2.37).

**Фосфор** ( $\lambda_{\text{PK}\alpha} = 0,61$  нм), **сера** ( $\lambda_{\text{SK}\alpha} = 0,53$  нм) и **хлор** ( $\lambda_{\text{ClK}\alpha} = 0,47$  нм). Интенсивность фона вблизи этих линий формируется, в основном, первичным излучением трубки (тормозным и характеристическим), рассеянным на излучателе и последующем дифракционно отраженным и диффузно рассеянным кристаллом-анализатором, поскольку в образцах матрицы планирования отсутствуют элементы, которые формируют компонент  $I_d^{\text{фп}}$ . Линии RhL-серии первичного излучения трубки (0,44–0,52 нм) расположены с коротковолновой стороны вблизи  $\text{K}\alpha$ -линий S и Cl, что и вызывает более высокие значения  $a_0$  в моделях 17 и 21 (табл. 2.37). Их вклады в  $I_{\text{ф}}$ , так же как и вклады тормозного излучения ( $I_B$  и  $I_d^{\text{н}}$ ), описываются формулой (2.32). При переходе факторов  $x_1$  и  $x_2$  с нижнего уровня на верхний знаменатель в формуле (2.32) увеличивается существенно быстрее (в 2,6–3,9 раза) числителя (~1,6 раза), поэтому коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  имеют отрицательные знаки (табл. 2.38). Положительный знак  $a_3$  обусловлен противоположной причиной – при переходе фактора  $x_3$  с нижнего уровня на верхний числитель увеличивается больше, чем знаменатель (табл. 2.38).

Сопоставление моделей, полученных с использованием усредненно-го фона и фона, измеренного на месте линий  $\text{PK}\alpha$  и  $\text{SK}\alpha$  (модели 15 и 16, 19 и 20), свидетельствует, что они близки между собой по структуре и знакам коэффициентов, но свободный член  $a_0$  во второй из сравниваемых моделей больше, чем у первой. Это справедливо и для линий Mg, Al и Cl (модели 5 и 6, 9 и 10, 23 и 24, табл. 2.37). Особенно велико это различие в моделях для Cl, и, оно связано, скорее всего, с тем, что промышленная целлюлоза, как правило, содержит следы Cl, которые привносятся в результате ее отбеливания. Для других элементов можно предположить

загрязнение камеры образцов. Поэтому рекомендации по учету фона остаются такими, какие были высказаны выше при обсуждении моделей для Al: для учета фона под аналитической линией указанных элементов интенсивность  $I_{\phi}$  лучше измерять с одной стороны от линии с последующей коррекцией измеренного значения с помощью фонового образца. Кроме того, не следует использовать в качестве фонового образца целлюлозу при определении Cl в растениях, несмотря на то, что это соединение составляет основу большинства растительных материалов. Ее можно заменить, например, на крахмал, не содержащий хлор, но имеющий тот же самый элементный состав, а следовательно, и аналогичные поглощающие и рассеивающие характеристики, или на другие близкие по составу образцы.

**Калий ( $\lambda_{K\alpha} = 0,37$  нм).** Фон в моделях  $y_K$  ( $\lambda = 0,36$  нм) и  $y_d$  ( $\lambda = 0,38$  нм) образуется, в основном, за счет рассеянного на образце излучения RhL-серии ( $\lambda_{L\gamma_1} = 0,39$  нм,  $\lambda_{L\beta_1} = 0,44$  нм,  $\lambda_{L\alpha_1} = 0,46$  нм), которое в последующем было диффузно рассеяно кристаллом LiF(200). Компонент  $I_d^n$  определяется формулой (2.32): отношение  $\mu_m^{SiO_2} / \mu_m^{цел} \sim 4$  (табл. 2.38), что и определяет отрицательный знак коэффициента  $a_2$  в моделях 25 и 26. Вклад компонента фона  $I_d^{фл}$ , образованного излучением CaK-серии, по сравнению с компонентом  $I_d^n$  мал, поэтому коэффициент  $a_3$  хоть и сохранил положительный знак, но величина его вклада в  $I_{\phi}$  составляет 1,5–5,7%, т. е. по-прежнему доминирует компонента  $I_d^n$ , вопреки утверждению авторов работы [62].

Модели 27 и 28 (табл. 2.37) по структуре существенно отличаются, но значения коэффициентов  $a_{12}$  и  $a_{23}$  не превышают 2,5%. Отметим также, что, по-прежнему, коэффициент  $a_0$  модели 28 больше, чем в модели 27, что указывает на необходимость измерения  $I_{\phi}$  с одной стороны от аналитической линии и последующей коррекции измеренного значения  $I_{\phi}$  с помощью фонового образца.

**Кальций ( $\lambda_{CaK\alpha} = 0,33$  нм).** Основной вклад в интенсивность фона ( $\lambda = 0,32$  нм,  $\lambda = 0,34$  нм), как и предполагалось, вносит диффузно рассеянное на кристалле-анализаторе излучение аналита (соответственно 64,5 и 80%). Отрицательные коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  обусловлены увеличением  $\mu_m$  образцов с ростом содержания NaF и SiO<sub>2</sub> (табл. 2.38). Отрицательные знаки парных взаимодействий  $x_1x_3$  и  $x_2x_3$  объясняются той же причиной – увеличением значения  $\mu_m$ .

## Выводы

Построены и исследованы модели процесса образования фона в длинноволновой области рентгеновского спектра (0,3–1,2 нм) для образцов, имитирующих растительные материалы (наполнитель образцов мат-

рицы планирования представлен целлюлозой). Интерпретация моделей с позиций взаимодействия рентгеновских квантов с материалом образца и кристалла-анализатора подтвердила ранее установленный компонентный состав фона, но соотношения вкладов компонентов в интенсивность фона в условиях этого эксперимента (несложный спектр и «легкая» матрица) существенно отличаются от ранее констатируемых. Показано, что диффузно рассеянное кристаллом-анализатором флуоресцентное излучение образца ( $I_{\text{д}}^{\text{фл}}$ ) может достигать 80% только при измерении фона в непосредственной близости от линии элемента-фактора (например, SiK $\alpha$ - и CaK $\alpha$ -линий), но даже в области линий спектра элементов соседних по атомному номеру (например, для MgK $\alpha$ -линии флуоресценция атомов Na или для AlK $\alpha$ -линии – флуоресценция Si) вклад компонента  $I_{\text{д}}^{\text{фл}}$  составляет 10–37% от суммарной  $I_{\text{ф}}$ . Самофлуоресценция атомов кристалла-анализатора OVO-55 (многослойник Si/W) вносит значимый вклад (~20%) вблизи MgK $\alpha$ -линии. Установлено, что в длинноволновой области рентгеновского спектра нередко основным компонентом фона является рассеянное образцом тормозное и характеристическое первичное излучение. В последнем случае существенный вклад в величину  $I_{\text{ф}}$  вносит излучение второго порядка отражения кристаллом-анализатором.

Из сопоставления моделей, в которых откликом служили среднее значение интенсивности фона  $I_{\text{ср}}$  и интенсивность фона, зарегистрированная непосредственно на линиях элементов  $I_{\text{л}}$ , установлено, что фон целесообразно измерять с одной стороны от пика с последующей коррекцией результата с помощью фонового образца. При этом значение  $\lambda\sigma$  следует выбирать с учетом процессов формирования фона.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований, изложенные выше, показывают эффективность использования математического планирования эксперимента при решении методических задач аналитической химии. Опираясь на рекомендации по организации многофакторного эксперимента с целью получения математической модели процессов образования аналитических сигналов (глава 1), решен ряд вопросов, касающихся различных аспектов рентгенофлуоресцентного, атомно-абсорбционного, низкотемпературно-люминесцентного и фотометрического методов. При этом успешно изучена природа формирования фона под линиями спектров РФА и НТЛ; сформулированы рекомендации по выбору оптимальных условий подготовки излучателей при РФА силикатных материалов, сухих и жидких молочных продуктов; вскрыты причины систематических погрешностей в результатах атомно-абсорбционной и фотометрической стандартизированных методик анализа фильтров, нагруженных атмосферными аэрозолями; усовершенствована низкотемпературно-люминесцентная методика определения бенз(а)пирена в пробах природно-техногенной сферы. В этих случаях использовали планы полного и дробного факторного эксперимента, совершали крутое восхождение с целью выбора оптимальных условий анализа.

Рассмотренные примеры убедительно показывают, что математическое планирование можно применять только при изучении процессов, когда уже имеется информация об их свойствах; в противном случае ее следует получить с помощью постановки однофакторных экспериментов. Априорная информация нужна для выбора параметра оптимизации, факторов и области их определения, а также для выбора подобласти в факторном пространстве для постановки эксперимента (нулевой уровень, интервал варьирования).

Материал главы 1 и 2 упростит получение моделей для других методов анализа при решении разных методических задач, например, для выбора оптимальных условий хроматографирования, повышения чувствительности атомно-эмиссионного анализа при любых источниках возбуждения спектров.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вершинин В. И., Перцев Н. В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. Омск : Изд-во ОмГУ, 2005. 217 с.
2. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М. : Наука, 1971. 284 с.
3. Фенни Д. Введение в теорию планирования эксперимента. М. : Наука, 1970. 287 с.
4. Вершинин В. И. Лекции по планированию и математической обработке результатов химического эксперимента. Омск : Изд-во ОмГУ, 1999. 142 с.
5. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / К. Хартман, Э. Лецкий, В. Шефер, Н. С. Лецкая, Г. А. Фомин. М. : Мир, 1977. 552 с.
6. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М. : Физматиздат, 1960. 430 с.
7. Смагунова А. Н., Карпукова О. М. Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов н/Д : Феникс, 2012. 346 с.
8. Kaiser H. Zum Problem der Nachweisgrenze // Z. anal. Chem. 1965. Bd. 209, № 1. P. 1–19.
9. Kaiser H. Zur Definition der Nachweisgrenze, der Garacetiegrenze und der dabai fenutzen begriffe // Z. anal. Chem. 1966. Bd. 216, № 1. P. 80–94.
10. Смагунова А. Н., Розова О. Ф., Завьялова Л. А. Математическое планирование эксперимента для выбора оптимальных условий сплавления проб при подготовке к рентгеноспектральному анализу // Журнал аналит. химии. 1981. Т. 36, № 5. С. 872–879.
11. Препарирование проб в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе / А. Н. Смагунова, Т. Н. Гуничева, В. Г. Оболянинова, А. Г. Ревенко, Н. Ф. Лосев // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л. : Машиностроение, 1973. № 12. С. 243–264.
12. X-Ray fluorescence analysis of oxide materials by the glass bead sample technique / K. Kawamura, H. Watanabe, T. Uchida, H. Koguchi // J. Iron and Steel Institute of Japan. 1974. Vol. 60, № 13. P. 1892–1899.
13. Pietrosz J., Kubon Z. Zkusenosti a pretavovanim vzorku sypkych materialu pro rentgenovo fluorescencni analyze // Hutricke Listy. 1979. №. 9. S. 660–662.
14. Количественное определение бенз(а)пирена в почвах с помощью низкотемпературной люминесценции / Л. И. Белых, А. Н. Киреева, А. Н. Смагунова, Ю. М. Малых, Э. Э. Пензина // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4, № 1. С. 24–30.
15. Алексеева Т. А., Теплицкая Т. А., Ровинский Ф. Я. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов

- в природных и техногенных средах. Л. : Гидрометеиздат, 1981. 187 с.
16. Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л. : Гидрометеиздат, 1988. 244 с.
  17. Смирнов Ю. Н., Вершинин В. И. Взаимное влияние полиаренов при спектрально-люминесцентном определении их микроколичеств в смесях при 77 К // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45, № 12. С. 2437–2444.
  18. Вершинин В. И., Смирнов Ю. Н. Метод низкотемпературной люминесценции при определении полициклических ароматических углеводородов в водах // Химический анализ объектов окружающей среды. Новосибирск : Наука, Сиб. отд-ние, 1991. С. 93–113.
  19. Особенности количественного анализа некоторых полициклических ароматических углеводородов в многокомпонентных смесях в условиях эффекта Шпольского / Т. Н. Болотникова, Е. П. Данько, Г. В. Семья, Ф. Л. Эгенбург // Мониторинг фоновое загрязнение природных сред. Л. : Гидрометеиздат, 1991. Вып. 7. С. 251–261.
  20. Карякин А. В., Грибовская И. Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. М. : Химия, 1987. 303 с.
  21. Исаев Р. Н., Ишков А. В., Фисенко О. В. Определение N-фенилмалеинимида по уменьшению интенсивности флуоресценции антрацена // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, №12. С. 1263–1265.
  22. Пашкова Г. В., Смагунова А. Н. Изучение источников погрешностей при подготовке молочных продуктов к неdestructивному рентгенофлуоресцентному анализу // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 1. С. 47–55.
  23. Пашкова Г. В. Рентгенофлуоресцентный анализ молока и основанных на нем продуктов // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 1. С. 4–15.
  24. Экспериандова Л. П. Пробоподготовка в рентгенофлуоресцентном анализе жидких сред // Украинский хим. журн. 2005. Т. 71, № 9. С. 31–38.
  25. Perring L., Blank J. Faster measurement of minerals in milk powders: comparison of a high powder wavelength dispersive XRF system with ICP-AES and potentiometry reference method // Food. Anal. Methods. 2008. Vol. 1. P. 205–213.
  26. Alvarez M., Mazo-Gray V. Determination of potassium and calcium in milk powder by EDXRF spectrometry // X-Ray Spectrom. 1990. Vol. 19. P. 285–287.

27. The status of trace and minor elements in some Bangladeshi food-stuffs / A. H. Khan [et. al.] // J. Radional. Nucl. Chem. 1989. Vol. 134, № 2. P. 367–381.
28. Perring L., Andrey D. ED-XRF as a tool for rapid minerals control in milk-based products // J. Agric. Food. Chem. 2003. Vol. 51, № 15. P. 4207–4212.
29. Pashkova G. V. X-ray fluorescence determination of element contents in milk and dairy products // Food Anal. Methods. 2009. Vol. 2. P. 303–310.
30. Mineral concentrations and variations in fast-food samples analyzed by X-ray fluorescence / K. K. Nielson, A. W. Mahoney, L. S. Williams, V. C. Rogerst // J. Agric. Food. Chem. 1991. Vol. 39. P. 887–892.
31. Пашкова Г. В., Гуничева Т. Н. Определение содержания макро- и микроэлементов в порошках сухого молока рентгенофлуоресцентным методом // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10, № 3–4. С. 313–320.
32. Химический состав пищевых продуктов. Кн. 2 : Справочные таблицы содержания аминокислот, жирных кислот, витаминов, микро- и макроэлементов, органических кислот и углеводов / под ред. И. М. Скурихина, М. Н. Волгарева. М. : Агропромиздат, 1987. 360 с.
33. Химический состав российских продуктов питания : справочник / под ред. И. М. Скурихина, В. А. Тутельяна // Ин-т питания РАМН, М. : ДеЛи принт, 2002. 236 с.
34. Пашкова Г. В., Гуничева Т. Н. Оценка результатов неструктивного РФА проб сухого молока ограниченной массы // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 4. С. 433–439.
35. Пашкова Г. В., Смагунова А. Н., Финкельштейн А. Л. Возможности рентгенофлуоресцентного анализа молочных продуктов с помощью спектрометра с полным внешним отражением // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. № 3. С. 295–304.
36. Klockenkämper R. Total-reflection X-ray fluorescence analysis. New York : Wiley Interscience, 1997. 245 p.
37. Изучение взаимного влияния элементов при атомно-абсорбционном анализе волос человека / В. В. Полонникова [и др.] // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 1. С. 35–39.
38. Katz S., Chatt A. A. The use of hair as a biopsy for trace elements in the human body, NAHRES-22, IAEA. Vienna, 1994. P. 1–23.
39. Kollmer W. E. The contribution of studies in animals to the application of hair as an indicator for metals and trace elements in man, NAMRES-22, IAEA. Vienna. 1994. P. 25–44.
40. Certified reference material (CRM 397) for the quality control of trace element analysis of human hair / P. Quevauville [et. al.] // Fresenius' journal of analytical chemistry. 1992. Vol. 343. № 4. С. 335–338.

41. Tomic S., Lakatos J., Valcovic V. Analysis of trace elements in hair of pregnant women using XRF spectrometry // X-ray Spectrom. 1989. Vol. 18. № 2. P. 73–76.
42. Kokcam I. Determination of trace elements in hair of epileptic patients: Abstr. SAC92. Conf, Reading, Sept. 20–26, 1992 // Anal Proc. 1992. Vol. 29, № 8. P. 364–365.
43. Кист А. А. Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии. Ташкент : Фан, 1987. 236 с.
44. Рентгеноспектральное определение цинка в волосах / О. Болормаа [и др.] // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53, № 7. С. 772–775.
45. Уравнения связи в рентгенофлуоресцентном анализе (Обзор) / Е. И. Молчанова, А. Н. Смагунова, В. А. Козлов, Н. Н. Азьмуко // Завод. лаборатория. 1994. Т. 60, № 2. С. 12–21.
46. Сопоставление результатов атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного определения металлов в аэрозолях / О. В. Кузнецова [и др.] // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 1. С. 46–51.
47. Кузнецова О. В. Оценка правильности результатов фотометрического определения Mn, Pb, Cr (VI) в пробах атмосферных аэрозолей, собранных на фильтр // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 6. С. 15–19.
48. Recent developments of certified reference materials for road transportation / S. K. Chauhan [et. al.] // Environ Monit Assess. 2009. Vol. 156, № 1–4. P. 407–418.
49. Butler O. Reference material HSL MSWF-1. Elements in mild steel welding fume / O. Butler, D. Rimmer, P. Davies. United Kingdom : Health and safety laboratory, 2003. 44 p.
50. Патент РФ № 2324915. Способ изготовления синтетических стандартных образцов атмосферных аэрозолей, нагруженных на фильтр / Е. Н. Коржова, А. Н. Смагунова, О. М. Карпукова, В. А. Козлов. Зарегистрировано 20.05.2008 г.
51. Патент РФ № 2265201. Способ определения аттестуемого содержания компонента в синтетических стандартных образцах состава аэрозолей, нагруженных на фильтр / А. Н. Смагунова [и др.]. Зарегистрировано 07.11.2005 г.
52. Использование рентгеноспектрального метода для анализа атмосферных аэрозолей / А. Н. Смагунова [и др.] // Оптика атмосферы и океана. 2002. Т. 15, № 9. С. 641–644.
53. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. М. : Госкомгидромет СССР и Минздрав СССР, 1991. 693 с.
54. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М. : Химия, 1984. 448 с.
55. Применение атомно-эмиссионного метода анализа для контроля чистоты воздуха / Е. В. Дягилева [и др.] // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45, № 1. С. 154–159.

56. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М. : Химия, 1984. 432 с.
57. Каплан Б. Я., Филимонов Л. Н., Майоров И. Ф. Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии. М. : Металлургия, 1989. 200 с.
58. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / под ред. Ю. А. Золотова. М. : Мир, 1971. 501 с.
59. Хрусталева В. А. Определение аэрозолей двуокиси марганца в воздухе производственных помещений // Гигиена и санитария. 1951. № 10. С. 53–55.
60. Чупарина Е. В., Смагунова А. Н., Елисеева Л. А. Исследование процессов образования фона в длинноволновой области рентгеновского спектра // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70, № 8. С. 828–834.
61. Блохин М. А., Друзь В. В. Исследование состава рассеянного рентгеновского излучения // Тез. докл. VIII совещ. по рентгеновской спектроскопии. Апатиты. 1966. С. 98–100.
62. О рентгеновском фоне в длинноволновой области спектра / А. Г. Ревенко [и др.] // Завод. лаб. 1970. Т. 36, № 2. С. 166–169.
63. Ревенко А. Г., Павлинский Г. В., Лосев Н. Ф. Исследование зависимости интенсивности рентгеновского фона в длинноволновой области от химического состава проб // Завод. лаборатория. 1974. Т. 40, № 11. С. 1334–1338.
64. Исследование фона в коротковолновой области рентгеновского спектра / Б. Л. Сухоруков, А. Н. Смагунова, Г. В. Павлинский, Н. Ф. Лосев // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30, № 2. С. 372–375.
65. Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М. : Химия, 1982. 208 с.
66. Ложкин В. И., Афонин В. П. Исследование компонента рентгеновского фона, обусловленного флуоресценцией кристаллов-анализаторов // Завод. лаборатория. 1976. Т. 42, № 9. С. 1073–1074.
67. Павлинский Г. В., Ившев Д. В., Имешкенова Н. Н. Формирование фона в кристалл-дифракционной аппаратуре в длинноволновой области рентгеновского спектра // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46, № 3. С. 525–532.
68. Смагунова А. Н., Молчанова Е. И., Усова Е. Р. Учет фона при рентгенофлуоресцентном определении малых содержаний элементов в сталях // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42, № 10. С. 1797–1807.
69. Базыкина Е. Н., Смагунова А. Н., Баранова О. А. Учет фона при рентгеноспектральном анализе растворов, нанесенных на слабо поглощающую подложку // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39, № 10. С. 1745–1749.

70. Quantitative determination of essential and trace element content of medicinal plants and their infusions by XRF and ICP techniques / I. Queralt [et. al.] // X-Ray Spectrometry. 2005. Т. 34, №. 3. P. 213–217.
71. López de Ruiz R. E., Olsina R. A., Masi A. N. Different analytical methodologies for the preconcentration and determination of trace chromium by XRF in medicinal herbs with effects on metabolism // X-Ray Spectrometry. 2002. Т. 31, №. 2. P. 150–153.
72. Critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the analysis of plant material by atomic spectrometric methods / M. Hoenig, H. Baeten [et. al.] // Analytica Chimica Acta. 1998. Т. 358, № 1. P. 85–94.
73. Чупарина Е. В., Гуничева Т. Н. Рентгенофлуоресцентное определение ряда элементов в растительных материалах без разрушения образца // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 9. С. 960–966.
74. Tables of X-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients from 1 keV to 20 meV for elements  $Z = 1$  to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/index.cfm> (дата обращения: 23.04.2014).

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Адлер Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – М. : Наука, 1971. – 284 с.

Вершинин В. И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента / В. И. Вершинин, Н. В. Перцев. – Омск : Изд-во ОмГУ, 2005. – 217 с.

Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества / В. В. Налимов. – М. : Физматгиздат, 1960. – 430 с.

Смагунова А. Н. Методы математической статистики в аналитической химии / А. Н. Смагунова, О. М. Карпукова. – Ростов н/Д : Феникс, 2012. – 346 с.

Фенни Д. Введение в теорию планирования эксперимента / Д. Фенни. – М. : Наука, 1970. – 287 с.

*Антонина Никоновна СМАГУНОВА,  
Галина Валерьевна ПАШКОВА,  
Лариса Ивановна БЕЛЫХ*

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ  
ЭКСПЕРИМЕНТА В МЕТОДИЧЕСКИХ  
ИССЛЕДОВАНИЯХ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

*Издание третье, стереотипное*

Зав. редакцией  
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.  
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 02.10.17.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90<sup>1/16</sup>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 7,50. Тираж 100 экз.

Заказ № 414-17.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в ПАО «Т8 Издательские Технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.