

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 1 ч. I 2019
Том 85

Основан в январе 1932 г.

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ФИЗИЧЕСКИМ, МАТЕМАТИЧЕСКИМ И МЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ, А ТАКЖЕ СЕРТИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Кацков Д. А.** Одновременное определение элементов в атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией 5
- Федорова Е. С., Стекольников Е. А., Шпигун О. А., Родин И. А., Ставрианиди А. Н.** Стандартизация экстрактов корней *P. ginseng* и *P. quinquefolius* методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии 18
- Гашевская А. С., Дорожкин Е. В., Короткова Е. И., Пашковская Э. А., Воронова О. А., Плотников Е. В., Дёрина К. В., Липских О. И.** Вольтамперометрический способ определения глутатиона на золотоуглеродсодержащем электроде. 28

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

- ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ**
- Сандомирский С. Г.** Исследование параметров частных петель магнитного гистерезиса сталей. 35
- Обмен опытом**
- Магин Д. Ю., Хлыбов А. А.** Влияние структуры и свойств стали 30ХГСА на формообразование заготовок круглой формы методом пластического изгиба 45

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Лепихин А. М., Москвичев В. В., Буров А. Е., Анискович Е. В., Черняев А. П., Халиманович В. И.** Экспериментальные исследования прочности и ресурса металлокомпонентов баков высокого давления 49
- Баутин А. А.** Мониторинг элементов авиационных конструкций по данным тензометрии 57
- Гаденин М. М.** Расчетно-экспериментальная оценка роли соотношения частот в изменении долговечности при двухчастотных режимах деформирования 64

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Ермаков С. М., Семенчиков Д. Н.** О методах оптимизации в задачах планирования эксперимента 72
- Бекарева Н. Д., Щекотин В. Ю.** О проблеме значимости факторов моделей дисперсионного анализа 78

Адрес редакции:

119334 Москва, Ленинский пр-т, 49,
ИМЕТ им. А. А. Байкова,
редакция журнала
“Заводская лаборатория.
Диагностика материалов”.

Тел./факс: (499) 135-62-75,
тел.: (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@imet.ac.ru
<http://www.zldm.ru>

Журнал включен в список изданий,
рекомендованных ВАК
при защите кандидатских
и докторских диссертаций.

© ООО Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», «Заводская
лаборатория. Диагностика материалов», 2019

Перепечатка материалов журнала
«Заводская лаборатория. Диагностика
материалов» допускается только
с письменного разрешения редакции.
При цитировании ссылка обязательна.

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Логотип “Заводская лаборатория. Диагностика
материалов®” является зарегистрированной тор-
говой маркой ООО “ТЕСТ-ЗЛ”. Все права охраня-
ются законом.

Редакционная коллегия:

Главный редактор

акад. РАН

Ю. А. КАРПОВ,

чл.-корр. РАН

С. М. БАРИНОВ,

Ф. БЕРТО (Норвегия),

докт. физ.-мат. наук

В. Т. БУБЛИК,

чл.-корр. РАН

К. В. ГРИГОРОВИЧ,

акад. РАН

А. Г. ДЕДОВ,

проф.

В. А. ЖУКОВА (Испания),

акад. РАН

Ю. А. ЗОЛОТОВ,

докт. техн. наук

Л. К. ИСАЕВ,

проф.

С. Г. КАЗАРЯН (Великобритания),

проф.

Д. А. КАЦКОВ (ЮАР),

акад. РАН

В. В. КЛЮЕВ,

Д. К. КОЖАК (Хорватия),

И. И. КУСЕЛЬМАН (Израиль),

докт. техн. наук

Ю. Г. МАТВИЕНКО,

докт. техн. наук

В. М. МАТЮНИН,

чл.-корр. РАН

Н. А. МАХУТОВ,

докт. техн. наук

Е. М. МОРОЗОВ,

проф.

Д. Н. МУРАВЬЕВ (Испания),

чл.-корр. РАН

Д. А. НОВИКОВ,

Зам. главного редактора

М. Е. НОСОВА,

докт. техн. наук

А. И. ОРЛОВ,

М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ,

чл.-корр. РАН

О. А. ШПИГУН

Журнал зарегистрирован

в Комитете по печати РФ:

№ 016226 от 18.06.97 г.

Лицензия на издательскую

деятельность № 065155

от 06.05.97 г.

Отпечатано в типографии

издательства “Фолиум”

127411, Москва,

Дмитровское ш., 157, стр. 6.

Тел.: (499) 258-08-28

Подписано в печать 20.01.2019

Формат 60 × 88 ¹/₈.

Бумага мелованная.

Офсетная печать.

Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор **Л. И. Сажина**

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Председатель чл.-корр. РАН **О. А. ШПИГУН**

Докт. хим. наук **В. Б. БАРАНОВСКАЯ**, докт. техн. наук **Г. И. БЕ-БЕШКО**, чл.-корр. РАН **К. В. ГРИГОРОВИЧ**, канд. хим. наук **В. К. КА-РАНДАШЕВ**, акад. РАН **Ю. А. КАРПОВ**, докт. хим. наук **И. А. РОДИН**, докт. техн. наук **В. А. СИМАКОВ**, докт. хим. наук **П. С. ФЕДОТОВ**, доц. канд. хим. наук **Д. Г. ФИЛАТОВА**, проф. докт. физ.-мат. наук **М. Н. ФИЛИППОВ**

*Редактор отдела канд. хим. наук **Е. И. РЕВИНА***

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Председатель чл.-корр. РАН **Н. А. МАХУТОВ**

Физические методы исследования и контроля — проф. докт. физ.-мат. наук **В. Т. БУБЛИК** (председатель подсекции), докт. физ.-мат. наук **А. С. АРОНИН**, докт. физ.-мат. наук **С. Г. БУГА**, проф. докт. техн. наук **С. В. ДОБАТКИН**, канд. физ.-мат. наук **А. О. РОДИН**, канд. физ.-мат. наук **В. Н. СЕРЕБРЯНЫЙ**, докт. техн. наук **В. Г. ШЕВАЛДЫКИН**

*Редактор отдела **Г. Р. ШУМКИН***

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность — чл.-корр. РАН **Н. А. МАХУТОВ**, чл.-корр. РАН **С. М. БАРИНОВ**, проф. докт. техн. наук **Ж. М. БЛЕДНОВА**, проф. докт. техн. наук **А. М. БОЛЬШАКОВ**, проф. докт. техн. наук **Л. Р. БОТВИНА**, докт. техн. наук **А. Г. КАЗАНЦЕВ**, проф. докт. техн. наук **В. В. МОСКВИЧЕВ**, проф. докт. техн. наук **Ю. Г. МАТВИЕНКО**, проф. докт. техн. наук **В. М. МАТЮНИН**, проф. докт. техн. наук **Е. М. МОРОЗОВ**, докт. техн. наук **В. Н. ПЕРМЯКОВ**, проф. докт. техн. наук **И. А. РАЗУМОВСКИЙ**

*Зам. главного редактора **М. Е. НОСОВА***

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Председатель чл.-корр. РАН **Д. А. НОВИКОВ**

Проф. докт. техн. наук **Н. Н. БАХТАДЗЕ**, докт. физ.-мат. наук **М. В. ГУБКО**, проф. докт. техн. наук, докт. экон. наук **А. И. ОРЛОВ**, проф. докт. техн. наук **Ю. В. СИДЕЛЬНИКОВ**, проф. докт. техн. наук **Н. В. СКИБИЦКИЙ**, проф. докт. физ.-мат. наук **В. В. СТРИЖОВ**, проф. докт. техн. наук **В. О. ТОЛЧЕЕВ**

*Зам. главного редактора **М. Е. НОСОВА***

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Председатель докт. техн. наук **Л. К. ИСАЕВ**

И. В. БОЛДЫРЕВ, проф. докт. хим. наук **В. И. ДВОРКИН**, акад. РАН **А. Г. ДЕДОВ**, канд. техн. наук **Г. Р. НЕЖИХОВСКИЙ**

*Редактор отдела канд. хим. наук **Е. И. РЕВИНА***

№1 Pt. I VOL. 85
2019

Published since 1932

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

A MONTHLY SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL ON ANALYTICAL CHEMISTRY, PHYSICAL, MATHEMATICAL, AND MECHANICAL METHODS OF RESEARCH, AS WELL AS THE CERTIFICATION OF MATERIALS

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Katskov D. A.** Simultaneous multi-element determination in electrothermal atomic-absorption spectrometry with electrothermal atomization 5
- Fedorova E. S., Stekolshchikova E. A., Shpigun O. A., Rodin I. A., Stavrianidi A. N.** Standartization of *P. ginseng* and *P. quinquefolius* root extracts by liquid chromatography-mass spectrometry 18
- Gashevskaya A. S., Dorozhko E. V., Korotkova E. I., Pashkovskaya E. A., Voronova O. A., Plotnikov E. V., Derina K. V., Lipskikh O. I.** Voltammetric method for determination of glutathione on a gold-carbon-containing electrode 28

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Sandomirski S. G.** Study of the structural sensitivity of the parameters of the minor loops of magnetic hysteresis in steels . . . 35
- Exchange of Experience**
- Magin D. Yu., Khlybov A. A.** The effect of structure and properties of steel 30KhGSA on the shaping of round blanks using plastic bending 45

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Lepikhin A. M., Moskvichev V. V., Burov A. E., Aniskovich E. V., Cherniaev A. P., Khalimanovich V. I.** Experimental study of the strength and durability of metal-composite high-pressure tanks 49
- Bautin A. A.** Monitoring of the elements of aviation structures using strain-gauge measurement 57
- Gadenin M. M.** Calculation-and-experimental estimation of the role of the frequency ratio in changing the endurance at two-frequency deformation modes 64

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

- Ermakov S. M., Semenchikov D. N.** On optimization methods in the problems of experiment design. 72
- Bekareva N. D., Shchekoldin V. Yu.** On the problem of factor significance in the models of variance analysis. 78

Editorial Office Address:

"Zavodskaya laboratoriya.
Diagnostics materialov".
Baykov Institute
of Materials Science
49, Leninsky prosp.
Moscow 119334, Russia

Phone/fax: +7 (499) 135-62-75,
phone: +7 (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@imet.ac.ru
<http://www.zldm.ru>

The journal is included in the list of publications recommended by the Higher Attestation Commission for the PhD thesis presentations.

© JSC Izdatel'stvo "TEST-ZL", "Zavodskaya laboratoriya.Diagnostics materialov", 2019

The reprint of the journal materials is allowed only with the written permission of the editorial office. When quoting a reference is required.



Logo "Заводская лаборатория. Диагностика материалов®" is a registered trademark of JSC "TEST-ZL". All rights are protected by law.

Editorial Board:

Editor-in-chief

Academician of RAS

Yu. A. KARPOV,

Corresponding Member of RAS

S. M. BARINOV,

Ph. BERTO (Norway),

Doctor of Phys. and Math. Sci.

V. T. BUBLIK,

Corresponding Member of RAS

K. V. GRIGOROVICH,

Academician of RAS

A. G. DEDOV,

Prof.

V. A. ZHUKOVA (Spain),

Academician of RAS

Yu. A. ZOLOTOV,

Doctor of Technical Sciences

L. K. ISAEV,

Prof.

S. G. KAZARIAN (UK)

Prof.

D. A. KATSKOV (RSA),

Academician of RAS

V. V. KLYUEV,

D. K. KOZHAK (Croatia),

I. I. KUSELMAN (Israel),

Doctor of Technical Sciences

Yu. G. MATVIENKO,

Doctor of Technical Sciences

V. M. MATYUNIN,

Corresponding Member of RAS

N. A. MAKHUTOV,

Doctor of Technical Sciences

E. M. MOROZOV,

Prof.

D. N. MURAVIEV (Spain),

Corresponding Member of RAS

D. A. NOVIKOV,

Deputy Editor-in-Chief

M. E. NOSOVA,

Doctor of Technical Sciences

A. I. ORLOV,

M. G. PLOTNITSKAYA,

Corresponding Member of RAS

O. A. SHPIGUN

The journal is registered
with the Committee on Press
of the Russian Federation:
No. 016226 of June 18, 1997.

Publishing license
No. 065155 of May 6, 1997.

Printed in the printing house
of the Folium Publishing Co.
157/6, Dmitrovskoe sh.
Moscow 127411, Russia.
Phone: +7 (499) 258-08-28

Signed in print 20.01.2019
Format 60 × 88 ¹/₈.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5

The price is negotiable

Proofreading by L. I. Sazhina

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

Doctor of Chemical Sciences **V. B. Baranovskaya**; Doctor of Technical Sciences **G. I. Bebeshko**; Corresponding Member of RAS **K. V. Grigorovich**; Candidate of Chemical Sciences **V. K. Karandashev**; Academician of RAS **Yu. A. Karpov**; Doctor of Chemical Sciences **I. A. Rodin**; Doctor of Technical Sciences **V. A. Simakov**; Doctor of Chemical Sciences **P. S. Fedotov**; Assistant professor, Candidate of Chemical Sciences **D. G. Filatova**; Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **M. N. Filippov**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS N. A. MAKHUTOV

Physical methods of research and monitoring — Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. T. Bublik** (Chairman of the subsection); Doctor of Physical and Mathematical Sciences **A. S. Aronin**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **S. G. Buga**; Professor, Doctor of Technical Sciences **S. V. Dobatkin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **A. O. Rodin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **V. N. Serebryanyi**; Doctor of Technical Sciences **V. G. Shevaldykin**

Subeditor G. R. SHUMKIN

Materials mechanics: strength, durability, safety — Corresponding Member of RAS **N. A. Makhutov**; Corresponding Member of RAS **S. M. Barinov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Zh. M. Blednova**; Professor, Doctor of Technical Sciences **A. M. Bolshakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **L. R. Botvina**; Doctor of Technical Sciences **A. G. Kazantsev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. V. Moskvichev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. G. Matvienko**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. M. Matyunin**; Professor, Doctor of Technical Sciences **E. M. Morozov**; Doctor of Technical Sciences **V. N. Permyakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **I. A. Razumovskii**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV

Professor, Doctor of Technical Sciences **N. N. Bakhtadze**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **M. V. Gubko**; Professor, Doctor of Technical Sciences; Doctor of Economic Sciences **A. I. Orlov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. V. Sidel'nikov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **N. V. Skibitskii**; Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. V. Strizhov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. O. Tolcheev**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

ASSESSMENT OF CONFORMITY. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman, Doctor of Technical Sciences L. K. ISAEV

I. V. Boldyrev; Professor, Doctor of Chemical Sciences **V. I. Dvorkin**; Academician of RAS **A. G. Dedov**; Candidate of Technical Sciences **G. R. Nezhikhovskii**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

Анализ вещества**Substances analysis**

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-5-17

**ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ
В АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ**© **Дмитрий Алексеевич Кацков**

Технологический Университет, Претория, ЮАР; e-mail: katskovda@tut.ac.za; dkatskov@gmail.com

*Статья поступила 23 марта 2018 г. Поступила после доработки 23 марта 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Обсуждение перспектив создания многоэлементного атомно-абсорбционного спектрометра приводит к выводу о целесообразности применения в этих целях спектральных приборов относительно низкого разрешения. Ранее проведенные исследования показали, что спектрометр с разрешением 0,12 нм, оснащенный линейным CCD (ПЗС)-детектором, позволяет регистрировать спектр поглощения в диапазоне длин волн 200 – 400 нм, использовать стабильные источники непрерывного спектра, такие как дейтериевая лампа или ксеноновая дуга малой мощности, и наблюдать динамику изменения спектров поглощения при импульсной атомизации пробы в графитовой печи. Потеря чувствительности за счет низкого разрешения компенсируется возможностью прямого определения нескольких элементов в единственной жидкой или порошкообразной пробе. Специфическими для многоэлементного анализа являются проблемы одновременной калибровки данных в широком диапазоне определяемых концентраций и обеспечения полноты атомизации при высоких содержаниях элементов в пробах. Эти вопросы рассмотрены в данной работе на примере новой технологии расчетов и ее применения при анализе стандартных образцов нитратных и галогенидных растворов. Показано, что при одновременном определении линейаризация градуировочных графиков для определения 10 – 15 элементов, не подверженных химическим влияниям, может осуществляться автоматически в интервалах концентраций до 4 – 5 порядков величины с 5 – 10 %-ным отклонением от пропорциональности на концах интервала. Для элементов, образующих устойчивые молекулярные соединения, требуется дальнейшее усовершенствование системы атомизации.

Ключевые слова: атомно-абсорбционный анализ с источником сплошного спектра; одновременное определение элементов; атомно-абсорбционный спектрометр низкого разрешения.

**SIMULTANEOUS MULTI-ELEMENT DETERMINATION
IN ELECTROTHERMAL ATOMIC-ABSORPTION SPECTROMETRY
WITH ELECTROTHERMAL ATOMIZATION**© **Dmitri A. Katskov**

Tshwane University of Technology, Pretoria, RSA; e-mail: katskovda@tut.ac.za, dkatskov@gmail.com

Received March 23, 2018. Revised March 23, 2018. Accepted November 25, 2018.

A discussion of the prospects for creating a multi-element atomic absorption (AA) spectrometer leads to the conclusion regarding the expediency of using spectral devices of relatively low resolution. Previous studies showed that the spectrometer with instrumental bandwidth 0.12 nm equipped with a CCD detector could provide the absorption measurements within a wavelength range of 200 – 400 nm using low-noise radiation sources, e.g., deuterium or low current xenon lamps. The rate of data acquisition was sufficient for vapour spectra monitoring during the pulse atomisation in graphite furnace atomizer. The loss in sensitivity due to low resolution is compensated by the possibility of direct determination of several elements in a single liquid or powder sample. Feasibility of multi-element simultaneous AA spectrometry depends on the efficiency of atomization technique and technology of data processing. The concurrent problems are discussed by the example of new calculation algorithm and its application to the analysis of multi-element nitrate and halogen containing reference materials. It is shown that linearization of the calibration curves for about 10 – 15 elements, which are not subject to chemical impacts, can be carried out

automatically in a concentration range up to 4 – 5 orders of magnitude with 5 – 10 % deviation from the linearity at the ends of the interval. For the elements forming stable molecular compounds further improvement of the atomization technique is required.

Keywords: continuum source atomic absorption spectrometry; simultaneous multi-element determination; low resolution atomic absorption spectrometer.

Развитие атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС с ЭТА) в 60 – 90-х годах прошлого века происходило на базе концепции Уолша, основанной на применении источников излучения с линейчатым спектром (Line Source) и регистрации атомного поглощения на резонансной линии определяемого элемента. В отличие от эмиссионного анализа простота спектров поглощения обеспечивала ААС большую свободу от спектральных помех и, соответственно, позволяла использовать недорогие спектральные приборы относительно низкого разрешения (Low Resolution) с полушириной аппаратного контура $\delta^{LR} = 0,2 - 2$ нм [1]. Практическим итогом означенного периода для аналитической химии стала доныне существующая «одноэлементная» методология последовательного определения элементов.

Современное состояние техники фоторегистрации позволяет по-новому взглянуть на потенциал ААС с ЭТА вне «одноэлементной» концепции и обсудить возможности создания многоэлементного атомно-абсорбционного спектрометра с источником непрерывного спектра (Continuum source). В идеале такой прибор должен обеспечивать визуализацию спектра поглощения пробы и быстрое определение группы выбранных элементов в широком интервале концентраций на основе простой единообразной методики калибровки получаемых данных. История разработки этой идеи, насчитывающая несколько десятилетий, отчасти представлена в книге [2] и обзорах [3 – 5]. Основные исследования в этом направлении были сосредоточены в группах О'Хавера и Харнли (США) и Беккер-Росса (Германия). В России тема ААС с источником сплошного спектра развивалась в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ РАН) в 70-х годах прошлого века. Ряд работ в этой области недавно был выполнен в Претории (ЮАР) под руководством автора данной статьи, а также в Новосибирске под руководством В. А. Лабусова.

Первичной целью исследований в рамках многоэлементного проекта было создание аппаратуры, которая за счет высокого разрешения (High Resolution) спектрального прибора могла бы обеспечить пределы обнаружения, сопоставимые с данными ААС с ЭТА с источником линейчатого спектра. Наиболее привлекательным в этом плане казалось создание атомно-аб-

сорбционного спектрометра высокого разрешения с ЭТА и источником непрерывного спектра на базе эшелле-спектрометра с 2-d CCD-детектором (Charge Coupled Device, прибор с зарядовой связью; в тексте эта международная аббревиатура используется вместо ПЗС) и электротермической атомизацией жидких и твердых проб [4]. Возможности решения этой задачи, однако, оказались связаны с целым рядом технических и теоретических проблем.

Для реализации потенциала ААС высокого разрешения с источником непрерывного спектра в части пределов обнаружения требуется мощный и стабильный источник излучения в области 190 – 400 нм. Такие «малощумящие» источники, как водородная, дейтериевая или ксеноновая дуга небольшой мощности (30 – 70 Вт), не обладают яркостью, достаточной для работы с приборами высокого разрешения, а наиболее мощные — ксеноновые лампы высокого давления с коротким межэлектродным промежутком (300 – 450 Вт) — характеризуются высоким уровнем низкочастотного шума, связанного с блужданием разряда вдоль поверхности катода. Возможности использования в качестве источника излучения ксеноновой дуги с лазерным возбуждением, отмеченные недавно в работе [6], пока еще недостаточно исследованы.

Характеристики ААС высокого разрешения с источником непрерывного спектра с 2-d CCD-матрицей в сочетании с атомизацией в пламени были подробно изучены Беккер-Россом с коллегами. В построенном ими приборе использовалась CCD-матрица 1024 × 1024 пикселей в спектральном интервале от 200 до 465 нм [7, 8]. Поскольку в измерениях было задействовано более 67 000 каналов, время однократного опроса матрицы составляло 2 с. Соответственно, прибор невозможно было использовать для регистрации импульсных сигналов абсорбции при электротермической атомизации.

Сократить число опрашиваемых каналов и реализовать возможность одновременного многоэлементного определения с ЭТА удалось Харнли в атомно-абсорбционном приборе на базе коммерческого эшелле-спектрометра с сегментированной двухкоординатной CCD-матрицей для эмиссионного анализа с возбуждением спектра в индуктивно-связанной плазме (ИСП) [9]. Матрица

была собрана из отдельных *CCD*-линеек таким образом, чтобы соответствовать расположению 114 выбранных линий в фокальной плоскости прибора. Такая матрица, однако, использует всего 5 % спектра [5], что исключает возможность получения обзорных данных о составе паров пробы. По-видимому, более перспективным решением проблемы сочетания высокого разрешения и адекватной скорости обработки данных в широком спектральном интервале является использование сборки нескольких *CCD*-линеек, опрос которых происходит параллельно [10, 11].

Помимо низких пределов обнаружения, многоэлементный атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения с ЭТА и источником непрерывного спектра должен был обеспечивать одновременную калибровку разнящихся по кинетике и амплитуде импульсных сигналов абсорбции разных элементов. В принципе, ААС с источником непрерывного спектра может предоставить такую возможность: при больших концентрациях определяемого элемента происходит полное поглощение резонансного излучения в центре линии, а дальнейшее увеличение со временем t интегральной по контуру линии абсорбции $S(t)$ происходит за счет крыльев. При этом, однако, зависимость $S(t)$ от концентрации атомов $N(t)$ в объеме поглощения становится нелинейной, постепенно изменяясь от $S(t) \propto N(t)$ до $S(t) \propto \sqrt{N(t)}$. На рис. 1 трансформация контура линии показана условно в виде перехода от треугольной к трапециевидальной форме. В логарифмических координатах обобщенный график функции $S(t) = f[N(t)]$ на рис. 1 представляет собой комбинацию двух прямых с точкой пересечения, зависящей от определяемого элемента и условий опыта. Для того, чтобы использовать весь рабочий диапазон измерений при интегрировании сигналов абсорбции, необходима линеаризация функции $S(t) = f[N(t)]$. Несмотря на определенные усилия, предпринятые в этом направлении [12, 13], единый алгоритм обработки сигналов при одновременном многоэлементном определении с использованием спектрометра высокого разрешения с источником непрерывного спектра пока не создан. Соответственно, все подобные измерения атомной абсорбции ограничены нижним участком (а) графика (см. рис. 1).

В качестве замены одновременному многоэлементному определению Беккер-Росс с коллегами предложили кардинальное усовершенствование «одноэлементного» атомно-абсорбционного метода. Их двойной эшелле-монохроматор с полушириной инструментального контура $\delta^{HR} = 2,7 - 6,7$ пм, снабженный *CCD*-линейкой, выделял спектральный интервал около 1 нм

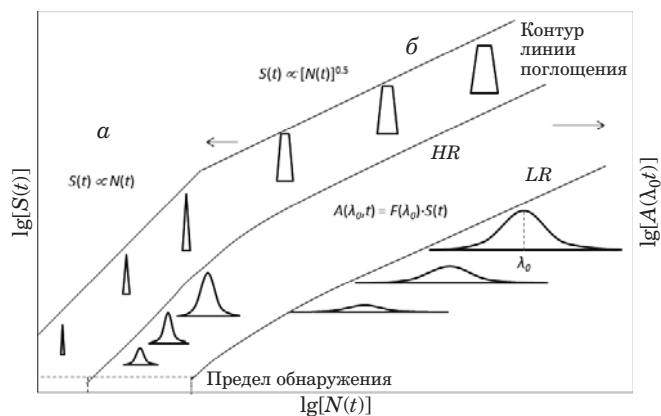


Рис. 1. Схема зависимости площади и высоты инструментальных контуров абсорбции, полученных при использовании спектрометров высокого (*HR*) и низкого (*LR*) разрешения, от содержания атомного пара в поглощающем объеме при малых (*а*) и больших (*б*) концентрациях

вблизи аналитической линии и позволял быстро перестраивать длину волны в пределах 190 – 600 нм [2]. Излучение ксеноновой дуги высокого давления стабилизировали с помощью системы подвижных зеркал, управляемых сигналом обратной связи от специального датчика. Благодаря высокой яркости источника и совершенной системе регистрации пределы обнаружения практически всех элементов оказывались ниже, чем при анализе методом ААС с ЭТА и источником линейного спектра. Это позволяло несколько расширить диапазон определения в пределах линейной части (*а*) градуировочных графиков. На основе этого прототипа компания Analytik Jena выпустила в 2004 г. первый коммерческий атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения с источником непрерывного спектра для последовательного определения элементов в пламени, ContrAA 300, а в дальнейшем укомплектовала подобные приборы электротермическим атомизатором (ContrAA 600). Аналитические применения и ограничения этого прибора рассмотрены в обзорах [3, 14].

Отдавая должное техническим и программным решениям, заложенным в конструкцию спектрометра ContrAA 600, следует отметить, что улучшение аналитических характеристик метода при последовательном определении элементов было достигнуто за счет существенного усложнения конструкции по сравнению с атомно-абсорбционными приборами с источником линейчатого спектра. При этом сохранились недостатки «одноэлементного» анализа, а именно, невозможность наблюдения обзорного спектра, отражающего общий состав паров пробы, и недостаточно широкий интервал зависимости $S(t) \propto N(t)$, обеспечивающий инвариантность интегральной

абсорбции по отношению к кинетике испарения пробы.

Альтернативным по отношению к этой концепции является метод одновременного определения элементов, разработанный автором данной статьи вместе с коллегами из России и ЮАР [15 – 19]. Основой метода служит апробированное в атомно-абсорбционном анализе положение о том, что для разделения основных линий поглощения разных элементов за редким исключением можно использовать спектральные приборы относительно низкого разрешения. В этом случае применение источника непрерывного спектра и быстродействующей *CCD*-линейки дает возможность расширить диапазон длин волн, доступных для одновременной регистрации. При этом, однако, по сравнению с приборами высокого разрешения уменьшается амплитуда сигналов атомного поглощения, т.е. рабочий диапазон определения оказывается сдвинут в сторону больших концентраций (см. рис. 1). Возможности одновременного определения ряда элементов, особенно в уникальных объектах или веществах, требующих длительной и трудоемкой пробоподготовки, а также при массовом рутинном анализе, должны отчасти компенсировать этот недостаток.

Обоснованность предложений относительно перспектив метода ААС низкого разрешения была подтверждена работами [17 – 19] по анализу многоэлементных растворов и суспензий. Для создания соответствующего серийного прибора требуется ясное представление о теоретических, технических и методических проблемах, сопряженных с одновременным определением группы элементов в широком диапазоне концентраций в пробах различной химической и физической природы. Эти вопросы рассматриваются в данной работе на примере разработки и применения алгоритма линеаризации градуировочных графиков.

Основы теории. При атомно-абсорбционном анализе с ЭТА содержание определяемого элемента в пробе M определяется количеством атомного пара, прошедшего через зону поглощения за время испарения пробы:

$$M \propto \int N(t)u(t)dt, \quad (1)$$

где $u(t)$ — скорость массопереноса. При этом поток испарения и скорость транспорта паров зависят от пространственно-временного распределения температуры и потоков газа в атомизаторе.

На стадии атомизации пробы скорость массопереноса определяют механизмы конвекции и концентрационной диффузии. Соответственно,

для трубчатой печи длиной L в приближении стационарной диффузии

$$v(t) \approx kL/273 + 8D/L, \quad (2)$$

где k (К/с) — скорость возрастания температуры, $D = D_0(T/T_0)^\alpha$ — коэффициент диффузии паров металла в аргоне при температуре T [20 – 22], D_0 и α — постоянные [23, 24].

Для малых концентраций паров полуширина резонансных линий поглощения, δ^λ , меньше полуширины инструментальных контуров, полученных с использованием атомно-абсорбционных спектрометров высокого или низкого разрешения с источником непрерывного спектра: $\delta^\lambda \ll \delta^{HR}$, δ^{LR} . Тогда абсорбция в центре инструментального контура $F(\lambda)$ описывается выражением:

$$A(\lambda_0, t) \propto F(\lambda_0)S(t). \quad (3)$$

Характер зависимости $A(\lambda_0, t) = f[N(t)]$ показан на рис. 1 для низких (а) и высоких (б) концентраций атомного пара. На участке (а) $F(\lambda_0)^{LR}/F(\lambda_0)^{HR} \approx \delta^{HR}/\delta^{LR}$ и, соответственно, с учетом приведенных значений δ^{HR} и δ^{LR} чувствительность спектрометра низкого разрешения при измерениях в центре инструментального контура оказывается меньше, чем для прибора высокого разрешения, в 30 – 50 раз. На участке (б) при одинаковом для обоих приборов уровне флуктуаций сигнала часть рабочего диапазона для прибора низкого разрешения оказывается в области зависимости $S(t) \propto \sqrt{N(t)}$, как показано на рис. 1 штриховой линией. Если весь диапазон измерений расположен в этой области, то для любой точки аппаратного контура

$$A^*(\lambda, t) = [A(\lambda, t)]^2 \propto N(t), \quad (4)$$

а градуировочный график можно представить с помощью линеаризованных для центра или площади контура функций $A^*(\lambda_0, t)$ и $\int A^*(\lambda, t)d\lambda$ соответственно:

$$M \propto \int [A(\lambda_0, t)]^2 u(t)dt \quad (5)$$

или

$$M \propto \iint [A(\lambda, t)]^2 u(t)d\lambda dt. \quad (6)$$

Эксперимент. Верификацию функций (5) и (6) проводили на примере анализа стандартных образцов многоэлементных растворов. Экспериментальная установка была построена на базе малогабаритного спектрометра Ocean Optics HR-4000 с шириной инструментального контура $\delta^{LR} \approx 0,12$ нм в диапазоне длин волн 200 – 410 нм [18]. Линейный *CCD*-детектор (3600 пикселей) обеспечивал измерение интенсивности излучения источника непрерывного спектра, проходя-

щего через атомизатор, с частотой 100 с^{-1} . Комбинация дейтериевой и ксеноновой ламп малой мощности (75 Вт) (Hamamatsu L2174 и L9519 соответственно) позволяла использовать практически весь спектральный диапазон прибора. Измерения проводили с продольно нагреваемыми графитовыми печами Varian Partitioned (секционная печь, Sectioned Furnace) и Varian Omega (печь с платформой, Platform Furnace) длиной 28 мм и внутренним диаметром 5 мм (рис. 2, а, б). Атомизаторы с коллектором и с графитовым фильтром, применявшиеся ранее в работах [16–19] для многоэлементного определения, показаны на рис. 2, в, г как возможная альтернатива секционным печам и печам с платформой.

Жидкие пробы объемом 20 мкл вводили в печи и подвергали термообработке. Программа нагрева печей включала стадии сушки раствора, пиролиза при температуре 500°C , атомизации и очистки. На стадии атомизации в течение 2 с осуществляли нагрев от 500 до 2600°C с максимально возможной для выбранной печи скоростью и стабилизацией конечной температуры.

Сбор спектральных данных в виде файлов *.txt* осуществляли с помощью штатной программы Spectra Suite спектрометра, а все расчеты и визуализацию спектров поглощения — на базе программ Excel и Origin. Результатом каждого измерения являлась матрица данных $I(p, n)$, где p и n — номера пикселя и опроса детектора, соответствующие усредненным в интервалах 55 нм и 10 мс длинам волн и промежуткам времени для 200 спектров. Для расчетов абсорбции паров пробы, A_v (v — vapor),

$$A_v(p, n) = \lg \frac{I_0(p, n)}{I(p, n)} \quad (7)$$

использовали значения $I_0(p, n)$, зарегистрированные в холостом опыте без нагрева или с нагревом печи непосредственно перед измерением $I(p, n)$. Алгоритм первичной обработки сигналов включал расчет абсорбции $A_v(p, n)$ для каждого CCD-элемента и представление этих данных в виде матрицы, состоящей из 3600×200 ячеек.

Градуировочные растворы. В экспериментах использовали стандартные растворы, содержащие по 29 металлов: Spectrapure Standards (Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn) и Perkin-Elmer Pure Plus (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn) с концентрацией соответственно 100 и 10 мг/л каждого элемента в 5 %-ной HNO_3 , а также растворы 20 металлов: Spectrascan (Al, B, Ca, Co, Cr3, Cu, Fe, K, Mg, Mn,

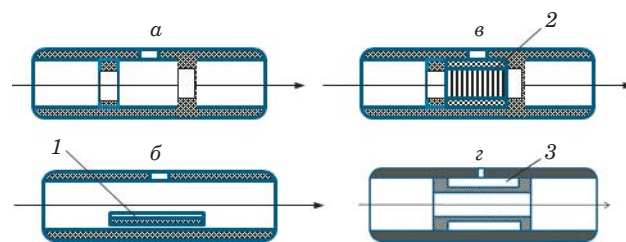


Рис. 2. Коммерческие (а, б) и экспериментальные (в, г) [16–19] графитовые печи — атомизаторы: 1 — платформа; 2 — коллектор из углеграфитового волокна; 3 — графитовый фильтр

Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn, Zr) с концентрацией 50 мг/л каждого элемента в 15 %-ной HCl , содержащей также следы HF . Для построения градуировочных графиков в широком интервале концентраций использовали наборы растворов, полученных последовательным 5-кратным разбавлением исходных проб 5 %-ной HNO_3 .

Соответствующие серии, включающие головные и разбавленные растворы, обозначены в тексте как М1, М2 и М3. При идентификации линий поглощения и калибровке данных использовали также наборы одноэлементных стандартных растворов (Merk и Spectrascan) в 5 %-ной HNO_3 , обозначенные в тексте символом элемента. Палладий в растворах 100 и 20 мг/л использовали в экспериментах по химической модификации проб и при термометрических измерениях.

Особенности спектров. Нижний предел абсорбции, измеряемой в холостом опыте, A^{bl} (blank), определяется дробовым шумом прибора, зависящим от характеристик детектора и потока излучения источника непрерывного спектра. Верхняя граница амплитуды измеряемых сигналов определяется наличием рассеянного света в спектральном приборе [2, 13]. При заданной конфигурации оптической схемы $|A^{bl}| \approx 0,03 - 0,002$ при длинах волн от 200 до 400 нм, а значение максимума абсорбции вблизи 300 нм близко к 1,8. Таким образом, для данного прибора диапазон вариации амплитуды измеряемых сигналов абсорбции составляет от 1,7 до 2,9 порядка.

Визуализация данных (7) в виде спектров $A_v(p, n)$ для n -го опроса CCD-линейки, интегральных спектров $\sum_n v(p, n)$ для полного периода времени испарения, а также сигналов $A_v(p_0, n)$ для выбранной линии с центром λ_0 позволяет оценить спектральное распределение помех, особенности атомизации отдельных элементов и эффективность пробоподготовки. Пример интегральных спектров $\sum_n A_v(p, n)$ для головных растворов М1 и М3 приведен на рис. 3.

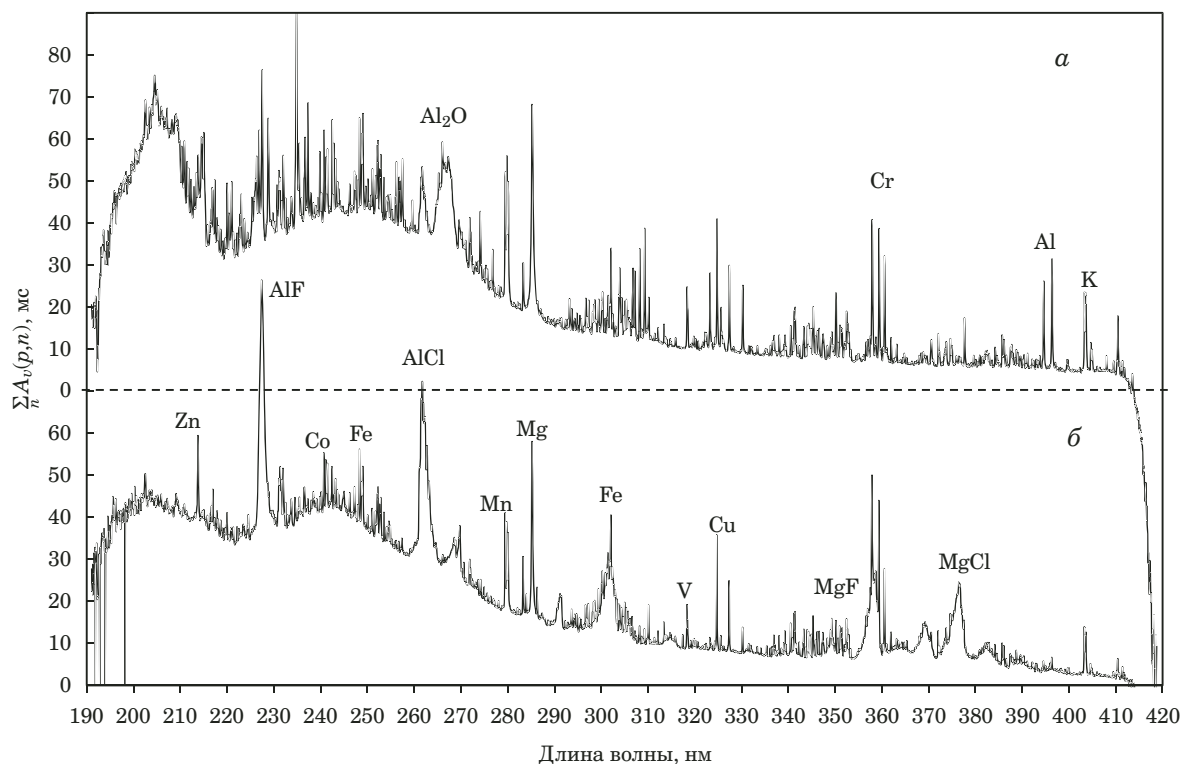


Рис. 3. Интегральные спектры поглощения $\sum_n A_v(p, n)$ при испарении проб: а — М1 (100 мг/л); б — М3 (50 мг/л)

Сопоставление спектров поглощения проб М1 и одноэлементных растворов показывает, что для основных линий поглощения большинства металлов, отстоящих друг от друга более чем на 0,3 нм, взаимные влияния практически отсутствуют, по крайней мере для концентраций <20 – 100 мг/л. Спектр образцов М3 на рис. 3 показывает, что при атомизации галогенидсодержащих растворов, наряду с узкими линиями атомного поглощения, могут возникать диффузные и структурированные молекулярные полосы хлоридов и фторидов металлов, что свидетельствует о неполноте атомизации соответствующих элементов. Среди других источников помех можно назвать воздействие термического расширения печи и излучения стенок на спектральное

распределение $I(p, n)$ или молекулярного поглощения, не связанного с составом пробы (например, на полосе CN с максимумом при 388,5 нм). Нельзя исключать также появление сигналов «памяти» для тугоплавких и карбидообразующих элементов, прочно внедряющихся в подложку. Часть систематических ошибок, связанных с перечисленными помехами, может быть устранена при использовании значений $I_0(p, n)$, полученных в холостом опыте с нагревом печи, для устранения других требуется усовершенствование алгоритма обработки сигналов, приемов пробоподготовки и техники атомизации.

Коррекция неатомного поглощения. Для устранения широкополосных спектральных помех предлагается использовать функцию

$$A(p, n) = A_v(p, n) - \frac{\min[A_v(p - \sigma, n); A_v(p, n)] + \min[A_v(p, n); A_v(p + \sigma, n)]}{2 - U | \text{average}[A^f(p - \sigma, n); A^f(p + \sigma, n)] |}, \quad (8)$$

где величина неатомного поглощения в интервале длин волн от $(p - \sigma)$ до $(p + \sigma)$ определена средним для минимальных значений абсорбции справа и слева от пикселя p с поправкой на постоянный вклад дробового шума A^f в том же спектральном интервале. Матрицу спектрального распределения дробового шума в зависимости от времени и коэффициент U можно найти

из данных холостого опыта и использовать многократно:

$$A^f(p, n) = A^{bl}(p, n) - \text{average}[A^{bl}(p \pm 1, n)], \quad (9)$$

$$\sum_p \sum_n A^{bl}(p, n) \rightarrow 0. \quad (10)$$

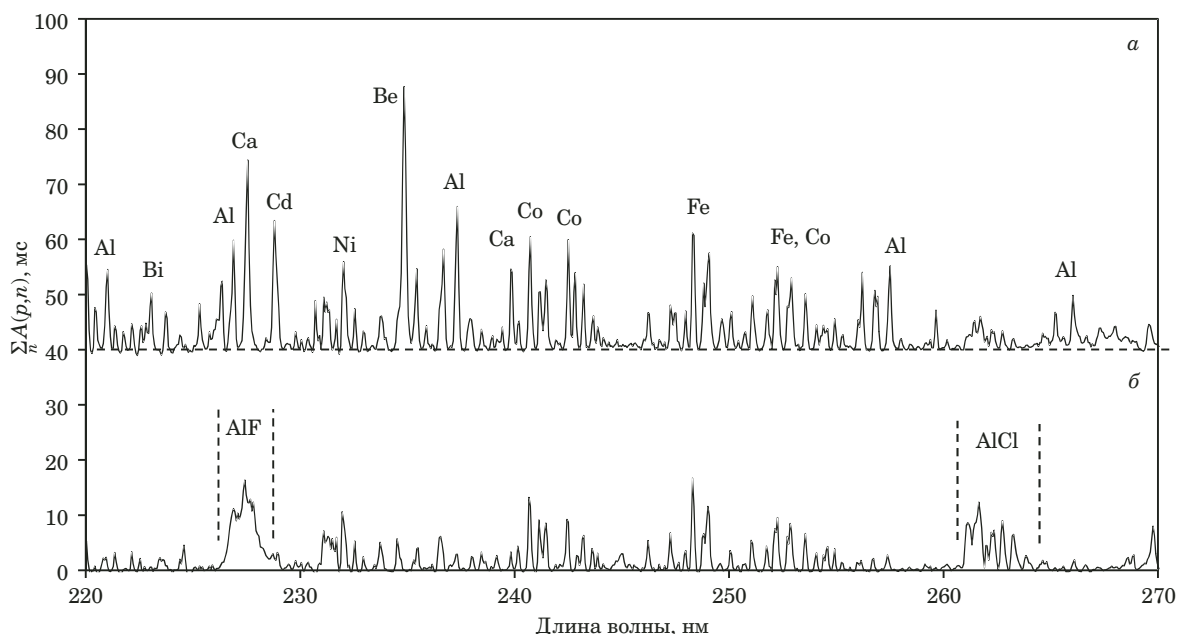


Рис. 4. Интегральные спектры $\sum_n A(p, n)$ паров проб М1 (а) и М3 (б) (см. рис. 3) после коррекции неатомного поглощения

Выбор алгоритма (8) и параметра $\sigma = 5 - 7$ позволяет расчетным путем устранить широкополосные спектральные помехи, сохраняя структуру составляющих атомных спектров и отдельных линий.

Пример коррекции неатомного поглощения в спектрах образцов М1 и М3 (см. рис. 3) показан на рис. 4 для участка длин волн от 220 до 270 нм. Спектр пробы М3 (см. рис. 4, б) демонстрирует ограничения предложенного метода коррекции для молекулярных полос AlF и AlCl с резким кантом. По-видимому, в этом случае имеет смысл воспользоваться методом коррекции с помощью спектров известных газообразных соединений, заранее введенных в память прибора [25, 26].

Линеаризация градуировочных графиков. При достаточно высоких спектральном разрешении и быстродействии детектора концентрация атомов в газовой фазе в момент n -го опроса CCD -линейки описывается выражением (4), тогда

$$N(n) \propto A^*(p, n) = [A(p, n)]^2 \approx [A(\lambda, t)]^2. \quad (11)$$

Некоторого расширения диапазона измерений $N(n)$ в область низких концентраций можно добиться за счет повышения отношения сигнала к шуму путем замены функции (11) на произведение

$$N(n) \propto A^*(p, n) \approx [A^F(p, n)][A^F(p, n + 1)], \quad (12)$$

в котором близкие по значению множители можно рассматривать как данные независимых

измерений. Для больших концентраций результаты применения формул (11) и (12) практически идентичны. Для малых концентраций возможности повышения отношения сигнал/шум за счет соотношения (12) показаны на рис. 5.

При расчетах содержания элементов в анализируемых растворах по данным матриц $A(p, n)$ и $A^{bl}(p, n)$ в работах [15, 18] использовали формулу (8) и допущение о постоянстве скорости массопереноса, $v = \text{const}$. При этом оказалось, что для большинства элементов результаты соответствуют аппроксимации градуировочных графиков линейным уравнением

$$\lg M = a \lg \sum_n A^*(p_0, n) + b, \quad (13)$$

при этом значения параметра a , характеризующие в логарифмических координатах наклон градуировочных графиков (13), а в линейных — отклонение от пропорциональности функции $M = f\left(\sum_n A^*(p_0, n)\right)$, в основном не превышали

0,8 – 0,9 при требуемом для полной линеаризации графика значения $a = 1$. Причиной отклонения от теории могло быть, с одной стороны, нарушение соотношения (3) вследствие возрастания ширины линии поглощения при высоких концентрациях элементов, с другой — изменение характера переноса паров через зону поглощения с увеличением массы пробы.

Уменьшить ошибку, связанную с изменением контура линии поглощения (см. рис. 1), можно, заменив расчет абсорбции $A^*(p_0, n)$ в центре ли-

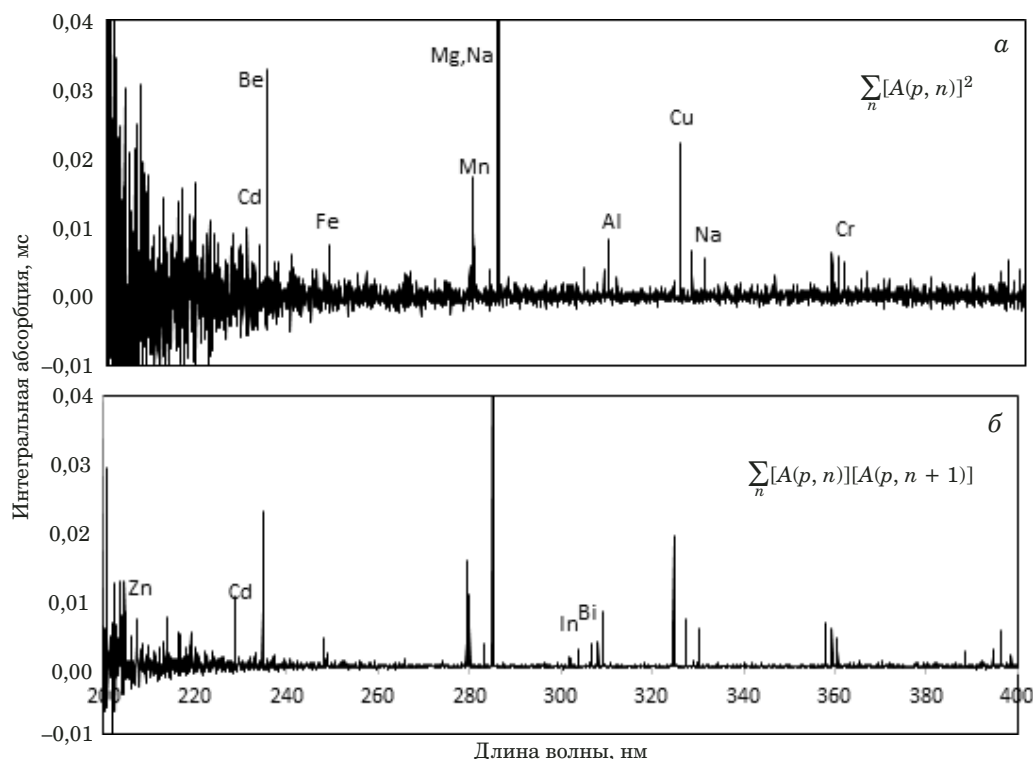


Рис. 5. Интегральные спектры поглощения паров пробы М1 с концентрацией элементов 0,032 мг/л, рассчитанные на основе алгоритмов (11) (а) и (12) (б)

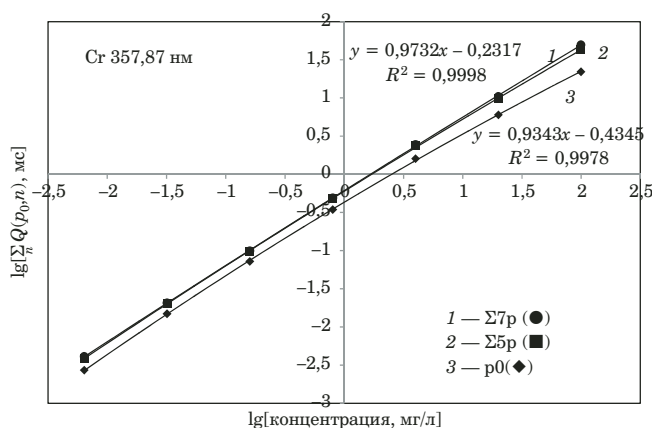


Рис. 6. Градуировочные графики для определения хрома по линии 357,87 нм в серии проб М1 по данным для центра аппаратного контура линии (1) и суммы пяти (2) и семи (3) CCD-пикселей вокруг центра

нии на инвариантную по отношению к профилю исходной линии величину $\sum_{p_0-w}^{p_0+w} A^*(p, n)$ при суммировании в пределах инструментального контура $p_0 \pm w$. Тогда градуировочный график при $v = \text{const}$ можно представить в обобщенном виде

$$M \propto \sum_n Q(p_0, n) = \sum_n \sum_{p_0-w}^{p_0+w} A^*(p, n) \quad (14)$$

или в логарифмических координатах

$$\lg M = a \lg \sum_n Q(p_0, n) + c. \quad (15)$$

Пример зависимости градуировочного графика (15) от интервала суммирования $p_0 \pm w$ при определении хрома в серии растворов М1 показан на рис. 6. При малом интервале суммирования кривизна графика возрастает в области высоких концентраций элемента. При изменении интервала суммирования от $p_0 \pm 1$ до $p_0 \pm 3$ значения коэффициента a в уравнении (15) возрастают от 0,93 до 0,97 и в исследуемом интервале концентраций более не увеличиваются. Соответственно, в дальнейшем при всех расчетах по формулам (8) и (14) использовали значения параметров $\sigma = 7$ и $w = 3$.

При выяснении характера взаимных влияний спектров поглощения пробы сопоставляли градуировочные графики для наиболее интенсивных линий 15 металлов, содержащихся в одноэлементных и многоэлементных растворах нитратов М1 и М2, а также в серии растворов М3, содержащих HCl, HF и HNO₃ в различных соотношениях. Диапазон концентраций, учитываемых при построении уравнения регрессии (15) для каждой линии, ограничивали таким образом, чтобы при количестве экспериментальных точек >10 коэффициент корреляции R^2 принимал максимальное значение. В качестве критерия

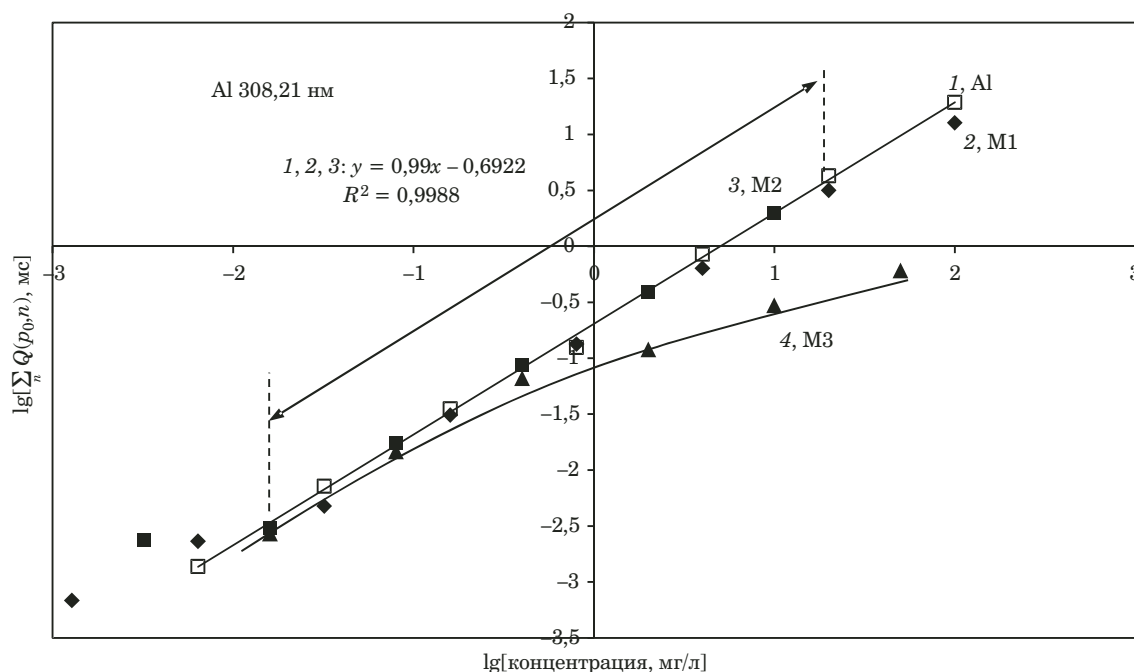


Рис. 7. Градуировочные графики для определения Al в одноэлементном (1) и многоэлементных растворах M1 (2), M2 (3) и M3 (4), полученных последовательным 5-кратным разбавлением 5 %-ной азотной кислотой

рия отсутствия химических или спектральных помех принимали совпадение градуировочных зависимостей для одно- и многоэлементных растворов, при котором для обобщенного уравнения регрессии коэффициент корреляции $R^2 > 0,99$. Пример применения этого критерия показан на рис. 7. Градуировочные графики для определения Al указывают на тесную корреляцию данных для нитратных проб Al (1), M1 (2) и M2 (3) и на их отклонение от линейной регрессии для галогенидного раствора M3 (4), связанное с химической формой соединения металла.

Результаты исследования отражены в таблице. Здесь для каждого элемента указаны исходные растворы, а для каждой линии — диапазон концентраций, в котором обобщенный градуировочный график в логарифмических координатах с указанной точностью при заданном количестве экспериментальных точек (от 14 до 23) аппроксимируется линейным уравнением (15).

Для большинства линий в таблице верхняя граница измерений соответствует концентрации элементов в исходном растворе M1, 100 ppm. Для легколетучих металлов Cd, Pb и Zn верхняя граница снижена до 20 ppm в связи с появлением при больших концентрациях интенсивного спектрального континуума в области 200 – 300 нм. Кроме того, при измерениях в коротковолновой области спектра, например, по линиям Zn 213,86 или Pb 217,00 нм, дисперсия результатов возрастает за счет дробового шума. Для Be верхняя граница определена высокой чувствительностью линии Be 234,86 нм и, соответственно, полным по-

глощением в центре инструментального контура линии при больших концентрациях. Для центральной линии триплета Mn 279,48; 279,82; 280,11 нм ограничение связано с суперпозицией контуров соседних линий.

Представленные в таблице данные показывают, что уравнения линейной регрессии, описывающие экспериментальные данные при одновременном определении элементов, удовлетворяют критерию $R^2 \geq 0,995$ для 24 из 31 линий разной чувствительности независимо от состава растворов. Для этих линий среднее значение параметра $a = 0,98 \pm 0,05$. Это означает, что в линейных координатах отклонение от пропорциональной зависимости $\sum_n Q(p_0, n) = f(M)$ на краях диапазона концентраций 3 – 5 порядков составляет 1 – 5 %.

С другой стороны, для некоторых линий Cu, Ca и Al, несмотря на соответствие аппроксимирующего уравнения критерию $R^2 > 0,99$, отклонение коэффициента a от единицы больше среднего и составляет 8 – 12 %. В линейных координатах это соответствует отклонению функции $\sum_n Q(p_0, n) = f(M)$ от пропорциональности на 20 – 30 %. Для других элементов, приведенных в таблице, а также щелочных металлов, индия и галлия достоверность линейной аппроксимации уменьшена ($R^2 < 0,99$) в основном из-за расхождения экспериментальных данных для одно- и многоэлементных растворов. Вероятными

Параметры аппроксимации градуировочных графиков для секционной печи при одновременном определении элементов в одно- и многоэлементных растворах

Раствор	Элемент, длина волны, нм	Диапазон концентраций*, мг/л	$\lg(M, \text{мг/л}) = a \lg \left[\sum_n Q(p_0, n), \text{мг} \right] + c$		R^2 (**)
			a	c	
Ag, M2	Ag 328,07	100 – 0,000256	1,03	–0,134	0,997 (16)
	Ag 338,29	10 – 0,00064	0,996	–0,469	0,997 (15)
Al, M1, M2	Al 308,21	20 – 0,0064	0,988	–0,741	0,997 (17)
M1, M2	Be 234,86	20 – 0,00128	0,994	0,185	0,998 (12)
Bi, M1, M2	Bi 223,06	100 – 0,032	0,995	–1,116	0,986 (15)
	Bi 306,77	20 – 0,032	0,999	–0,614	0,975 (13)
Ca, M1, M2	Ca 220,07	100 – 0,08	1,011	–1,571	0,991 (13)
	Ca 227,55	100 – 0,08	1,283	–1,125	0,993 (10)
	Ca 239,86	100 – 0,08	1,085	–1,646	0,996 (14)
Cd, M1, M2	Cd 228,8	20 – 0,00128	1,03	–0,041	0,997 (19)
Co, M1, M2, M3	Co 240,72	100 – 0,016	0,984	–1,068	0,997 (16)
	Co 241,47	100 – 0,08	0,992	–1,245	0,995 (13)
	Co 242,49	100 – 0,032	1,01	–1,29	0,996 (15)
Cr, M1, M2, M3	Cr 357,87	100 – 0,0064	1,001	–0,398	0,995(24)
	Cr 359,35	100 – 0,0064	0,998	–0,448	0,995(24)
	Cr 360,36	100 – 0,0064	0,952	–0,617	0,995(24)
Cu, M1, M2, M3	Cu 324,75	100 – 0,0032	0,873	–0,24	0,997(25)
	Cu 327,9	100 – 0,0032	0,887	–0,234	0,995(27)
Fe, M1, M2, M3	Fe 248,32	100 – 0,0032	0,923	–0,797	0,998(24)
	Fe 249,06	100 – 0,00128	0,943	–0,804	0,998(25)
	Fe 252,28	100 – 0,0032	0,918	–1,098	0,998(22)
	Fe 302,06	100 – 0,032	0,975	–0,901	0,991(24)
Mn, M1, M2, M3	Mn 279,48	100 – 0,00128	0,927	–0,1673	0,996(28)
	Mn 279,82	20 – 0,000256	0,959	–0,3886	0,998(29)
	Mn 280,11	100 – 0,000256	0,966	–0,3912	0,997(29)
Ni, M1, M2, M3	Ni 232,00	100 – 0,032	1,028	–1,1438	0,997(23)
	Ni 300,25	100 – 0,016	1,024	–1,191	0,993(21)
	Ni 341,48	100 – 0,0032	1,07	–1,602	0,996(22)
Pb, M1, M2, M3	Pb 217,00	20 – 0,032	1,142	–0,962	0,990 (13)
	Pb 283,31	20 – 0,00064	0,972	–0,714	0,997 (15)
Zn, M1, M2, M3	Zn 213,86	20 – 0,0064	1,039	–0,264	0,990 (17)

* Соответствующий линейной аппроксимации с коэффициентом корреляции $R^2 > 0,99$.

** Число точек на графике при расчете коэффициента корреляции.

источниками ошибок являются допущения о постоянной скорости массопереноса и полноте атомизации.

Учет скорости массопереноса. Если испарение и транспорт паров определяемого элемента происходят при определенной температуре печи независимо от состава пробы, введение функции (2) в алгоритм расчета не влияет на кривизну градуировочного графика. Практика, однако, показывает, что для большинства элементов температура, соответствующая пику абсорбции, зави-

сит от массы пробы, как показано на рис. 8 для меди. Соответственно, можно ожидать различий в характере градуировочных графиков для определения отдельных элементов в соответствии с их летучестью и физическими свойствами.

При испарении и транспортировке паров в условиях переменной температуры печи учет составляющих процесса массопереноса (2) приводит к преобразованию формулы (14):

$$\lg M \propto \lg Q =$$

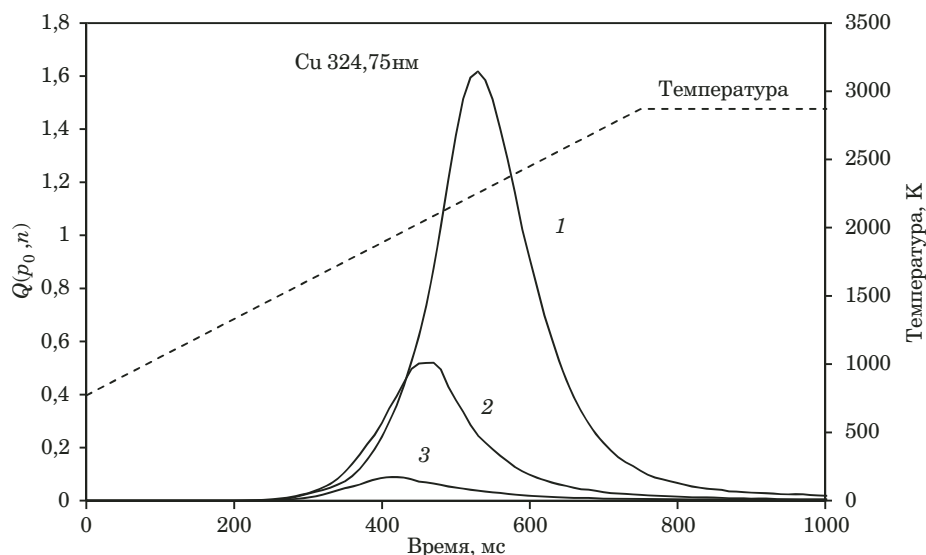


Рис. 8. Сигналы интегральной (по контуру линии) абсорбции $Q(p_0, n)$ для меди в растворах серии М1 различной концентрации: 1 — 100; 2 — 20; 3 — 4 мг/л

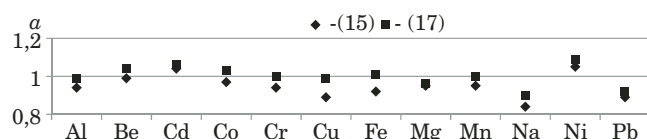


Рис. 9. Параметр α из уравнений (13) и (15), характеризующий соответствие калибровочных графиков линейной аппроксимации для элементов, содержащихся в растворах серии М1

$$= a \lg \sum_n Q(p_0, n) \left[\frac{kL}{273} + \frac{8D_0(T(n)/T_0)^\alpha}{L} \right] + d, \quad (16)$$

где температура, соответствующая программе нагрева,

$$T(n) \approx T(t) = (kt + T_0) - [kt - (T_{st} - T_0)] \times \{ \text{sign}[kt - (T_{st} - T_0)] + 1 \} / 2 \quad (17)$$

зависит от начальной и конечной установок $T_0 = 773$ К и $T_{st} = 2873$ К и скорости нагрева k . Функция sign равна +1 или -1 в зависимости от знака аргумента и, соответственно, $T = kt + T_0$ и $T = T_{st}$ до и после момента t_{st} достижения уровня стабилизации [22, 27].

Скорость нагрева секционной печи и печи с платформой оценивали по методу [16] в опытах по одновременному измерению абсорбции Pd на линиях поглощения Pd 244,79 и Pd 324,27 нм, принадлежащих основному и возбужденному (0,81 эВ) энергетическим подуровням. Поскольку заселенность возбужденного подуровня зависит от температуры, отношение $Q(p_{324}, n)/Q(p_{244}, n)$ растет вплоть до момента времени установления температуры T_{st} . Определив моменты t_{st} для печей обоих типов, находили значения $k = 2,8(\text{SF})$;

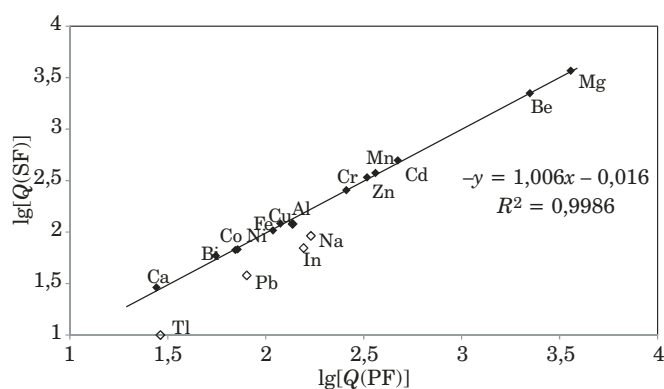


Рис. 10. Корреляция интегральной абсорбции при определении элементов в пробе М1 (20 мг/л каждого элемента) с использованием печи с платформой (PF) и секционной печи (SF)

2,4(PF) К/с в приближении линейного нарастания температуры.

Коррекцию градуировочных графиков (18) проводили для серии растворов М1 с учетом расчетных параметров D_0 и α из работы [21]. Результаты оценки (рис. 9) показывают, что при введении поправки для части элементов может быть достигнута полная линейаризация градуировочных графиков ($\alpha \rightarrow 1$). Вариации коэффициента α могут быть связаны с недостаточной адекватностью расчета температуры по формуле (17) или параметров диффузии атомов металла в аргоне на основе молекулярно-кинетической теории. Наличие этих источников неопределенности, однако, не оказывает радикального воздействия на характер градуировочных графиков: согласно рис. 9 поправки на массоперенос в среднем составляют 5 %, (8 и 6 % для Cu и Fe). Превышение $\alpha > 1$ для Cd (1,06) и Ni (1,09) не связано с транспортировкой паров пробы. Уточнение параметров массопереноса для отдельных

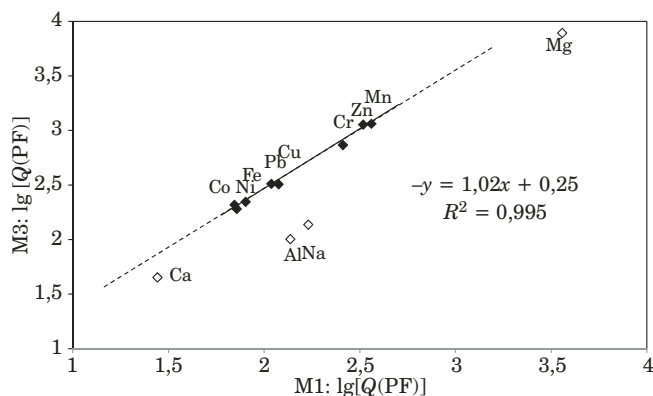


Рис. 11. Корреляция интегральной абсорбции при определении элементов в растворах МЗ (50 мг/л) и М1 (20 мг/л) для печи с платформой

элементов имеет смысл только при подтверждении для них полноты атомизации.

Степень атомизации. В аналитической практике ААС с ЭТА наибольшее распространение получила техника атомизации пробы в печи с платформой, гарантирующая повышенную по сравнению с простой трубчатой печью степень диссоциации молекулярных паров. Сопоставление результатов расчетов интегральной абсорбции (18) $Q(SF)$ и $Q(PF)$ для секционной печи и печи с платформой при высоких концентрациях элементов в растворах нитратов М1 (20 мг/л) и галогенидов МЗ (50 мг/л) позволяет выявить элементы, наиболее подверженные химическим влияниям.

При сравнении результатов для двух печей (рис. 10) оказалось, что для большинства элементов, находящихся в растворе М1 в виде нитратов, величины $Q(SF)$ и $Q(PF)$ совпадают, т.е. степень атомизации не зависит от типа печи. Исключения составляют In, Na, Pb, Tl и, до некоторой степени, Al: в секционной печи эти элементы поступают в зону поглощения частично в виде оксидов и субоксидов [28 – 30]. Для них более полную атомизацию обеспечивает применение печи с платформой.

Сравнение данных для галогенидного (МЗ) и нитратного (М1) многоэлементных растворов при использовании печи с платформой (рис. 11) показывает, что степень атомизации Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn не зависит от исходной формы соединения. В то же время оказывается, что для атомизации устойчивых хлоридов/фторидов Al, Ca, Na и, возможно, некоторых других элементов применение такой печи недостаточно эффективно. Степень атомизации можно несколько увеличить за счет разбавления галогенидсодержащей пробы раствором азотной кислоты, как показано на рис. 7 для Al, однако такой прием сужает диапазон определяемых концентраций.

Попытка модификации хлоридов и фторидов Al, Ca и Na в печи с платформой путем добавления к пробе МЗ раствора Pd (100 мкг/л) к желаемому результату не привела. Более того, присутствие Pd вызвало существенное уменьшение сигналов других элементов. Причиной несоответствия этих данных аналитической практике «одноэлементного» метода скорее всего является существенно бóльшая концентрация определяемых элементов. Можно предположить, что присутствие на поверхности испарения избытка Pd частично блокирует реакцию восстановления металлов углеродом платформы. Доминирующая роль процессов восстановления при ЭТА была выявлена при регистрации динамики развития спектров атомизации оксидов [31, 32] с помощью прототипа атомно-абсорбционного спектрометра низкого разрешения с ЭТА и источником непрерывного спектра.

Приведенные на рис. 10 и 11 результаты показывают, что дальнейший прогресс одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного анализа с ЭТА должен быть связан с усовершенствованием техники атомизации анализируемых веществ. Среди возможных вариантов, уже опробованных в многоэлементном анализе, но пока недостаточно изученных, можно назвать печь с коллектором [16, 17] и печь с графитовым фильтром [19, 33] (см. рис. 2, в, з).

Заключение. Разработанный прототип прибора в сочетании с новым алгоритмом обработки спектра поглощения позволил проводить одновременное атомно-абсорбционное определение до 10 – 15 элементов в диапазоне концентраций от сотых долей до 20 – 100 мг/л. Соответствующий коммерческий спектрометр может заменить в аналитических лабораториях атомно-абсорбционные спектрометры с атомизацией в пламени и, отчасти, эмиссионные приборы с ИСП. Простота оптической схемы, возможность прямого анализа твердых проб и органических жидкостей, простота градуировки, быстрота определения, отказ от использования горючих газов и малый расход аргона предоставляют ряд дополнительных преимуществ перед существующими приборами и методами элементного анализа веществ. Визуализация спектров поглощения позволяет получить уникальную информацию для разработки более совершенных приемов пробоподготовки. Наряду с усовершенствованием атомизатора, составление каталога молекулярных спектров и соответствующая доработка алгоритма расчетов позволят улучшить коррекцию помех и расширить круг определяемых элементов за счет неметаллов, а дополнительные исследования процессов атомизации и транспорта паров — осуществ-

лять долгосрочную градуировку прибора при определении большой группы элементов.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Welz B., Sperling M.** Atomic Absorption Spectrometry. 3rd edition. — Weinheim: Wiley-VCH, 1999. — 941 p.
2. **Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U.** High-Resolution Continuum Source AAS. — Weinheim: Wiley-VCH, 2005. — 295 p.
3. **Welz B., Vale M. G. R., Pereira E. R., et al.** Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects — A Critical Review / *J. Braz. Chem. Soc.* 2014. Vol. 25. N 5. P. 799 – 821.
4. **Harnly J. M.** The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector / *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. Vol. 14. P. 137 – 146.
5. **Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., et al.** Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: A historical perspective / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. Vol. 61. P. 1015 – 1030.
6. **Geisler S., Okruss M., Becker-Ross H., et al.** Spectrometer system using a modular echelle spectrograph and a laser-driven continuum source for simultaneous multi-element determination by graphite furnace absorption spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2015. Vol. 107. P. 11 – 16.
7. **Becker-Ross H., Okruss M., Florek S., et al.** Echelle-spectrograph as a tool for studies of structured background in flame atomic absorption spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2002. Vol. 57. P. 1493 – 1504.
8. **Welz B., Lepria F. G., Araujo R. G. O., et al.** Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces — A review / *Anal. Chim. Acta.* 2009. Vol. 647. P. 137 – 148.
9. **Harnly J. M., Smith C. M. M., Wichems D. N., et al.** Use of a segmented array charge coupled device detector for continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization / *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. Vol. 12. P. 617 – 627.
10. **Boldova S. S., Put'makov A. N., Labusov V. A., et al.** Regarding the designing of the high-resolution continuum source spectrometer for simultaneous multi-element atomic absorption analysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 148 – 153 [in Russian].
11. **Vaschenko P. V., Boldova C. C., Labusov V. A.** The calculation algorithm for processing of the sequence of continuum source atomic-absorption spectra / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 153 – 157 [in Russian].
12. **Harnly J. M., O'Haver T. C.** Extension of analytical calibration curves in atomic absorption spectrometry / *Anal. Chem.* 1981. Vol. 53. P. 1291 – 1298.
13. **Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S.** High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2012. Vol. 71 – 72. P. 14 – 23.
14. **Resano M., Flyrez M. R., García-Ruiz E.** High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2013. Vol. 88. P. 85 – 97.
15. **Katskov D., Khanye G. E.** Simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: Verification of the concept / *S. Afr. J. Chem.* 2010. Vol. 63. P. 45 – 57.
16. **Katskov D., Sadagov Yu.** Design considerations regarding the atomizer for multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2011. Vol. 66. P. 451 – 460.
17. **Katskov D.** The considerations regarding application of low resolution continuum source atomic absorption spectrometry for simultaneous multi-element determination / *Trends Appl. Spectrosc.* 2012. Vol. 9. P. 17 – 40.
18. **Katskov D.** Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: steps into practice / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2015. Vol. 105. P. 25 – 37.
19. **Jim G., Katskov D.** Simultaneous determination of metals in coal with low resolution continuum source atomic absorption spectrometer and filter furnace atomizer / *S. Afr. J. Chem.* 2011. Vol. 64. P. 79 – 87.
20. **Katskov D., Darangwa N.** Application of Langmuir theory of evaporation to the simulation of sample vapor composition and release rate in graphite tube atomizers. Part 1. The model and calculation algorithm / *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. Vol. 25. P. 1079 – 1090.
21. **Katskov D., Darangwa N., Heitmann U.** Application of Langmuir theory of evaporation to the simulation of sample vapor composition and release rate in graphite tube atomizers. Part 2. Verification of the methodology and investigation of atomization of Ag and Cu / *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. Vol. 25. P. 1091 – 1101.
22. **Darangwa N., Katskov D. A., Heitmann U.** Making ET AAS determination less dependent on vaporization kinetics of the analytes / *S. Afr. J. Chem.* 2013. Vol. 66. P. 207 – 215.
23. **Sadagoff Y. M.** Measurement of the diffusion coefficients of metal vapors in graphite furnaces / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. Vol. 55. P. 907 – 915.
24. **L'vov B. V., Nikolaev V. G.** Calculation of diffusion coefficients for metal vapors for electrothermal atomic-absorption spectrometry / *J. Appl. Spectrosc.* 1987. Vol. 46. N 1. P. 1 – 5.
25. **Katskov D. A.** Fast heated ballast furnace atomizer for atomic absorption spectrometry. Part 1. Theoretical evaluation of atomization efficiency / *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. Vol. 20. P. 220 – 226.
26. **Katskov D. A., Shtepan A. M., Grinshtein I. L., Pupyshv A. A.** Atomization of aluminium oxide in electrothermal atomic absorption spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. Vol. 47. P. 1023 – 1041.
27. **Mofolo R. M., Katskov D. A., Tittarelli P., Grotti M.** Vaporization of indium nitrate in the graphite tube atomizer in the presence of chemical modifiers / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. Vol. 56. P. 375 – 391.
28. **Mofolo R. M., Canario C. M., Katskov D. A., Tittarelli P.** Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 5: gallium, indium and thallium nitrates and chlorides / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2002. Vol. 57. P. 423 – 438.
29. **Katskov D. A., Daminelli G., Tittarelli P.** Effect of magnesium nitrate vaporization on gas temperature in the graphite furnace / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. Vol. 54. P. 1045 – 1062.
30. **Katskov D. A., Mofolo R. M., Tittarelli P.** Effect of beryllium nitrate vaporization on surface temperature in the pyrocoated graphite furnace / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. Vol. 54. P. 1801 – 1811.
31. **Katskov D. A.** Graphite filter atomizer in atomic absorption spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. Vol. 62. P. 897 – 917.

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-18-27

СТАНДАРТИЗАЦИЯ ЭКСТРАКТОВ КОРНЕЙ *P. ginseng* И *P. quinquefolius* МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ¹

© Елизавета Сергеевна Федорова, Елена Алексеевна Стекольщикова,
Олег Алексеевич Шпигун, Игорь Александрович Родин,
Андрей Николаевич Ставрианиди

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия;
e-mail: Stavrianidi.andrey@gmail.com

Статья поступила 23 июля 2018 г. Поступила после доработки 23 июля 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.

С использованием метода высокоэффективной жидкостной хромато-масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС) разработан подход к определению тритерпеновых гликозидов в экстрактах женьшеня. Повышение селективности по сравнению с используемыми для стандартизации экстрактов из растительного сырья ВЭЖХ-УФ методиками позволило одновременно идентифицировать и определять 23 основных и минорных гинсенозида. Для этого помимо применения высокоселективного МС детектирования ионов аддуктов молекул гинсенозидов с натрием и фрагментных ионов сапогенина, были специально подобраны условия для хроматографического разделения на сорбенте с привитыми пентафторфенильными группами. Отдельно исследовали влияние температуры и состава подвижной фазы на селективность разделения определяемых гликозидов. Для некоторых пар соединений (F4 и Rg6, Rk3 и Rh4) добиться полного хроматографического разделения пиков не удалось, однако их определение при совместном присутствии возможно благодаря регистрации различающихся по отношению m/z сигналов. Для всех определяемых соединений были установлены диапазоны линейности и уравнения градуировочных зависимостей, а также определены метрологические характеристики, такие как предел обнаружения и воспроизводимость. Разработанный подход был опробован при стандартизации референтных экстрактов корней азиатского (*P. ginseng*) и американского (*P. quinquefolius*) женьшеня. Для некоторых гинсенозидов заявленные производителем содержания не соответствовали действительным, для остальных определенные концентрации оказались близки к заявленным. Кроме того, удалось расширить круг контролируемых гинсенозидов, что важно при медицинском применении таких экстрактов.

Ключевые слова: высокоэффективная жидкостная хроматография; масс-спектрометрия; контроль качества; растительные экстракты; гинсенозиды; селективность; пентафторфенильные заместители.

STANDARTIZATION OF *P. ginseng* AND *P. quinquefolius* ROOT EXTRACTS BY LIQUID CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

© Elizaveta S. Fedorova, Elena A. Stekolshchikova, Oleg A. Shpigun,
Igor A. Rodin, Andrei N. Stavrianidi

Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia; e-mail: stavrianidi.andrey@gmail.com

Received July 23, 2018. Revised July 23, 2018. Accepted November 25, 2018.

An approach to detection of triterpene glycosides in ginseng extracts is developed using high performance liquid chromatography/mass spectrometry (HPLC-MS). Enhanced selectivity compared to commonly used HPLC-UV techniques provides simultaneous registration of chromatographic peaks and determination of 23 major and minor ginsenosides. For this purpose, in addition to the use of highly selective MS detection of adduct ions of sodium ginsenoside molecules and fragmentary sapogenin ions, special conditions of chromatographic separation on a sorbent modified with pentafluorophenyl (PFP) groups were specified. The effect of column temperature and mobile phase composition on the separation selectivity of glycosides was also studied. Though we failed to achieve complete chromatographic separation of the peaks for several compounds (F4 and Rg6, Rk3 and Rh4), their determination appeared possible in case of

¹ Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) (№ гранта: мол_а_дк 16-33-60007).

their joint attendance due to registration of the signals that differ in the value of m/z ratio. For all studied compounds, the linearity ranges and calibration equations along with the metrological characteristics such as the detection limit and reproducibility were determined. The developed approach was tested in standardization of the reference extracts of Asian (*P. ginseng*) and American (*P. quinquefolius*) ginseng roots. For some ginsenosides, the content declared by the manufacture did not match the actual content, but for others the concentrations were close to the declared values. Moreover, we managed to expand the range of ginsenosides under control which is rather important for their use in medicine.

Keywords: high performance liquid chromatography; mass spectrometry; quality control; plant extracts; ginsenosides; selectivity; pentafluorophenyl substituents.

Контроль качества продуктов питания, биологически активных добавок (БАД) и средств традиционной медицины на основе растений является актуальной задачей современного здравоохранения, поскольку такие препараты, в отличие от лекарств, не проходят все стадии проверки соответствия состава и определения опасных примесей [1]. Основными проблемами при проведении анализа для установления состава растительных препаратов являются присутствие большого числа компонентов или даже групп компонентов, схожих по структуре, большинство из которых обладает физиологической активностью, а также отсутствие коммерчески доступных стандартных образцов, которые могут быть использованы для достоверной идентификации и определения этих компонентов [2]. Источником информации о качественном и количественном составе лекарственных растений могут служить данные об исследовании референтного растительного материала, полученного из проверенного растительного сырья или имеющего ваучер, подтверждающий подлинность и принадлежность к определенному виду с указанием возраста растения и географического региона его сбора, поскольку состав и содержание физиологически активных компонентов могут быть различными. Такие особенности следует учитывать при разработке критериев выявления фальсификатов. На сегодняшний день для подтверждения подлинности растительного продукта определяют основные известные компоненты — биомаркеры. В продажу поступают референтные растительные материалы и референтные образцы экстрактов растений с указанием способа извлечения и содержания в них биомаркеров. Такие образцы доступны для самых известных лекарственных растений, в частности, для женьшеня.

Женьшень (род *Panax*) в настоящее время применяют как биологически активную добавку, адаптоген и общеукрепляющее средство, повышающее сопротивляемость организма к физическому, химическому и биологическому стрессу [2, 3]. Наиболее часто такие препараты изготавливают на основе *Panax ginseng* (в Корее и Азии), *Panax quinquefolius* (в США), *Panax notoginseng* (в Китае и Японии). Наиболее изучен ко-

рейский женьшень, который использовали в медицине стран Азии на протяжении 5000 лет [1]. Биомаркерами женьшеня являются гинсенозиды — вещества, относящиеся к классу тритерпеновых сапонинов, молекулы которых состоят из основания (сапогенина) и углеводных боковых цепей [4]. Наиболее распространенными являются гинсенозиды с сапогенинами протопанаксатриольного (ППТ) и протопанаксациольного (ППД) типов. Так, в работе [5] было решено использовать три гинсенозида ППД-типа (Rb1, Rb2, Rd) и один гинсенозид ППТ-типа (Rf) в качестве биомаркеров для определения присутствия *P. ginseng* в составе БАД. Выбор этот, вероятно, был продиктован хорошим разделением этих гинсенозидов на хроматографических колонках, заполненных октадецилсиликагелем, в отличие, например, от гинсенозидов Rc и Rb3 [6]. Однако более существенным является то, что присутствие гинсенозида Rf в *P. ginseng*, нотогинсенозида R1 в *P. notoginseng* и относящегося к октиллльному (ОТ) типу псевдогинсенозида F11 в *P. quinquefolius* является характеристическим и позволяет различать эти виды женьшеня [7 – 9]. Однако фармакопеей США [10] рекомендовано использование суммарного содержания шести гинсенозидов — Rb1, Rb2, Rc, Re, Rg1 и Rd для контроля качества корней женьшеня. Таким образом, современные методы анализа должны обеспечивать удовлетворительное хроматографическое разделение и возможность одновременного определения как можно большего числа гинсенозидов-биомаркеров, относящихся к разным группам по типу сапогенина.

Разделение гинсенозидов женьшеня проводят на сорбентах с привитыми группами C18, а для регистрации сигнала применяют УФ-детектирование [11, 12], испарительное детектирование по светорассеянию (ИДСР) [13, 14] и масс-спектрометрическое детектирование [6, 15]. Из-за неселективного поглощения сапонинов женьшеня в диапазоне длин волн 190 – 220 нм применение УФ-детектирования обычно приводит к завышенным значениям концентраций гинсенозидов, особенно в случае перекрывания хроматографических пиков основных определяемых и минорных или примесных компонентов.

В тех случаях, когда необходимы высокая достоверность и селективность определения биомаркеров, необходимо использовать более сложные комбинированные ВЭЖХ-МС методы. Таким образом, целью настоящего исследования стала разработка усовершенствованного способа ВЭЖХ-МС определения гинсенозидов и его применение для стандартизации существующих референтных образцов экстрактов женьшеня.

Оборудование и реагенты. В работе использовали следующие реактивы: псевдогинсенозиды F11 и RT5, гинсенозиды Rb1, Rb2, Rb3, Re, Rd, Rg1, Rf, Rc, Rg2, Rg3, Rh1, Rh2, R1 и C-K (>98 %, Phytolab GmbH, Германия); гинсенозиды F1, F2, Rg6, Rh4, Rk3, F4, Rk1, Rg5 и Ro (>98 %, ChromaDex Int., США); ацетонитрил и метанол (для градиентной хроматографии Panreac, Испания), уксусную и муравьиную кислоты (Sigma-Aldrich, США). Деионизированную воду получали из дистиллированной с помощью установки Milli-Q (Millipore, США).

Анализ проводили с использованием ВЭЖХ-МС/МС системы, состоящей из tandemного масс-спектрометра QTrap 3200 (AB Sciex, Канада), оснащенного источником электрораспыли-

тельной ионизации (ИЭР), и системы ВЭЖХ ULTIMATE 3000 (Thermo Scientific, США). При определении гинсенозидов использовали колонки с обращенно-фазовым сорбентом Hypersil Gold PFP (150 × 2,1 мм; 3,0 мкм) и Acclaim RSLC 120 C18 (150 × 3,0 мм; 3,0 мкм) производства Thermo Scientific (США). Экспериментальные данные регистрировали и обрабатывали с помощью персонального компьютера и программных пакетов «Analyst» (AB Sciex, Канада).

Приготовление стандартных растворов и построение градуировочных зависимостей. Точные навески гинсенозидов массой 1 мг растворяли в 1 мл метанола. Полученные растворы использовали для приготовления стокового раствора с концентрациями гинсенозидов на уровне 40 мкг/мл, который хранили при –17 °С в течение не более 10 суток. Полученный стоковый раствор использовали для приготовления серии градуировочных растворов с концентрациями: 20, 10, 5, 2,5, 1,25, 0,625, 0,313, 0,156, 0,078, 0,039 мкг/мл в 50 %-ном водном растворе ацетонитрила в день проведения анализа. Метрологические характеристики определения гинсенозидов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Метрологические характеристики при определении гинсенозидов женьшеня

Гинсенозид	Время удерживания, мин	Диапазон линейности, нг/мл	Уравнение градуировочной зависимости	Коэффициент детерминации, r^2	Предел обнаружения, нг/мл	S_r , %
R1	10,85	39 – 1250	$y = 467\,619x + 3969,7$	0,9999	12	4,7
Rg1	12,50	39 – 1250	$y = 441\,310x + 14\,561$	0,9980	12	10,1
Re	13,15	39 – 1250	$y = 329\,165x + 6957,7$	0,9993	12	4,7
F11	17,40	39 – 1250	$y = 530\,460x + 13\,562$	0,9987	12	0,3
RT5	18,60	39 – 625	$y = 315\,300x + 3658,3$	0,9979	12	9,3
Rf	22,22	39 – 625	$y = 719\,818x + 7329,2$	0,9986	12	7,7
Rh1	25,24	39 – 625	$y = 905\,968x + 15146$	0,9975	12	9,3
Rg2	26,21	39 – 1250	$y = 496\,145x + 5436,3$	0,9982	12	10,5
Rb1	31,10	39 – 1250	$y = 136\,623x - 48,458$	0,9998	12	13,0
Rc	32,10	39 – 1250	$y = 156\,458x + 574,43$	0,9989	12	7,9
Ro	32,56	39 – 312,5	$y = 655\,204x + 1447,8$	0,9993	12	9,7
Rb2	33,20	39 – 625	$y = 160\,003x - 2616,7$	0,9993	12	5,1
Rb3	33,70	39 – 1250	$y = 261\,854x - 974,53$	0,9990	12	3,0
Rd	34,95	39 – 1250	$y = 338\,043x - 4253,9$	0,9998	12	5,4
Rk3	37,00	39 – 625	$y = 75\,167x + 2477,5$	0,9988	12	4,1
F4	37,10	39 – 625	$y = 118\,282x + 3441,7$	0,9991	12	3,7
Rg6	37,60	39 – 625	$y = 118\,282x + 3441,7$	0,9991	12	3,7
Rh4	37,69	78 – 625	$y = 47\,461x + 427,83$	0,9996	24	3,5
F2	41,01	39 – 1250	$y = 560\,565x - 12\,386$	0,9990	12	9,3
Rg3	42,83	39 – 625	$y = 602\,212x - 19\,708$	0,9983	12	16,6
C-K	48,04	39 – 312,5	$y = 401\,208x - 7895,7$	0,9988	12	4,9
Rg5	48,90	39 – 312,5	$y = 214\,225x - 815,65$	0,9933	12	18,1
Rk1	49,28	39 – 312,5	$y = 115\,561x + 1492,2$	0,9990	12	10,0

Пробоподготовка растительных экстрактов. Отбирали 0,010 г сухих образцов референтных экстрактов *P. ginseng* и *P. quinquefolius* (ChromaDex Int., США) и добавляли 1 мл экстрагента (70 %-ный раствор метанола в воде). Далее выдерживали смесь при температуре не более 30 °С в ультразвуковой ванне в течение 10 мин. После этого отбирали 3 мл экстракта и пропускали через 0,45 мкм шприцевой фильтр Chromafil Xtra PET-45/25 (Macherey-Nagel GmbH, Германия). Затем образцы разбавляли 50 %-ным водным раствором метанола в 10, 100 и 1000 раз. Полученные растворы анализировали методом ВЭЖХ-МС/МС в режиме регистрации выбранных ионов.

Условия хромато-масс-спектрометрического определения. Определение проводили с использованием источника ИЭР в режиме регистрации положительно заряженных ионов. Температура источника ионизации составляла 350 °С, напряжение на капилляре — 5,5 кВ; давление газа-завесы — $1,0 \cdot 10^5$ Па; давление газа-распылителя и газа-осушителя — около $2,8 \cdot 10^5$ Па. Значение потенциала декластеризации (ПД), равное 60 В, было установлено для регистрации ионов с m/z 405,3, 407,3, 439,3, 393,3, 643,3 и 789,3, для ионов с m/z 423,3 и 425,3 значение ПД составляло 50 В. Значение входного потенциала на нулевом квадруполе — 10 В. Состав подвижной фазы: водный раствор муравьиной кислоты 0,5 % (элюент А) и ацетонитрил (элюент Б). Разделение пробы проводили в градиентном режиме подачи элюента, скорость потока составляла 0,5 мл/мин. Температура термостата колонки — 25 °С, объем вводимой пробы — 0,010 мл. Программа градиентного элюирования представлена ниже:

Временной интервал, мин	Изменение концентрации элюента Б, %
0,0 – 1,0	14
1,0 – 11,0	14 – 18
11,0 – 25,0	18 – 24
25,0 – 45,0	24 – 37
45,0 – 52,0	37 – 45
52,0 – 53,0	45 – 93
53,0 – 56,0	93
56,0 – 56,2	93 – 14
56,2 – 61,0	14

Выбор условий масс-спектрометрического детектирования был основан на ранее описанных в работе [6] экспериментах. Определение гинсенозидов проводили по фрагментарным ионам, образующимся в источнике ионизации при отщеплении сахаридных заместителей и соответствующим фрагментам сапогенина с отщеп-

лением молекул воды, так как пики фрагментарных ионов в масс-спектре обладают большей интенсивностью, чем пики молекулярных ионов и их аддуктов. Для расчета содержаний использовали наиболее интенсивные сигналы, соответствующие ионам с m/z 425,3 для ППД, 423,3 — для ППТ, 439,3 — для олеаноловых (ОАК) и ОТ сапогенинов.

Выбор условий разделения. Изучено влияние следующих факторов на разделение гинсенозидов в экстрактах корней *Panax quinquefolius* и *Panax ginseng*: состава неподвижной фазы, градиента концентрации элюента Б и температуры термостата колонки.

Выбор неподвижной фазы. Для предварительного разделения сложной смеси гинсенозидов из корней американского и азиатского женьшеня были применены хроматографические колонки с обращенно-фазовыми сорбентами на основе силикагеля с диаметром зерна сорбента 3 мкм: Hypersil GOLD PFP (с привитыми пентафторфенильными (ПФФ) заместителями) и Acclaim RSLC 120 C18 (с привитыми октадецильными группами). В качестве подвижной фазы использовали элюент Б — ацетонитрил и элюент А — воду с добавкой 0,5 %-ной муравьиной кислоты. При использовании в качестве неподвижной фазы C18-сорбента и линейного градиента (10 – 95 % элюента Б) было получено удовлетворительное разделение пиков гинсенозидов Rk3 и F4, Rh4 и Rg6, которые не удается разделить на колонке, заполненной ПФФ сорбентом, а также пар изомеров — Rg5 и Rk1, Rg3 и *изо*-Rg3. Однако полностью разделить в такой системе остальные гинсенозиды не удалось. Хроматограмма экстракта азиатского женьшеня представлена на рис. 1, а.

При проведении разделения в режиме градиентного элюирования по приведенной выше программе на сорбенте с ПФФ-заместителями в силу их более полярной природы по сравнению с октадецильными заместителями гинсенозиды характеризуются меньшими значениями времен удерживания. Более того, наблюдается более полное разделение групп гинсенозидов с ППТ и ППД агликонами, а также критических пар гинсенозидов, отличающихся на один рамнозный заместитель, например, Rg1-Re и Rg2-Rh1.

Использование градиентного элюирования и колонки с ПФФ сорбентом позволило получить лучшее разделение для большинства определяемых соединений, а также сместить пики в сторону меньших времен удерживания (рис. 1, б), поэтому для дальнейшего разделения и определения гинсенозидов в экстрактах была выбрана колонка с ПФФ сорбентом.

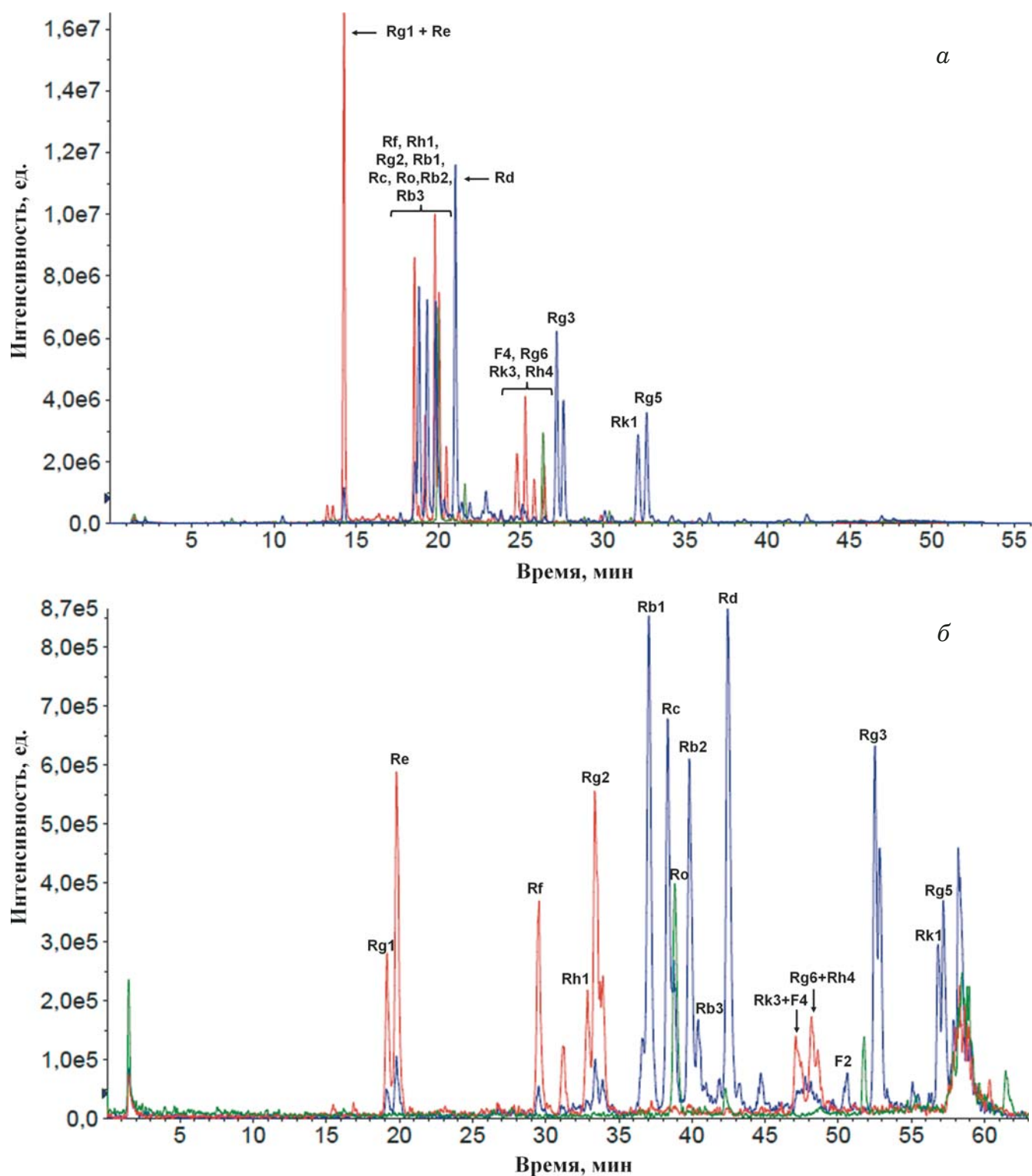


Рис. 1. Хроматографический профиль экстракта азиатского женьшеня на колонке C18 (а) и ПФФ колонке (б): красным цветом обозначены пики ППТ гинсенозидов, синим — ППД, зеленым — ОАК и ОТ гинсенозидов

Выбор температуры термостата колонки. Температуру термостата варьировали от 20 до 35 °С с шагом 5 °С. При температуре 35 °С наблюдается неполное разделение гинсенозидов Rg1 и Re, Rg2 и его предполагаемого изомера (рис. 2, а).

Понижение температуры до 20 °С позволяет разделить пики гинсенозидов Rg1 и Re, а также способствует повышению селективности для разделения пиков ППД гинсенозидов, однако гинсенозид Rg2 и его изомер элюировались практически одновременно, что видно из хроматограммы,

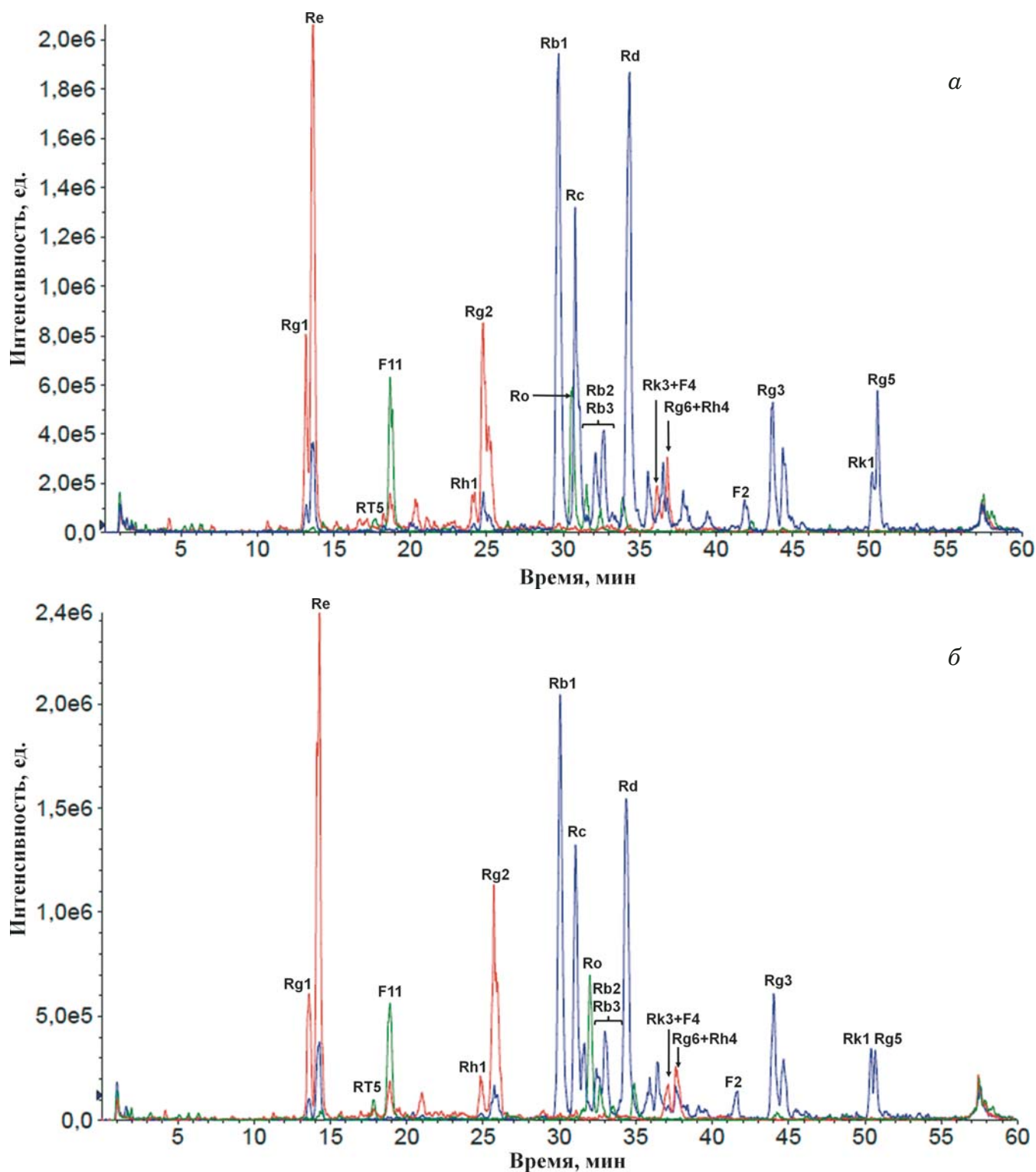


Рис. 2. Хроматографический профиль экстракта американского женьшеня на ПФФ колонке при температуре 35 °C (а) и 20 °C (б): красным цветом обозначены пики ППТ гинсенозидов, синим — ППД, зеленым — ОАК и ОТ гинсенозидов

изображенной на рис. 2, б, в которой данные вещества представлены одним хроматографическим пиком с временем удерживания 25,63 мин. При повышении температуры до 30 °C улучшения разделения пиков этих компонентов не происходило, поэтому для разделения была выбрана температура термостата колонки 25 °C, при кото-

рой было достигнуто удовлетворительное разделение гинсенозидов Rg1 и Re.

Выбор программы градиентного элюирования. При выбранной неподвижной фазе и температуре термостата колонки варьировали состав подвижной фазы. При высокой начальной концентрации элюента Б — 20 % времени удержива-

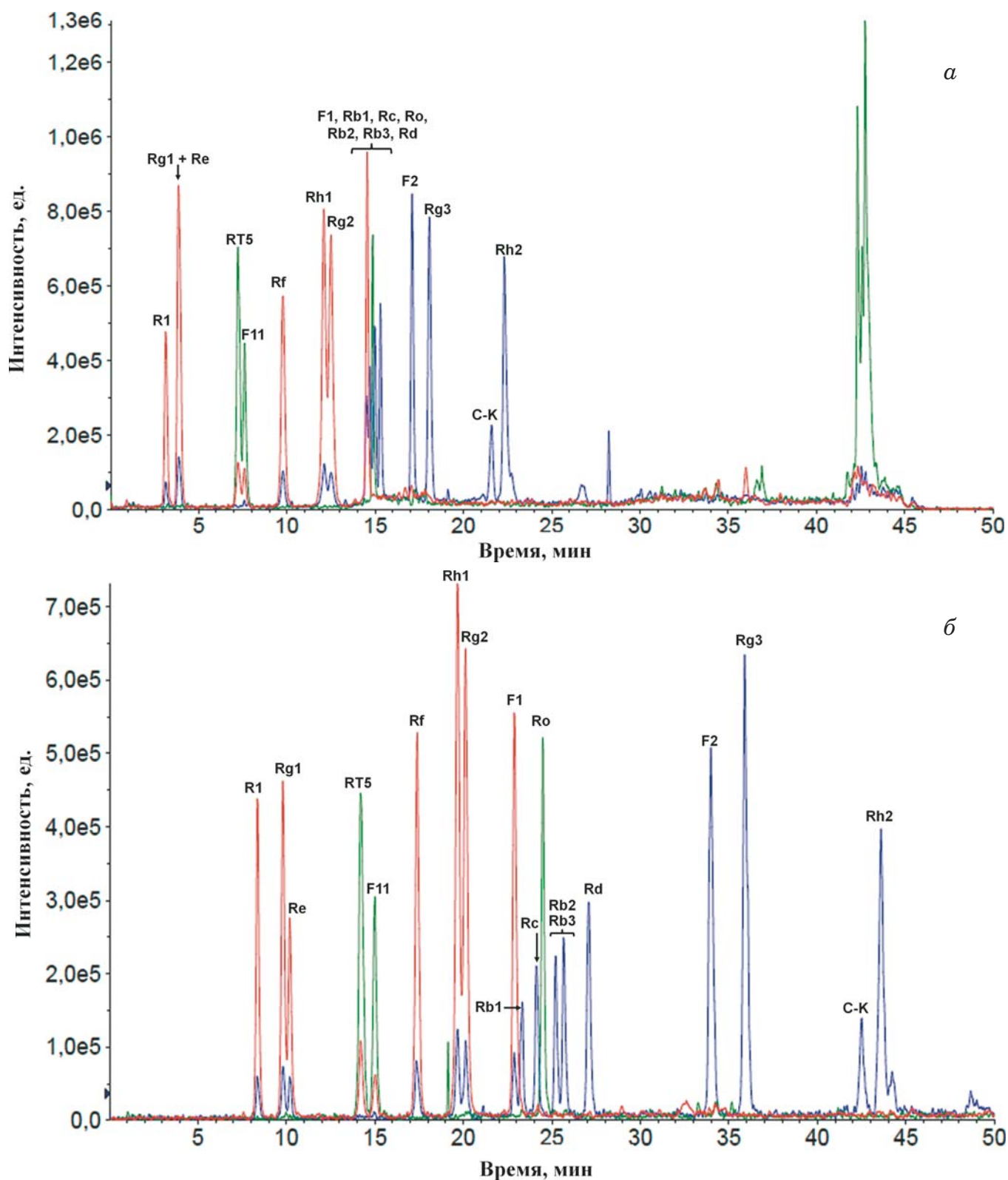


Рис. 3. Хроматограмма смеси гинсенозидов с концентрацией 1 мкг/мл при начальной концентрации элюента Б 20 % (а) и 15 % (б): красным цветом обозначены пики ППТ гинсенозидов, синим — ППД, зеленым — ОАК и ОТ гинсенозидов

ния гинсенозидов R1, Re и Rg1 оказывались близки к мертвому времени хроматографической системы, а также не происходило разделения пиков гинсенозидов Re и Rg1 (рис. 3, а).

При уменьшении исходной концентрации ацетонитрила до 15 % становится возможным разделение гинсенозидов Re и Rg1, также пики смещались в сторону больших времен удержива-

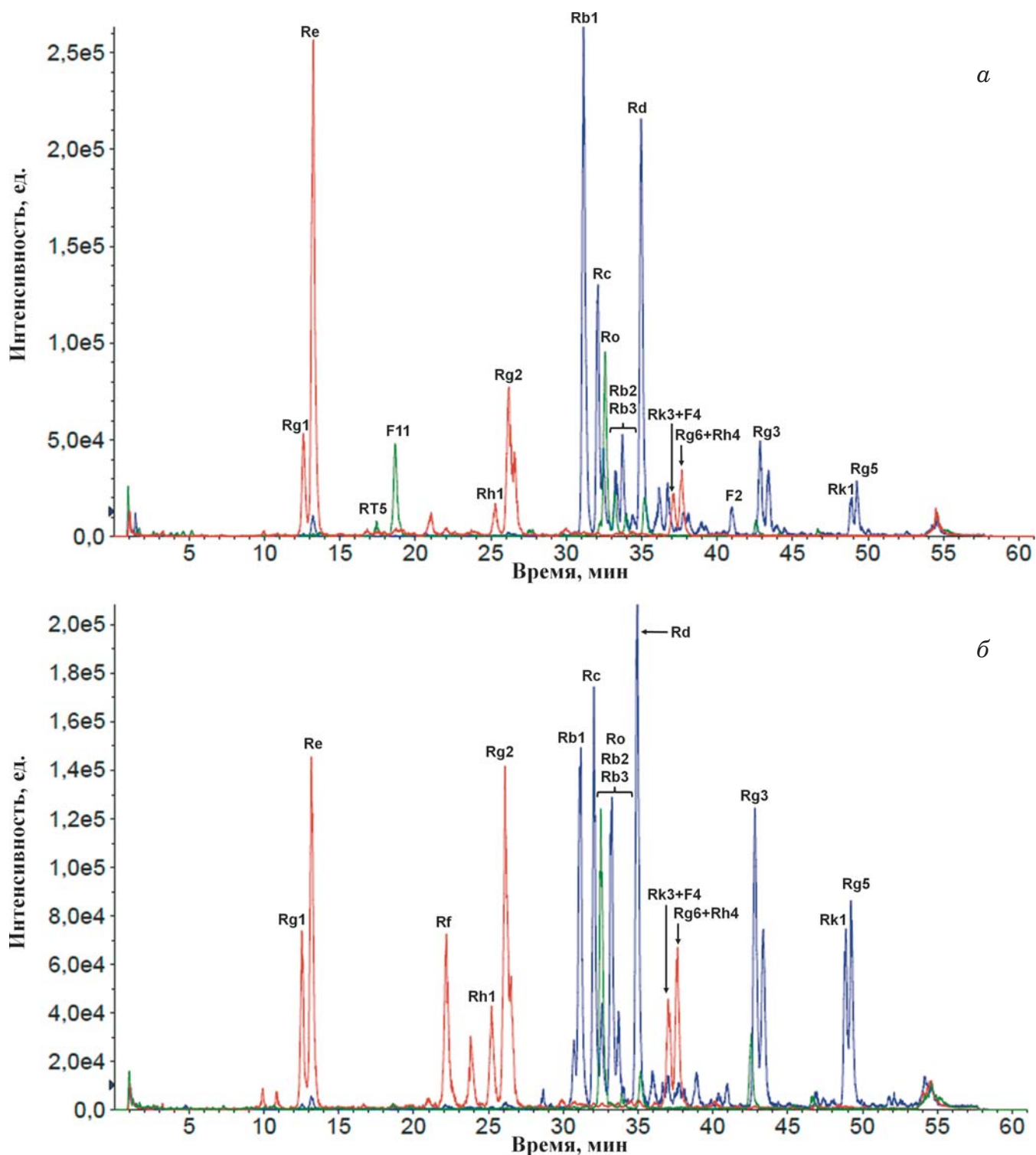


Рис. 4. Хроматограммы экстрактов корней американского (а) и азиатского (б) женьшеня: красным цветом обозначены пики ППТ гинсенозидов, синим — ППД, зеленым — ОАК и ОТ гинсенозидов

ния. Более пологий градиент позволяет добиться удовлетворительного разделения группы определяемых соединений: F1, Rb1, Rc, Ro, Rb2, Rb3 и Rd (рис. 3, б).

Стандартизация референтных образцов экстрактов женьшеня. В выбранных условиях разделения были получены хроматограммы ре-

ферентных образцов экстрактов из корней американского и азиатского женьшеня (рис. 4). Разделение пар хроматографических пиков, соответствующих гинсенозидам Rk3 и F4, Rh4 и Rg6 в выбранных условиях не было достаточным для их одновременного определения по сигналам фрагментных ионов с одинаковым значением

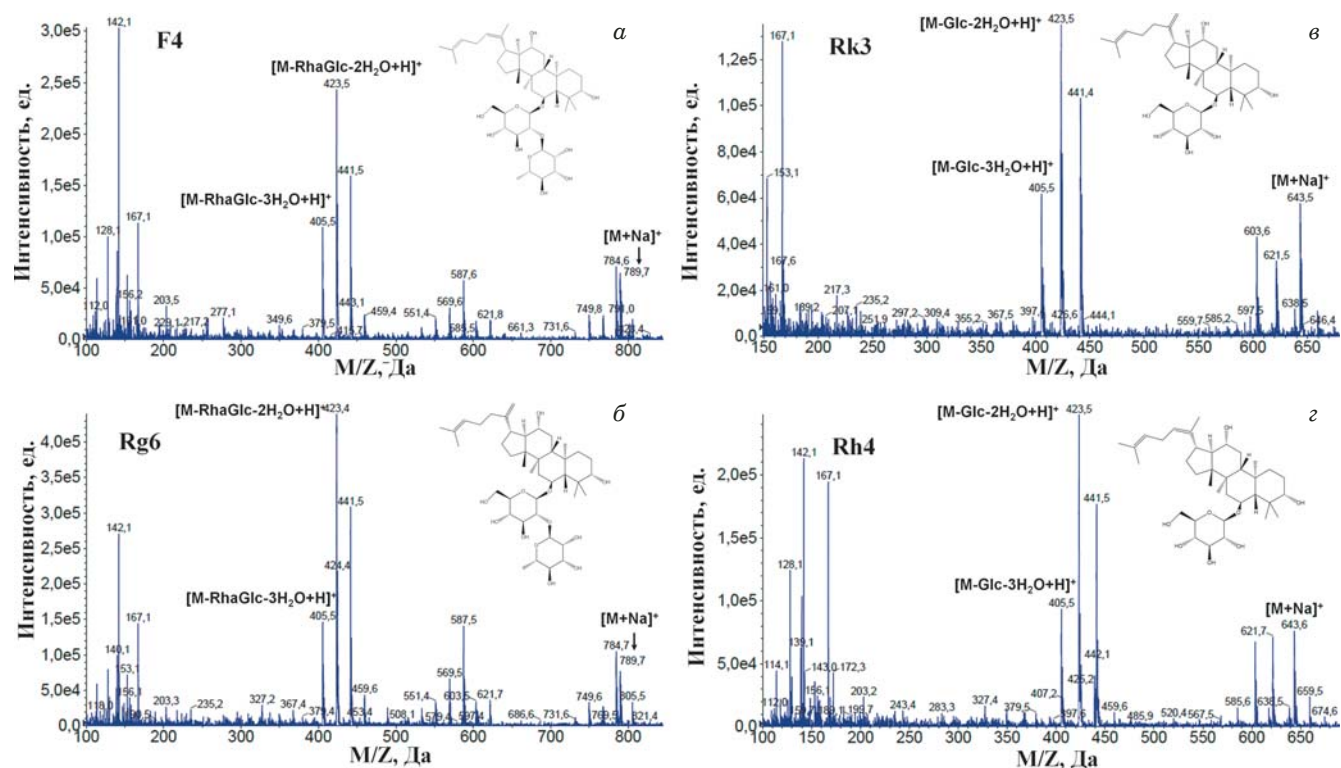


Рис. 5. Структуры и масс-спектры гинсенозидов F4 (а), Rg6 (б), Rk3 (в) и Rh4 (г), полученные при ИЭР в режиме регистрации положительно заряженных ионов

Таблица 2. Содержание гинсенозидов (мг/г) в экстрактах американского и азиатского женьшеня

Гинсенозид	Содержание в экстракте американского женьшеня		Содержание в экстракте азиатского женьшеня	
	Рассчитанное	Стандартизированное	Рассчитанное	Стандартизированное
R1	<0,06	—	0,16 ± 0,01	—
Rg1	1,7 ± 0,1	1,72	2,2 ± 0,2	3,3
Re	14,9 ± 0,4	16,85	7,3 ± 0,2	12,1
F11	0,160 ± 0,003	—	<0,12	—
Rf	<0,06	—	2,0 ± 0,2	—
RT5	2,6 ± 0,1	—	<0,12	—
Rh1	0,25 ± 0,03	—	1,8 ± 0,1	—
Rg2	0,7 ± 0,1	—	1,8 ± 0,2	—
Rb1	54 ± 4	49,21	30 ± 3	29,3
Rc	13 ± 1	13,77	17 ± 1	25,1
Rb2	3,8 ± 0,4	22,4	13 ± 2	21,7
Rb3	2,9 ± 0,4	—	2,0 ± 0,3	—
Rd	15,4 ± 1,3	12,17	12 ± 1	15,2
Ro	2,6 ± 0,1	—	4,2 ± 0,1	—
F2	0,45 ± 0,07	—	0,21 ± 0,03	—
Rg3	1,9 ± 0,2	—	4,1 ± 0,5	—
C-K	0,12 ± 0,02	—	0,21 ± 0,03	—
F4	0,96 ± 0,04	—	1,5 ± 0,1	—
Rk3	0,36 ± 0,04	—	1,5 ± 0,2	—
Rg6	1,6 ± 0,1	—	3,7 ± 0,2	—
Rh4	1,01 ± 0,02	—	6,0 ± 0,1	—
Rg5	1,9 ± 0,3	—	4,1 ± 0,7	—
Rk1	3,7 ± 0,4	—	7,0 ± 0,8	—

m/z , поскольку в состав данных соединений входит сапогенин ППТ-типа. Таким образом, было решено проводить количественный расчет по сигналам, соответствующим их натриевым аддуктам $[M + Na]^+$ — 789,3 m/z для F4 и Rg6 и 643,3 m/z для Rk3 и Rh4 соответственно (рис. 5). По результатам количественного анализа установлены содержания основных и минорных компонентов в экстрактах. Заявленные содержания нескольких основных компонентов, определенные производителем методом ВЭЖХ-УФ, совпадали с полученными значениями (табл. 2).

Завышенное содержание гинсенозидов Rb2 и Rb3, определенное методом ВЭЖХ-УФ, может быть связано с недостаточным разделением пиков этих компонентов между собой и с гинсенозидом Ro на сорбенте с привитыми группами C18. Содержание гинсенозида Ro в экстрактах производителем не нормируется.

Таким образом, разработан и апробирован на стандартных образцах референтных экстрактов американского и азиатского женьшеня способ определения основных и минорных гликозидов методом ВЭЖХ-МС. Показано, что предложенный подход может быть успешно использован для селективного определения и идентификации указанных веществ в присутствии других компонентов растительных экстрактов. Разработанный способ позволил уточнить и расширить заявленный состав гликозидов в исследованных образцах экстрактов благодаря превосходящей селективности по сравнению с применяемыми ВЭЖХ-УФ подходами с разделением на колонках, заполненных сорбентом C18. Обнаружение гинсенозидов женьшеня проводили на уровне 10 нг/мл и выше. Предложенный способ характеризовался удовлетворительной воспроизводимостью, диапазон определяемых содержаний соответствовал линейному динамическому диапазону градуировочной зависимости.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Dharmananda S.** The nature of *ginseng*: traditional use, modern research and the question of dosage / HerbalGram. 2002. Vol. 54. P. 34 – 51.
2. ESCOP Monographs. European Scientific Cooperative on Phytotherapy. 2nd ed. — D.: Exeter, 2003. — 211 p.
3. **Kiefer D., Pantuso T.** *Panax ginseng* / Am. Family Phys. 2003. Vol. 68. N 8. P. 1539 – 1542.
4. **Yang W. Z., Ye M., Qiao X., et al.** A strategy for efficient discovery of new natural compounds by integrating orthogonal column chromatography and liquid chromatography/mass spectrometry analysis: Its application in *Panax ginseng*, *Panax quinquefolium* and *Panax notoginseng* to characterize 437 potential new ginsenosides / Anal. Chim. Acta. 2012. Vol. 739. P. 56 – 66.
5. **Mathon C., Duret M., Kohler M., et al.** Multi-targeted screening of botanicals in food supplements by liquid chromatography with tandem mass spectrometry / Food Chem. 2013. Vol. 138. N 1. P. 709 – 717.
6. **Stavrianidi A. N., Rodin I. A., Braun A. V., et al.** Simultaneous determination of ginsenosides by high-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry detection / J. Anal. Chem. 2014. Vol. 69. N 13. P. 1252 – 1258.
7. **Li W. K., Gu C. G., Zhang H. J., et al.** Use of high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry to distinguish *Panax ginseng* C. A. Meyer (Asian ginseng) and *Panax quinquefolius* L. (North American ginseng) / Anal. Chem. 2000. Vol. 72. N 21. P. 5417 – 5422.
8. **Wan J. B., Li S. P., Chen J. M., Wang Y. T.** Chemical characteristics of three medicinal plants of the *Panax* genus determined by HPLC-ELSD / J. Sep. Sci. 2007. Vol. 30. N 6. P. 825 – 832.
9. **Chan T. W., But P. P., Cheng S. W., et al.** Differentiation and authentication of *Panax ginseng*, *Panax quinquefolius* and *ginseng* products by the use of HPLC/MS / Anal. Chem. 2000. Vol. 72. N 6. P. 1281 – 1287.
10. The United States Pharmacopeia 30th edn. — Rockville, MD: United States Pharmacopeial Convention, Inc., 2007.
11. **Lau A. J., Seo B. H., Woo S. O., Koh H. L.** High-performance liquid chromatographic method with quantitative comparisons of whole chromatograms of raw and steamed *Panax notoginseng* / J. Chromatogr. A. 2004. Vol. 1057. N 1 – 2. P. 141 – 149.
12. **Li L., Zhang J. L., Sheng Y. X., et al.** Simultaneous quantification of six major active saponins of *Panax notoginseng* by high-performance liquid chromatography-UV method / J. Pharm. Biomed. Anal. 2005. Vol. 38. N 1. P. 45 – 51.
13. **Kim S. N., Ha Y. W., Shin H., et al.** Simultaneous quantification of 14 ginsenosides in *Panax ginseng* C. A. Meyer (Korean red ginseng) by HPLC-ELSD and its application to quality control / J. Pharm. Biomed. Anal. 2007. Vol. 45. N 1. P. 164 – 170.
14. **Sun B. S., Gu L. J., Fang Z. M., et al.** Simultaneous quantification of 19 ginsenosides in black ginseng developed from *Panax ginseng* by HPLC – ELSD / J. Pharm. Biomed. Anal. 2009. Vol. 50. N 1. P. 15 – 22.
15. **Cui M., Song F., Zhou Y., et al.** Rapid identification of saponins in plant extracts by electrospray ionization multi-stage tandem mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry / Rapid. Commun. Mass Spectrom. 2000. Vol. 14. N 14. P. 1280 – 1286.

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-28-34

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛУТАТИОНА НА ЗОЛОТОУГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОДЕ

© Анна Сергеевна Гашевская¹, Елена Владимировна Дорожко¹,
Елена Ивановна Короткова¹, Эльвира Александровна Пашковская²,
Олеся Александровна Воронова¹, Евгений Владимирович
Плотников¹, Ксения Владимировна Дёрнина¹,
Ольга Ивановна Липских¹

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия; e-mail: asg30@tpu.ru

² Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия.

*Статья поступила 25 апреля 2018 г. Поступила после доработки 27 июля 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Глутатион (GSH), один из наиболее важных антиоксидантов тиоловой природы, участвующий в разных биохимических процессах в организме человека, в лабораторной практике необходимо определять как в биологических жидкостях (слюна, моча, сыворотка крови), так и фармацевтических препаратах. Для этого широко используют различные инструментальные методы анализа, такие как спектрофотометрия, флуориметрия, высокоэффективная жидкостная хроматография, ЯМР, капиллярный электрофорез и электрохимические методы. Последние характеризуются простотой реализации, невысокой стоимостью и возможностью миниатюризации приборной базы. Исследовано электрохимическое поведение восстановленного (GSH) и окисленного (GSSG) глутатиона на золотоуглеродсодержащем электроде (AuУСЭ) методом катодной вольтамперометрии при разных способах удаления кислорода из электрохимической ячейки: деаэрация азотом и введение раствора сульфита натрия (4 моль/дм³). Установлено, что следы H₂O₂, которые остаются в приэлектродном слое на AuУСЭ даже после удаления кислорода, влияют на электрохимические свойства GSH при катодной развертке потенциала от 0 до –1,8 В: GSH окисляется H₂O₂ до GSSG, наиболее информативным продуктом этой реакции является O₂. Предложено косвенное определение GSH по току восстановления кислорода в среде Na₂SO₃ в диапазоне концентраций от 0,5 · 10^{–8} до 4,2 · 10^{–8} моль/дм³ с пределом обнаружения 2,5 · 10^{–9} моль/дм³. Предложенный вольтамперометрический способ апробирован при определении GSH в некоторых фармацевтических препаратах.

Ключевые слова: глутатион; вольтамперометрия; золотоуглеродсодержащий электрод; сульфит натрия; тиоловые соединения.

VOLTAMMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF GLUTATHIONE ON A GOLD-CARBON-CONTAINING ELECTRODE

© Anna S. Gashevskaya¹, Elena V. Dorozhko¹, Elena I. Korotkova¹,
Elvira A. Pashkovskaya², Olesya A. Voronova¹, Evgenii V. Plotnikov¹,
Ksenia V. Derina¹, Olga I. Lipskikh¹

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia; e-mail: asg30@tpu.ru.

² National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia.

Received April 25, 2018. Revised July 27, 2018. Accepted November 25, 2018.

Glutathione (GSH) is one of the most important thiol-containing antioxidants involved into various biochemical processes in the human body. Glutathione determination in biological fluids (saliva, urine, serum) and pharmaceutical preparations is rather important for clinical practice. Various analytical methods — spectrophotometry, fluorimetry, high-performance liquid chromatography, NMR spectroscopy, capillary electrophoresis and electrochemical methods — are widely used for this purpose. Electrochemical methods are characterized by easy implementation, low cost and possibility of miniaturization. The electrochemical behavior of reduced (GSH) and oxidized (GSSG) glutathione on a gold-carbon-containing electrode (AuCE) was studied using cathodic voltammetry with different methods of removing oxygen from an electrochemical cell: nitrogen sparging and addition of sodium sulfite (4 mol/dm³). It has been shown that traces of H₂O₂ that remain in the near-electrode layer on the AuCE even after oxygen removal influence the electrochemical properties of GSH at a cathode sweep of the potential from 0 to –1.8 V: GSH is oxidized by H₂O₂ to GSSG, the most important product of this reaction is O₂. An indirect determination

of GSH by the current of oxygen reduction in the Na_2SO_3 medium in the concentration range from 0.5×10^{-8} to 4.2×10^{-8} mol/dm³ with a detection limit of 2.5×10^{-9} mol/dm³ is proposed. The developed voltammetric method is approved for the determination of GSH in certain pharmaceutical preparations.

Keywords: glutathione; voltammetry; gold-carbon-containing electrode; sodium sulfite; thiol compounds.

Глутатион является наиболее распространенным и важным антиоксидантом тиоловой природы, участвующим в разных биохимических процессах в организме человека [1], клеточном гомеостазе [2], а также в защите клеток от действия перекисей и свободных радикалов [3, 4]. По этой причине он обычно используется в качестве стандартной модели при оценке окислительно-восстановительных процессов в организме человека [5, 6].

Известно, что уменьшение концентрации GSH может быть связано со старением и развитием ряда заболеваний, таких как мышечная дистрофия, болезнь Альцгеймера, синдром Вернера и др. [7 – 9].

В лабораторной практике важно определять GSH как в биологических жидкостях (слюна, моча и сыворотка крови человека), так и в фармацевтических препаратах. Методы, с помощью которых можно точно и селективно оценить содержание GSH, имеют решающее значение для понимания биохимических процессов с его участием. Для определения GSH наиболее широко используют инструментальные методы анализа, такие как спектрофотометрия [10], флуориметрия [11], капиллярный электрофорез [12], высокоэффективная жидкостная хроматография [13 – 15], ядерный магнитный резонанс [16].

Несмотря на то что в перечисленных методах определения GSH используются высокотехнологичные приборы и участие квалифицированного персонала, электрохимические методы нашли широкое применение для определения GSH в разных объектах благодаря простоте реализации, невысокой стоимости и возможности миниатюризации приборной базы. За последнее время электрохимические способы определения GSH на разных электродах методом вольтамперометрии были изучены группой проф. Р. Комптона [17, 18]. Мы провели литературный обзор публикаций по вольтамперометрическому определению GSH в разных объектах исследования от биологических жидкостей до фармацевтических препаратов за последние пять лет (табл. 1).

Из проведенного литературного обзора следует, что существуют прямые способы вольтамперометрического определения GSH с использованием электродов, в состав которых включены наночастицы металлов (Cu, Ag – ZnO, ZnO, Ru, Co, $\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ и др.) или красители, которые выполняют роль катализаторов электродного окисления GSH. Кроме того, в качестве электродных

модификаторов предложены углеродные нанотрубки, роль которых заключается в увеличении электроактивной площади поверхности электродов и участии микропримесей металлов и/или их оксидов в каталитическом окислении GSH. Зачастую способы модификации сложны и многостадийны, что не позволяет получить воспроизводимые аналитические сигналы GSH и влияет на результаты его определения в разных объектах при рутинном анализе.

Немало работ посвящено косвенным способам определения GSH методом вольтамперометрии, основанным на уменьшении сигналов медиаторов электронного переноса, например, катехола, *o*-хинона, поли(тионина), в реакции Фентона [17, 22, 28].

Из преимуществ косвенных способов определения GSH можно отметить простоту методов, доступность используемых реактивов при широком линейном динамическом диапазоне градуировочной зависимости для определения GSH в разных объектах анализа, а к недостаткам можно отнести мешающее влияние посторонних компонентов на токи медиаторов электронного переноса, что не позволяет применять данные способы для определения GSH в монокомпонентных объектах исследования.

В работе изучено электрохимическое поведение GSH и GSSG на AuYCE методом катодной вольтамперометрии при разных способах удаления кислорода из электрохимической ячейки: деаэрация азотом и введение раствора Na_2SO_3 . Цель исследования — разработка простой и экспрессной методики косвенного вольтамперометрического определения GSH по току восстановления O_2 в среде Na_2SO_3 на AuYCE и ее апробация с использованием некоторых фармацевтических препаратов.

Аппаратура и реактивы. Для исследования электрохимических свойств тиоловых соединений использовали следующие реактивы: серную кислоту (ГОСТ 4204–77, хч), сульфит натрия (ГОСТ 5644–75, хч), спирт этиловый очищенный 96 %-ный (ГОСТ Р 51723–2001, хч), *L*-глутатион 98 % (окисленный, восстановленный) (Sigma-Aldrich), *L*-цистеин 97 % (Sigma-Aldrich), цистин (Sigma-Aldrich), *DL*-метионин 99 % (Sigma-Aldrich), ($\pm$)- α -липоевую кислоту 99 % (Sigma-Aldrich), боратный буферный раствор pH 9,18 (стандарт-титр для приготовления образцовых буферных растворов для pH-метрии), хлорид калия (ГОСТ 4568–95, хч).

Эксперименты проводили с использованием вольтамперометрического анализатора TA-Lab и композитных электродов с обновляемой поверхностью (производства НПП «Томьаналит», г. Томск). Аналитические сигналы, регистрируемые на катодной вольтамперограмме в виде волны тока, преобразовывали в режиме первой производной $dI/dE - E$, в результате чего аналитические сигналы наблюдались в форме пиков.

Электрод в виде золотых микроэлектродных ансамблей на углеродсодержащей композитной

подложке (полиэтиленовая основа с распределенными в ней частицами технического углерода) готовили путем электролиза раствора золотохлороводородной кислоты ($0,005 \text{ моль/дм}^3$) в режиме электрохимического транзистора при скорости изменения потенциала 5 мВ/с в диапазоне от $-0,55$ до $+0,05 \text{ В}$ [30, 31]. Регенерацию AuУСЭ проводили путем срезания слоя композита ($1 - 2 \text{ мм}$) специальным резакком с последующим электрохимическим нанесением золота. На поверхности углеродсодержащей композитной подложки осаж-

Таблица 1. Вольтамперометрические способы определения GSH

Материал электрода/модификатор	Метод определения	Линейный динамический диапазон, моль/дм ³	Предел обнаружения, моль/дм ³	Объект исследования	Ссылка на литературный источник
Прямые способы определения глутатиона					
Графеновый электрод, модифицированный медью и кобальтом	Квадратно-волновая вольтамперометрия и ЦВА	$3,3 \cdot 10^{-7} - 5,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	Образцы крови	[19]
Углеродный пастовый электрод, модифицированный углеродными нанотрубками в присутствии рутина	Квадратно-волновая вольтамперометрия и ЦВА	$5 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-8}$	Образцы крови, мочи, фармацевтические препараты	[20]
Углеродный пастовый электрод с углеродными нанотрубками и производными азотферроцена	ЦВА	$3 \cdot 10^{-7} - 3,35 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-8}$	Образцы крови	[21]
Углеродный пастовый электрод, модифицированный наноккомпозитом ZnO/CNT/катехол	Квадратно-волновая вольтамперометрия	$2 \cdot 10^{-9} - 7,2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-10}$	Фармацевтические препараты, образцы мочи и крови	[22]
Углеродный пастовый электрод, модифицированный нанопластинами Ag/ZnO в присутствии триптофана	ЦВА	$5 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-8}$	Фармацевтические препараты, образцы мочи	[23]
Углеродный пастовый электрод, модифицированный наноккомпозитом FePt/CNT/ <i>n</i> -(4-гидроксифенил)-3,5-динитробензамид	ЦВА	$4 \cdot 10^{-9} - 5,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-9}$	Образцы крови, мочи, фармацевтические препараты	[24]
Углеродный пастовый электрод, модифицированный углеродными нанотрубками и бензоилферроценом	ЦВА	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-8}$	Гемолизированные эритроциты, образцы мочи, фармацевтические препараты	[25]
Углеродный пастовый электрод, модифицированный углеродными нанотрубками с трихлоротерпиридинрутием (III)	ЦВА	$6 \cdot 10^{-7} - 5,8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7}$	Образцы крови и мочи	[26]
Углеродный пастовый электрод, модифицированный углеродными нанотрубками, включающий пирогаллоловый красный	Квадратно-волновая вольтамперометрия, ЦВА	$3 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	Образцы мочи	[27]
Косвенные способы определения глутатиона					
Углеродный пастовый электрод с поли(тионином) в качестве медиатора электронного переноса	Измерение токов медиатора методом ЦВА	$1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	Образцы мочи, фармацевтические препараты	[28]
Углеродный пастовый электрод/ацетиленовая сажа	Измерение токов окисления медиатора — рутина методом ЦВА	$5 \cdot 10^{-7} - 2,5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-8}$	Фармацевтические образцы	[29]
Печатный графитовый электрод, модифицированный углеродными нанотрубками	Измерение токов окисления и восстановления медиатора — катехола методом квадратно-волновой вольтамперометрии	$1 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Образцы слюны	[17]

дались микрочастицы золота. Свойства и характеристики AuУСЭ описаны в литературных источниках [30, 32]. Данный способ приготовления электродов прост, воспроизводим, не требует применения дорогих технологий или специализированного оборудования.

Удаление кислорода проводили двумя способами: деаэрация азотом в течение 30 мин и внесение в ячейку ($V = 10 \text{ дм}^3$) раствора Na_2SO_3 (4 моль/дм³).

Фоновым электролитом служил боратный буферный раствор с $\text{pH} = 9,18$. В качестве вспомогательного и электрода сравнения использовали платиновый и хлоридсеребряный электроды соответственно. Контрольные эксперименты по нахождению оптимальной концентрации Na_2SO_3 (4 моль/дм³) для предотвращения роста тока кислорода в катодной области потенциалов включали введение в электрохимическую ячейку дистиллированной воды в объемах, соответствующих объемам растворов исследуемых тиоловых соединений.

При исследовании электрохимического поведения GSH и GSSG на AuУСЭ в диапазоне потенциалов от 0 до +1,8 В методом циклической вольтамперометрии было выявлено, что использование тока окисления GSH для его вольтамперометрического определения невозможно, что связано с наложением потенциалов пиков окисления GSH и образования оксида золота при потенциале +1,2 В. В данной области потенциалов GSSG оказался электрохимическим неактивным.

Поэтому все дальнейшие исследования с применением AuУСЭ проводили в катодной области потенциалов от 0 до -1,8 В.

Исследование вольтамперометрических свойств GSSG/GSH при удалении кислорода деаэрацией азотом. На рис. 1 представлены катодные вольтамперограммы GSSG в боратном буферном растворе ($\text{pH} 9,18$) при предварительном удалении кислорода из электрохимической ячейки деаэрацией азотом.

Зависимость тока восстановления GSSG от его концентрации линейна в диапазоне $0,4 \cdot 10^{-8} - 4,0 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³:

$$y = 0,2071x + 1,1564 \quad (R^2 = 0,9986).$$

Необходимо отметить, что микрочастицы золота на AuУСЭ проявляют каталитическую активность в отношении восстановления кислорода, который восстанавливается до воды (см. рис. 1, кривая 1) в две стадии:

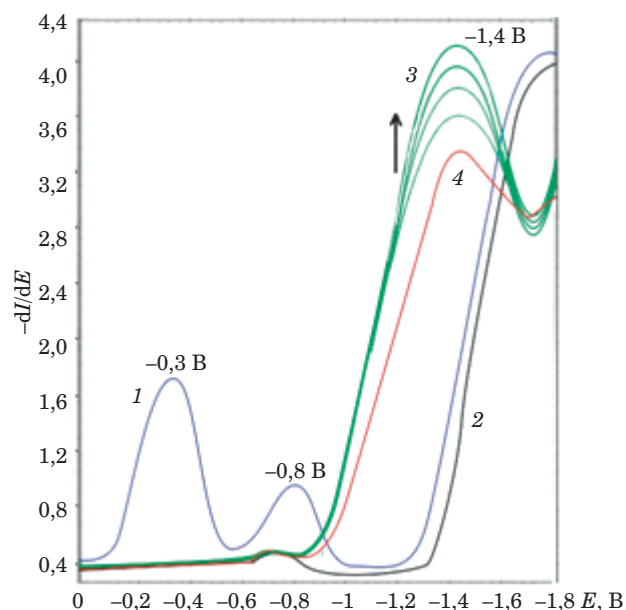
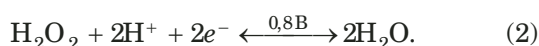
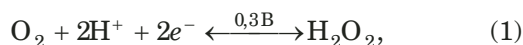
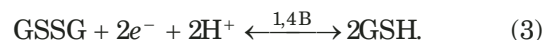


Рис. 1. Катодные вольтамперограммы GSSG на AuУСЭ: 1 — фоновый электролит (боратный буферный раствор $\text{pH} 9,18$); 2 — фоновый электролит после деаэрации азотом в течение 30 мин; 3 — в присутствии GSSG в разных концентрациях (от $0,4 \cdot 10^{-8}$ до $4,0 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³); 4 — в присутствии GSH (эксперимент осуществляли отдельно при схожих условиях, что и для GSSG)

После деаэрации ячейки азотом с последующим введением раствора GSSG восстановление происходит при потенциале -1,4 В (см. рис. 1, кривые 3):



Ток восстановления GSSG увеличивался пропорционально его концентрации в ячейке (см. рис. 1, кривые 3).

Выявлено, что при введении в ячейку GSH появляется катодный пик (см. рис. 1, кривые 3), потенциал которого совпадает с потенциалом восстановления GSSG (-1,4 В), но значение тока не увеличивается при увеличении концентрации GSH.

На основании экспериментальных исследований и анализа литературных данных мы предположили, что существенную роль в образовании GSSG играет H_2O_2 , окисляющая GSH до дисульфида:



Кинетику окисления GSH перекисью водорода спектрофотометрическим методом изучали авторы работы [33] при разных исходных концентрационных соотношениях $[\text{GSH}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ (от 0,2 до 2,0): во всех исследованиях GSSG (90 %) является основным продуктом, образованным в результате окисления GSH перекисью водорода.

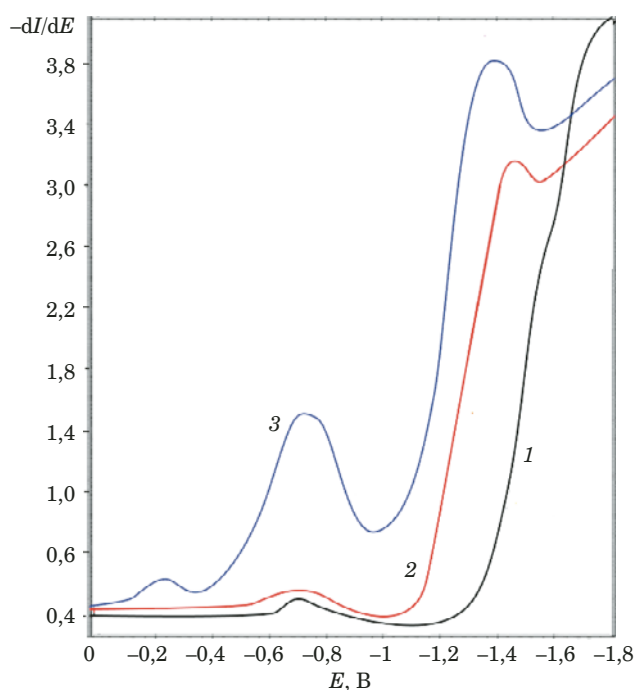


Рис. 2. Катодные вольтамперограммы GSH в отсутствие и в присутствии H_2O_2 : 1 — фоновый электролит (боратный буферный раствор pH 9,18) после деаэрации азотом в течение 30 мин; 2 — в присутствии GSH; 3 — в присутствии GSH ($4,2 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³) и H_2O_2 ($1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³)

Промежуточный продукт — сульфеновая кислота (GSOH), которая окисляется до GSSG и O_2 :



При этом ток восстановления O_2 не наблюдается в катодной области из-за постоянной деаэрации электрохимической ячейки азотом, что приводит к вытеснению O_2 с поверхности электрода (см. рис. 1), тогда как волна восстановления GSSG наблюдается при потенциале $-1,4$ В.

Важность образования устойчивого продукта — GSOH при окислении GSH перекисью водорода оценена в работе [34]. При этом авторы утверждают, что окислительно-восстановительный баланс с участием антиоксиданта GSH фактически обеспечивается соотношением GSH/GSOH, а не GSH/GSSG, как сообщалось ранее [35].

Кроме того, на основании экспериментальных данных, представленных на рис. 2, можно отметить, что при введении избытка H_2O_2 по отношению к GSH происходит увеличение катодной волны GSSG при потенциале $-1,4$ В, что подтверждает увеличение выхода продукта реакции (6).

Причины образования H_2O_2 на поверхности индикаторного электрода могут быть разные. Во-первых, следы кислорода остаются на поверх-

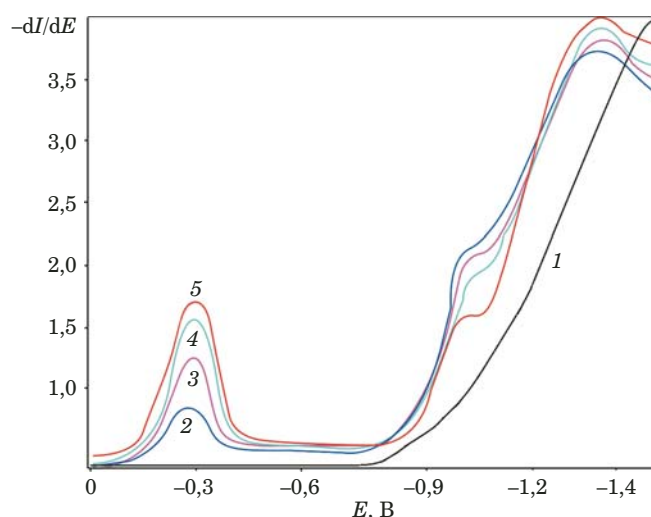


Рис. 3. Катодные вольтамперограммы GSH в среде Na_2SO_3 (4 моль/дм³): 1 — фоновый электролит (боратный буферный раствор pH 9,18); 2–5 — в присутствии GSH (от $0,5 \cdot 10^{-8}$ до $4,2 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³)

ности AuУСЭ даже после деаэрации фонового электролита азотом в течение 30 мин, что непременно приведет к электрохимическому восстановлению кислорода до H_2O_2 (см. рис. 1, кривая 2). Во-вторых, введение GSH в ячейку впоследствии приведет к его адсорбции на микрочастицах золота индикаторного электрода с образованием самоорганизующихся монослоев. Известно, что на поверхности золотого электрода с адсорбированными тиоловыми соединениями восстановление O_2 идет с образованием H_2O_2 при участии двух электронов, в отличие от немодифицированного золотого электрода [36, 37].

Таким образом, GSSG восстанавливается при потенциале $-1,4$ В в боратном буферном растворе (pH 9,18) на AuУСЭ. Ток восстановления GSSG увеличивается пропорционально его концентрации в диапазоне от $0,4 \cdot 10^{-8}$ до $4,0 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³.

Исследование вольтамперометрических свойств GSH при удалении кислорода раствором Na_2SO_3 (4 моль/дм³). При исследовании электрохимического поведения GSH и GSSG в среде Na_2SO_3 (4 моль/дм³), который использовали для удаления кислорода в ячейке в боратном буферном растворе (pH 9,18), наблюдали иной характер катодных вольтамперограмм GSH (рис. 3). При введении GSH в ячейку появлялись три катодные волны при потенциалах $-0,3$, $-1,0$ и $-1,4$ В. Сигнал восстановления кислорода при $-0,3$ В увеличивался в диапазоне концентраций GSH от $0,5 \cdot 10^{-8}$ до $4,2 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³ ($y = 0,5959x + 0,4659$, $R^2 = 0,9984$).

Предположительно, данные явления обусловлены предшествующей реакцией связывания

GSH как антиоксиданта с H_2O_2 с последующим образованием дисульфидной формы GSSG и O_2 согласно уравнениям (5), (6). Кислород восстанавливается на АУСЭ при потенциале $-0,3 \text{ В}$, GSSG — при потенциале $-1,4 \text{ В}$.

Согласно литературным данным Na_2SO_3 связывается с O_2 с образованием сульфата в серии радикальных процессов [38], что устраняет мешающее влияние растворенного кислорода в катодной области потенциалов при исследовании электрохимических свойств GSH. Суммарная реакция представлена уравнением:



Лишь в некоторых литературных источниках отмечено, что переходные металлы, в том числе золото, способны катализировать радикальные процессы с участием кислорода, в которых основными продуктами являются сульфат-ион и H_2O_2 [38 – 41]:



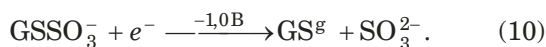
H_2O_2 связывается с GSH.

Несмотря на ожидаемый эффект удаления O_2 из приэлектродного слоя АУСЭ с помощью Na_2SO_3 , был получен сигнал восстановления O_2 , который возрастал пропорционально концентрации GSH в ячейке. Данный эффект может быть использован для косвенного определения GSH.

Кроме того, Na_2SO_3 является сильным восстановителем, разрывает дисульфидные связи GSSG с образованием S-сульфоглутатиона по уравнению [42]:



Природу появления волны при потенциале $-1,0 \text{ В}$ можно объяснить восстановлением GSSO_3^- на АУСЭ:



В работе проведены контрольные эксперименты по изучению электрохимических свойств других тиоловых соединений (цистеин, цистин, метионин, липоевая кислота) в среде Na_2SO_3 : ни одно из них, кроме GSH, не проявило вольтамперометрических свойств, подобных описанным выше.

Таким образом, возможно косвенное определение GSH по току восстановления O_2 в диапазоне концентраций от $0,5 \cdot 10^{-8}$ до $4,2 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³ с пределом обнаружения $2,5 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³.

Определение GSH в фармацевтических образцах. Определяли GSH в фармацевтических

Таблица 2. Результаты определения GSH в лекарственных препаратах ($n = 3$)

Объект исследования	Найдено, мг/таблетка	Заявлено производителем, мг/таблетка	$\pm \Delta$, %
Таблетки «Glutathione»	498,8	500,0	$\pm 2,5$
Таблетки «Ацетил-Глутатион»	101,3	100,0	$\pm 1,3$

препаратах при следующих условиях: катодная область регистрации сигнала при потенциале $-0,3 \text{ В}$, $W = 100 \text{ мВ/с}$, боратный буферный раствор ($\text{pH} = 9,18$) в среде Na_2SO_3 (4 моль/дм³).

Объектами анализа являлись лекарственные препараты — таблетки «Glutathione» (NOW Foods, США) и «Ацетил-Глутатион» (NutriCology, США), содержащие GSH. Так как в состав таблеток входят витамины группы В6, проведены предварительные исследования по мешающему влиянию витаминов на определение GSH. Витамины группы В6 были взяты в 300-кратном избытке по отношению к GSH. Установлено, что данные компоненты не изменяли величину тока при потенциале $-0,3 \text{ В}$ более или менее чем на $\pm 3 \%$, что не оказывало существенного влияния на результаты определения GSH. Результаты определения GSH представлены в табл. 2.

Таким образом, в работе исследовано электрохимическое поведение GSH/GSSG на АУСЭ методом катодной вольтамперометрии.

Установлено, что следы H_2O_2 , которые остаются в приэлектродном слое на АУСЭ даже после удаления кислорода, влияют на электрохимические свойства GSH при катодной развертке потенциалов от 0 до $-1,8 \text{ В}$: GSH окисляется H_2O_2 до GSSG. Наиболее информативным продуктом реакции окисления GSH следами H_2O_2 является O_2 . Предложен косвенный способ определения GSH в фармацевтических образцах на АУСЭ методом катодной вольтамперометрии.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

- Galli F., Rossi R., Floridi A., Canestrari F. Protein thiols and glutathione influence the nitric oxide-dependent regulation of the red blood cell metabolism / Nitric Oxide Biol. Chem. 2002. Vol. 6. P. 186 – 199.
- Dickinson D. A., Forman H. J. Cellular glutathione and thiols metabolism / Biochem. Pharmacol. 2002. Vol. 64. P. 1019 – 1026.
- Hassan M. Q., Hadi R. A., Al-Rawi Z. S., et al. The glutathione defense system in the pathogenesis of rheumatoid arthritis / J. Appl. Toxicol. 2001. Vol. 21. N 1. P. 69 – 73.
- Watanabe K., Guengerich F. P. Limited Reactivity of Formyl Chloride with Glutathione and Relevance to Metabolism and Toxicity of Dichloromethane / Chem. Res. Toxicol. 2016. Vol. 19. P. 1091 – 1096.
- Samiec P., Botsch C. D., Flagg E. W., Kurtz J. C. Glutathione in human plasma: decline in association with aging, age related macular degeneration, and diabetes / Free Radical Biol. Med. 1998. Vol. 24. P. 699 – 704.

6. **Weber G. F.** Final common pathways in neurodegenerative diseases: regulatory role of the glutathione cycle / *Neurosci. Biobehav. Rev.* 1999. Vol. 23. P. 1079 – 1086.
7. **Gu F., Chauhan V., Chauhan A.** Glutathione redox imbalance in brain disorders / *Curr. Opin. Clin. Nutr.* 2015. Vol. 18. P. 89 – 95.
8. **Plotnikov E., Korotkova E., Voronova O., et al.** Comparative investigation of antioxidant activity of human serum blood by amperometric, voltammetric and chemiluminescent methods / *Arch. Med. Sci.* 2016. Vol. 12. N 5. P. 1071 – 1076.
9. **Korotkova E., Bashkim Misini, Dorozhko E., et al.** Study of OH[•] Radicals in Human Serum Blood of Healthy Individuals and Those with Pathological Schizophrenia / *Int. J. Mol. Sci.* 2011. Vol. 12. N 1. P. 401 – 409.
10. **Hormozi-Nezhad M. R., Seyedhosseini E., Robatjazi H.** Spectrophotometric determination of glutathione and cysteine based on aggregation of colloidal gold nanoparticles / *Scientia Iranica*. 2014. Vol. 19. N 3. P. 958 – 963.
11. **Hepel M., Stobiecka M.** Comparative kinetic model of fluorescence enhancement in selective binding of monochlorobimane to glutathione / *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2011. Vol. 225. N 1. P. 72 – 80.
12. **Markina M., Lebedeva E., Neudachina L., et al.** Determination of Antioxidants in Human Skin by Capillary Zone Electrophoresis and Potentiometry / *Anal. Lett.* 2016. Vol. 49. N 12. P. 1804 – 1815.
13. **Pastore A., Massoud R., Motti G., et al.** Fully automated assay for total homocysteine, cysteine, cysteinylglycine, glutathione, cysteamine, and 2-mercaptopyrionylglycine in plasma and urine / *Clinical Chem.* 1998. Vol. 44. N 4. P. 825 – 832.
14. **Tsikis D., Brunner G.** High-performance liquid chromatography of glutathione conjugates / *Anal. Bioanal. Chem.* 1992. Vol. 343. N 3. P. 330 – 334.
15. **Salazar J. F., Schorr H., Herrmann W., et al.** Measurement of thiols in human plasma using liquid chromatography with precolumn derivatization and fluorescence detection / *J. Chromatogr. Sci.* 1999. Vol. 37. N 12. P. 469 – 476.
16. **Rae C. D., Williams S. R.** Glutathione in the human brain: Review of its roles and measurement by magnetic resonance spectroscopy / *Anal. Biochem.* 2017. Vol. 529. P. 127 – 143.
17. **Lee P. T., Goncalves L. M., Compton R. G.** Electrochemical determination of free and total glutathione in human saliva samples / *Sens. Actu.* 2015. Vol. 221. P. 962 – 968.
18. **Harfield J. C., Batchelor-McAuley C., Compton R. G.** Electrochemical determination of glutathione: a review / *Analyst*. 2012. Vol. 137. P. 2285 – 2296.
19. **Hassanvand Z., Jalali F.** Electrochemical Determination of Glutathione Using Transition Metal Hexacyanoferrates (MHCFs) of Copper and Cobalt Electrode Posited on Graphene Oxide Nanosheets / *Anal. Bioanal. Chem. Res.* 2018. Vol. 5. N 1. P. 115 – 129.
20. **Hassan Karimi-Maleh, Mohsen Keyvanfard, Kadijeh Alizad, et al.** Electrochemical Determination of Glutathione Using Multiwall Carbon Nanotubes Paste Electrode as a Sensor and Isoprenaline as a Mediator / *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. Vol. 7. P. 6816 – 6830.
21. **Masoumeh Taei, Xasan Hadadzadeh, Foroozan Hassanpour.** A Voltammetric Sensor Based on Multiwalled Carbon Nanotubes and a New Azoferrocene Derivative for Determination of Glutathione / *Sensors J.* 2015. Vol. 15. N 8. P. 4472 – 4479.
22. **Hassan Karimi-Maleh, Fahimeh Tahernejad-Javazmi, Vinod Kumar Gupta, et al.** A novel biosensor for liquid phase determination of glutathione and amoxicillin in biological and pharmaceutical samples using a ZnO/CNTs nanocomposite/catechol derivative modified electrode / *J. of Mol. Liquids*. 2014. Vol. 196. P. 258 – 263.
23. **Hadi Beitollahi, Abbas Gholami, Mohammad Reza Ganjali.** Preparation, characterization and electrochemical application of Ag-ZnO nanoplates for voltammetric determination of glutathione and tryptophan using modified carbon paste electrode / *Mater. Sci. Eng. C*. 2015. Vol. 57. P. 107 – 112.
24. **Hassan Karimi-Maleh, Fahimeh Tahernejad-Javazmi, Ali A. Ensafi, et al.** A high sensitive biosensor based on FePt/CNTs nanocomposite /N-(4-hydroxyphenyl)-3,5-dinitrobenzamide modified carbon paste electrode for simultaneous determination of glutathione and piroxicam / *Biosens. Bioelectron.* 2014. Vol. 60. P. 1 – 7.
25. **Hossein Soltani, Hadi Beitollahi, A.-H. Hatefi-Mehrjardi, Masoud Torkzadeh-Mahani.** Voltammetric Determination of Glutathione Using a Modified Single Walled Carbon Nanotubes Paste Electrode / *Anal. Bioanal. Electrochem.* 2014. Vol. 6. N 1. P. 67 – 79.
26. **Behzad Rezaei, Hossein Khosropour, Ali Asghar Ensafi, et al.** A Differential Pulse Voltammetric Sensor for Determination of Glutathione in Real Samples Using a Trichloro(terpyridine)ruthenium (III)/Multiwall Carbon Nanotubes Modified Paste Electrode / *Sensors J.* 2015. Vol. 15. N 1. P. 483 – 490.
27. **Mohsen Keyvanfard, Khadijeh Alizad.** A Sensitive Voltammetric Sensor for Determination of Glutathione Based on Multiwall Carbon Nanotubes Paste Electrode Incorporating Pyrogallol Red / *Orientl Journl Chem.* 2014. Vol. 30. N 2. P. 593 – 599.
28. **Liu B., Ma C., Li Y., et al.** Voltammetric determination of reduced glutathione using poly(thionine) as a mediator in the presence of Fenton-type reaction / *Talanta*. 2017. Vol. 170. P. 399 – 405.
29. **Ying Huang, Huijie Yan, Yuejin Tong.** Electrocatalytic determination of Reduced Glutathione using rutin as a mediator at acetylene black spiked carbon paste electrode / *J. Electroanal. Chem.* 2015. Vol. 743. P. 25 – 30.
30. **Noskova G. N., Zakharova E. A., Chernov V. I., et al.** Properties and application of gold-carbon composite electrodes in electrochemical analysis methods / *Izv. Tomsk. Politekh. Univ. Inzh. Georesurs.* 2012. Vol. 320. N 3. P. 109 – 115 [in Russian].
31. **Zakharova E. A., Noskova G. N., Elesova E. E., Antonova S. G.** Determination of arsenic (V) in waters by the method of inversion voltammetry against the background of sodium sulfite in the presence of manganese (II) ions / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 79. N 5. P. 17 – 23 [in Russian].
32. **Zakharova E. A., Antonova S. G., Noskova G. N., Skvortsova L. N., Te A. V.** Methods of the determination of inorganic arsenic species by stripping voltammetry in weakly alkaline media / *J. Anal. Chem.* 2016. Vol. 71. N 8. P. 823 – 833.
33. **Abedinzadeh Z., Gardes-Albert M., Ferradini C.** Kinetic study of the oxidation mechanism of glutathione by hydrogen peroxide in neutral aqueous medium / *Can. J. Chem.* 1989. Vol. 67. N 7. P. 1247 – 1255.
34. **Shinichi Enami, Hoffmann M. R., Colussi A. J.** OH-Radical Specific Addition to Glutathione S-Atom at the Air-Water Interface: Relevance to the Redox Balance of the Lung Epithelial Lining Fluid / *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6. N 19. P. 3935 – 3943.
35. **Flohe L.** The fairytale of the GSSG/GSH redox potential / *Biochim. Biophys. Acta*. 2013. Vol. 1830. N 5. P. 3139 – 3142.
36. **Pisoschi A. M.** Electroanalytical Techniques for the Determination of Sulphite Preservative: An Editorial / *Biochem. Anal. Biochem.* 2014. Vol. 3. P. 32 – 34.
37. **Mohamed S. El-Deab, Takeo Ohsaka.** Quasi-reversible two-electron reduction of oxygen at gold electrodes modified with a self-assembled submonolayer of cysteine / *Electrochem. Comm.* 2013. Vol. 5. N 3. P. 214 – 219.
38. **Erling Skavas, Tor Hemmingsen.** Kinetics and mechanism of sulphite oxidation on a rotating platinum disc electrode in an alkaline solution / *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 52. P. 3510 – 3517.
39. **Senning A., ed.** Sulfur in organic and inorganic chemistry. Vol. 1 – 3. — NY: M. Dekker, 1972.
40. **Hayon E., Treinin A., Wilf J.** Electronic spectra, photochemistry, and autooxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. SO₂^{•-}, SO₃^{•-}, SO₄^{•-}, and SO₅^{•-} — radicals / *J. Am. Chem. Soc.* 1972. Vol. 94. P. 47 – 57.
41. **Shi X.** Generation of SO₃^{•-} and OH radicals in SO₃²⁻ reactions with inorganic environmental pollutants and its implications to SO₃^{•-} toxicity / *J. Inorg. Biochem.* 1994. Vol. 56. P. 155 – 165.
42. **Yasemin Oztekin, Almira Ramanaviciene, Arunas Ramanavicius.** Electrochemical Glutathione Sensor Based on Electrochemically Deposited Poly-m-aminophenol / *Electroanalysis*. 2011. Vol. 23. N 3. P. 701 – 709.

Исследование структуры и свойств

Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-35-44

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЧАСТНЫХ ПЕТЕЛЬ МАГНИТНОГО ГИСТЕРЕЗИСА СТАЛЕЙ

© **Сергей Григорьевич Сандомирский**

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь; e-mail: sand@iaph.bas-net.by

*Статья поступила 2 марта 2018 г. Поступила после доработки 22 ноября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Основные магнитные характеристики, зависящие от структуры сталей, — параметры их предельной петли магнитного гистерезиса: коэрцитивная сила H_{cs} и остаточная намагниченность M_{rs} . При этом на изменение фазового состава сильнее реагирует намагниченность M_s технического насыщения. В качестве параметров контроля напряженного и структурного состояний стальных изделий используют коэрцитивную силу H_c , остаточную намагниченность M_r и удельные магнитные потери W_h при перемагничивании сталей по частным петлям магнитного гистерезиса. Установлено, что H_c , M_r и W_h чувствительнее к напряжениям в конструкциях и структуре сталей, чем H_{cs} , M_{rs} и M_s . Показано, что все «специфические» изменения H_c , M_r и W_h при перемагничивании сталей по частным петлям гистерезиса, происходящие при структурных изменениях, полностью определяются магнитными параметрами предельной петли гистерезиса (H_{cs} , M_{rs} , M_s) и напряженностью H_m магнитного поля частной петли. Приведены формулы для расчета H_c , M_r и W_h , с помощью которых оценены изменения этих параметров при термических обработках сталей. Определены особенности структурной чувствительности характеристик частных петель магнитного гистерезиса и целесообразность их использования для магнитного структурного и фазового анализов. Так, диапазон изменения M_r при структурных изменениях в сталях по мере снижения H_m во много раз шире по сравнению с диапазоном возможного изменения M_{rs} при тех же условиях. Приведены условия (соотношения между магнитными параметрами) и рекомендации (выбор напряженности поля H_m), при выполнении которых использование результатов измерения H_c , M_r и W_h сталей оправдано в магнитной структурокопии.

Ключевые слова: неразрушающий контроль; магнитный структурный анализ; магнитные измерения; частная петля магнитного гистерезиса; коэрцитивная сила; остаточная намагниченность; удельные магнитные потери.

STUDY OF THE STRUCTURAL SENSITIVITY OF THE PARAMETERS OF THE MINOR LOOPS OF MAGNETIC HYSTERESIS IN STEELS

© **Sergei G. Sandomirski**

Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: sand@iaph.bas-net.by

Received March 2, 2018. Revised November 22, 2018. Accepted November 25, 2018.

The main magnetic parameters sensitive to the structure of steels are the parameters of their saturation loop of magnetic hysteresis: the coercive force H_{cs} and remanent magnetization M_{rs} . The saturation magnetization or saturation intensity M_s is most sensitive to the phase composition of steels. The variety of steel grades and modes of technological treatment (e.g., heat treatment, mechanical load) determined the use of magnetic structurescopy and magnetic characteristics — the coercive force H_c , remanent magnetization M_r , and specific hysteresis losses W_h on the subloops of the magnetic hysteresis of steels — as control parameters in diagnostics of the stressed and structural states of steel structures and pipelines. It has been shown that changes in H_c , M_r , and W_h are more sensitive to structural stresses and structures of

steels than the parameters of the saturation hysteresis loop of magnetic hysteresis (H_{cs} , M_{rs} , and M_s). The formulas for calculating H_c , M_r and W_h are presented to be used for estimation of changes in the parameters upon heat treatment of steels. Features of the structural sensitivity of the subloop characteristics and expediency of their use for magnetic structural and phase analyzes are determined. Thus, the range of changes in $\dot{I}_r$ attributed to the structural changes in steels upon gradual H_m decrease is many times wider compared to the range of possible changes in M_{rs} under the same conditions. Conditions (relations between the magnetic parameters) and recommendations regarding the choice of the field strength H_m are given which provide the justified use of H_c , M_r and W_h parameters in magnetic structurescopy.

Keywords: non-destructive testing; magnetic structural analysis; magnetic measurements; minor hysteresis loop (subloop); remanent magnetization; coercive force; specific hysteresis losses.

Физическая основа магнитного структурно-фазового анализа — чувствительность магнитных параметров сталей к изменениям их фазового состава и структурного состояния (уровня напряжений, величины зерна, распределения диспергированных частиц в матрице сплава и дефектов в кристаллической решетке и др.) [1]. При этом используют следующие основные магнитные параметры — характеристики предельной петли магнитного гистерезиса: коэрцитивную силу H_{cs} и остаточную намагниченность M_{rs} (чувствительность M_{rs} к изменениям структурных факторов сталей отлична от чувствительности к ним H_{cs}) [1 – 5]. Вместе с тем фазовый состав сталей в значительной степени влияет на намагниченность M_s технического насыщения [3, 4, 6] (относительная погрешность δ измерения H_{cs} , M_{rs} , M_s и $K_{\Pi} = M_{rs}/M_s$ сталей составляет ± 2 , ± 3 и ± 1 % соответственно [7, 8]).

При контроле напряженного и структурного состояний стальных изделий исследуют такие параметры, как коэрцитивная сила H_c [9 – 13], остаточная намагниченность M_r [14 – 16] и удельные магнитные потери W_h [17] при пере-

магничивании сталей по частным петлям магнитного гистерезиса, которые характеризуются максимальными напряженностью H_m намагничивающего поля и намагниченностью M_m (рис. 1). Отметим, что H_c , M_r , W_h чувствительнее к напряжениям в стальных конструкциях и структуре металла, чем параметры предельной петли гистерезиса [18, 19].

Магнитные параметры частных петель гистерезиса, зависящие от структурного состояния сталей под влиянием технологических воздействий (например, термических обработок), обусловлены только происходящими при этих воздействиях изменениями характеристик предельной петли магнитного гистерезиса.

Цель работы — исследование структурной чувствительности параметров частных петель магнитного гистерезиса сталей при их термических обработках и других технологических воздействиях.

Введем обозначения:

$$K_{\Pi} = M_{rs}/M_s; T = \operatorname{tg}(\pi K_{\Pi}/2);$$

$$k = \frac{M_s}{\pi} \frac{\operatorname{arctg}(2T)}{M_c - 0,5\chi_a H_{cs}} - 1;$$

$$h_m = H_m/H_{cs}; h_c = H_c/H_{cs}; \psi = \sum_{n=1}^2 A_n(h_m);$$

$$A_n(h_m) = \operatorname{arctg}(T[1 + (-1)^n h_m]);$$

$$\chi_a \approx \frac{[0,5 + 0,06\tau H_{cs} - (0,068\tau H_{cs})^2]M_{rs}}{(2,9 + 35e^{-1,75\tau H_{cs}})H_{cs}} - 1;$$

$$M_c \approx 0,67[0,5 + 0,06\tau H_{cs} - (0,068\tau H_{cs})^2]M_{rs} \quad (1)$$

(χ_a — начальная магнитная восприимчивость стали, M_c — намагниченность стали на основной кривой намагничивания при напряженности поля H_{cs} , $\tau = 1$ м/кА).

Использовали следующие формулы, описывающие изменения намагниченностей на основной кривой намагничивания $M_m(H_m)$ и на частных петлях магнитного гистерезиса $M(H_m, H)$ сталей по их H_{cs} , M_{rs} , M_s , максимальной напря-

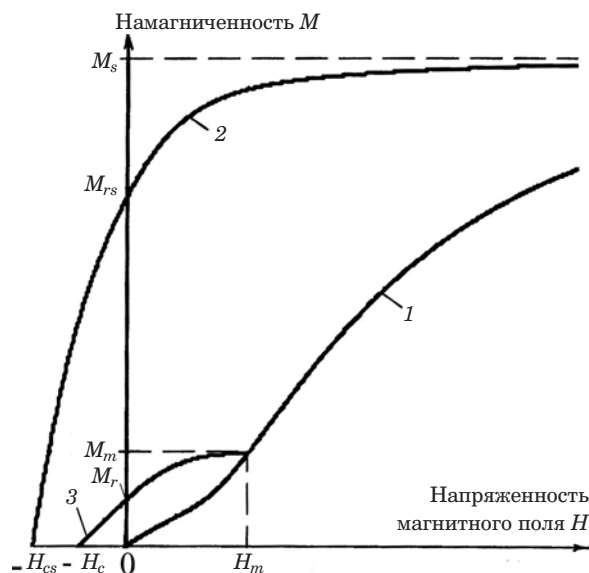


Рис. 1. Основная кривая намагничивания (1) и нисходящие ветви предельной (2) и частной (3) петель магнитного гистерезиса

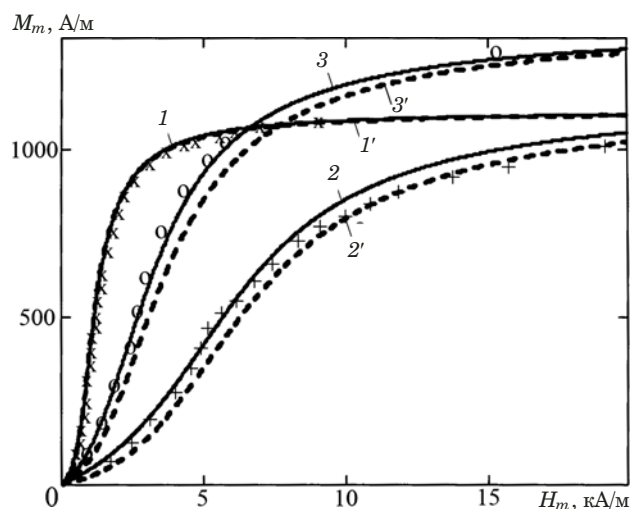


Рис. 2. Зависимости намагниченности M_m стали 30X15 в состоянии поставки (1, 1', ×) и закаленной (2, 2', +), а также стали 40XH (3, 3', ○) от максимальной напряженности H_m намагничивающего поля («×», «+», «○» — эксперимент [26]; 1, 2, 3 — расчет по результатам измерения пяти магнитных параметров [27]; 1', 2', 3' — расчет по формуле (2))

женности H_m магнитного поля частной петли гистерезиса и действующему на материал магнитному полю H [23, 24]:

для основной кривой намагничивания:

$$M_m = \chi_a \frac{H_m}{1 + h_m^2} + \frac{M_s}{\pi} \frac{h_m^2}{h_m^2 + k} \sum_{n=0}^1 (-1)^n A_n(h_m), \quad (2)$$

для ветвей петли гистерезиса («+» относится к восходящей ветви петли, «-» — к нисходящей):

$$M = \chi_a \frac{H}{1 + h^2} \pm \frac{M_s}{\pi} \frac{h_m^2}{h_m^2 + k} [2 \arctg[T(1 + h)] - \Psi]. \quad (3)$$

На рис. 2 и 3 приведены результаты расчета и экспериментальные данные [23, 24] для сталей 30X15 и 40XH, магнитные параметры которых представлены в табл. 1.

Видно, что расчет по формулам (2) и (3) хорошо согласуется с результатами измерений. Это показывает, что намагниченность сталей на частных петлях магнитного гистерезиса обусловлена

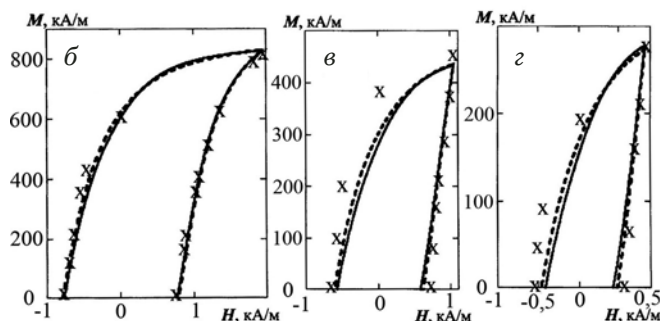
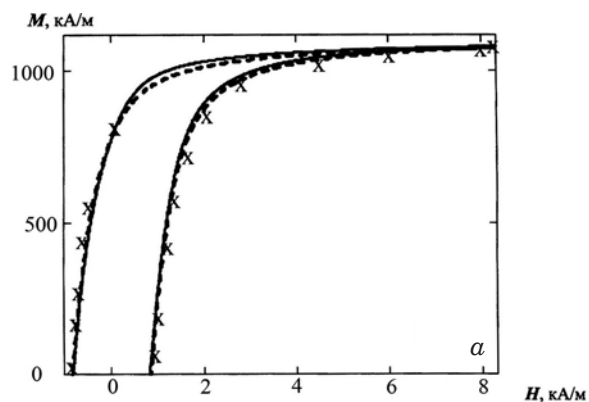


Рис. 3. Частные петли гистерезиса стали 30X15 в состоянии поставки при максимальной напряженности H_m намагничивающего поля 8,37 (а), 1,97 (б), 1,04 (в) и 0,87 кА/м (з) («×» — эксперимент [26], сплошные кривые — расчет по пяти магнитным параметрам [27], пунктир — расчет по формуле (3))

только величиной H_m и изменениями H_{cs} , M_{rs} и M_s , а следовательно, и H_c , M_r и W_h .

С учетом принятых обозначений H_c , M_r и W_h рассчитывали по следующим формулам [20, 22, 25]:

$$h_c = 1 - \operatorname{tg}(0,5\Psi)/T, \quad (4)$$

$$M_r = \frac{M_s}{\pi} \frac{h_m^2}{h_m^2 + k} (\pi K_{\Pi} - \Psi), \quad (5)$$

$$W_h = \frac{W_{hs}}{\pi} \frac{h_m^2}{h_m^2 + k} \times$$

$$\times \left[\sum_{n=0}^1 (-1)^n A_n(h_m) - \frac{1}{2T} \ln \frac{1 + T^2(1 + h_m)^2}{1 + T^2(1 - h_m)^2} \right]. \quad (6)$$

Используя (4) – (6), далее исследовали изменения H_c , M_r и W_h , происходящие при технологических воздействиях на стали и выявляли особенности зависимости параметров частных

Таблица 1. Магнитные параметры сталей 30X15 и 40XH [26]

Марка и состояние стали	H_{cs} , кА/м	M_s , кА/м	M_{rs} , кА/м	χ_a	M_c , кА/м
30X15 (состояние поставки)	0,848	1115	780	110	290
30X15 (закалка от 850 °C)	4,75	1165	713	44	390
40XH (закалка от 840, отпуск при 200 °C)	2,20	1381	723	75	380

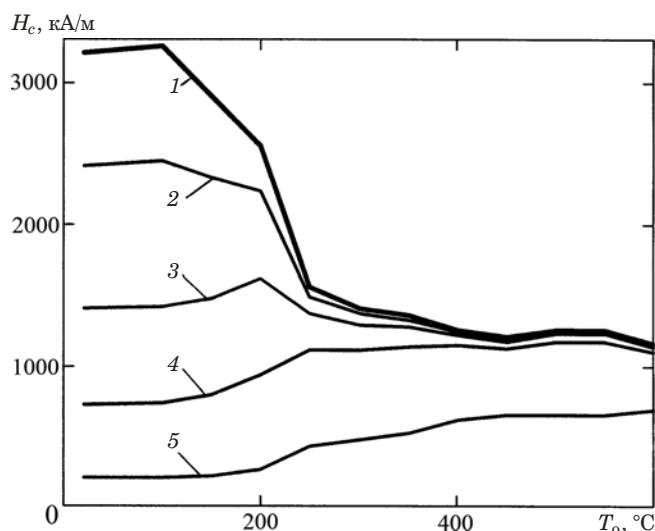


Рис. 4. Зависимости H_c стали 50 от температуры T_0 отпуски после закалки при $H_m = 60$ (1), 5 (2), 3 (3), 2 (4) и 1 кА/м (5)

петель магнитного гистерезиса от фазо- и структурочувствительных характеристик (M_s , H_{cs} , M_{rs}) их предельной петли.

Коэрцитивная сила H_c сталей

На рис. 4 приведены результаты расчета по (4) зависимостей H_c стали 50 от температуры отпуски T_0 после закалки [20, 24] (для расчета использовали зависимости $H_{cs}(T_0)$, $M_{rs}(T_0)$, $M_s(T_0)$ стали 50 [7, 9]).

Характер зависимостей $H_c(T_0)$ соответствует экспериментальным данным при уменьшении максимальной индукции B_m частных петель гистерезиса стали 50 [9]. Можно заключить, что зависимости H_c от режима технического воздействия по мере изменения H_m (или B_m) частной петли магнитного гистерезиса полностью определяются H_{cs} , M_{rs} и M_s и соответствуют физике перемагничивания магнитного материала в слабых магнитных полях [28].

Влияние фазо- и структурочувствительных магнитных параметров предельной петли магнитного гистерезиса на H_c исследовали с использованием относительной чувствительности $S_x^{H_c}$ (в качестве x могут быть H_{cs} , M_{rs} или M_s):

$$S_x^{H_c} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta H_c}{\Delta x} \frac{x}{H_c} = \frac{x}{H_c} H'_{cx}, \quad (7)$$

где ΔH_c — изменение H_c стали, соответствующее изменению x (Δx) при постоянстве остальных параметров; H'_{cx} — производная H_c по x . Относительная чувствительность $S_x^{H_c}$ показывает, в какой степени Δx влияет на изменение H_c (так, при $S_x^{H_c} = 2$ изменение x на 1 % меняет H_c на 2 %).

Воспользовавшись формулами (7) и (4) и проведя упрощения, получили следующие выражения для расчета относительных чувствительностей $S_{H_{cs}}^{H_c}$, $S_{M_{rs}}^{H_c}$ и $S_{M_s}^{H_c}$ коэрцитивной силы H_c частной петли магнитного гистерезиса сталей:

$$S_{H_{cs}}^{H_c} = 1 + \frac{h_m \sum_{n=1}^2 \frac{(-1)^n}{1 + T^2 [1 + (-1)^n h_m]^2}}{1 + \cos \psi - T^{-1} \sin \psi}; \quad h_m \neq 0, \quad (8)$$

$$S_{M_{rs}}^{H_c} = -S_{M_s}^{H_c} = \frac{\pi K_{\Pi}}{(1 + \cos \psi - T^{-1} \sin \psi) \sin(\pi K_{\Pi})} \times \left\{ \frac{\sin \psi}{T} - \sum_{n=1}^2 \frac{1 + (-1)^n h_m}{1 + T^2 [1 + (-1)^n h_m]^2} \right\}. \quad (9)$$

На рис. 5 приведены зависимости $S_{H_{cs}}^{H_c}(h_m)$, $S_{M_{rs}}^{H_c}(h_m)$ и $S_{M_s}^{H_c}(h_m)$ для сталей с разными K_{Π} .

Отметим, что $S_{M_{rs}}^{H_c}$ и $S_{M_s}^{H_c}$ по модулю равны, причем при всех K_{Π} и h_m величина $S_{M_{rs}}^{H_c}$ положительна, а $S_{M_s}^{H_c}$ — отрицательна. Значит, увеличение M_{rs} при постоянстве H_{cs} и M_s повышает H_c , а рост M_s при постоянстве H_{cs} и M_{rs} — уменьшает. При этом $S_{M_{rs}}^{H_c}$ и $S_{M_s}^{H_c}$ при возрастании h_m стремятся к нулю, а $S_{H_{cs}}^{H_c}$ — к единице тем быстрее, чем больше K_{Π} металла. Следовательно, при достаточно больших h_m ($h_m \geq 3 - 8$ для разных K_{Π}) H_c обладает практически такой же структурной чувствительностью, что и H_{cs} , а фазовая чувствительность H_c отсутствует.

По мере снижения h_m величина $S_{H_{cs}}^{H_c}$ меняет знак (при $1,02 \leq h_m \leq 1,7$ и $0,4 \leq K_{\Pi} \leq 0,866$ [2]) и далее стремится к -1 (см. рис. 5). Значит, при данных значениях h_m параметр H_c теряет чувствительность к H_{cs} металла, а при меньших h_m он с увеличением H_{cs} (при постоянстве K_{Π}) уменьшается. При этом $S_{M_{rs}}^{H_c}$ и $S_{M_s}^{H_c}$ достигают по модулю значений, близких к единице, и при дальнейшем уменьшении h_m остаются высокими (от 0,8 до 1,8 при разных K_{Π}). Можно заключить, что при $1,02 \leq h_m \leq 1,7$ параметр H_c обладает большей структурной чувствительностью, чем M_{rs} , а его фазовая чувствительность превышает фазовую чувствительность M_s .

Величина параметров $S_{M_{rs}}^{H_c}$ и $S_{M_s}^{H_c}$ для материалов с высоким K_{Π} ($\geq 0,6$) ниже, чем структурная (к параметру M_{rs}) и фазовая относительные чувствительности релаксационной намагниченности и намагниченности коэрцитивного возврата сталей [29, 30]. Но по мере уменьшения K_{Π} чувствительность H_c становится близкой к чувствительности релаксационных магнитных пара-

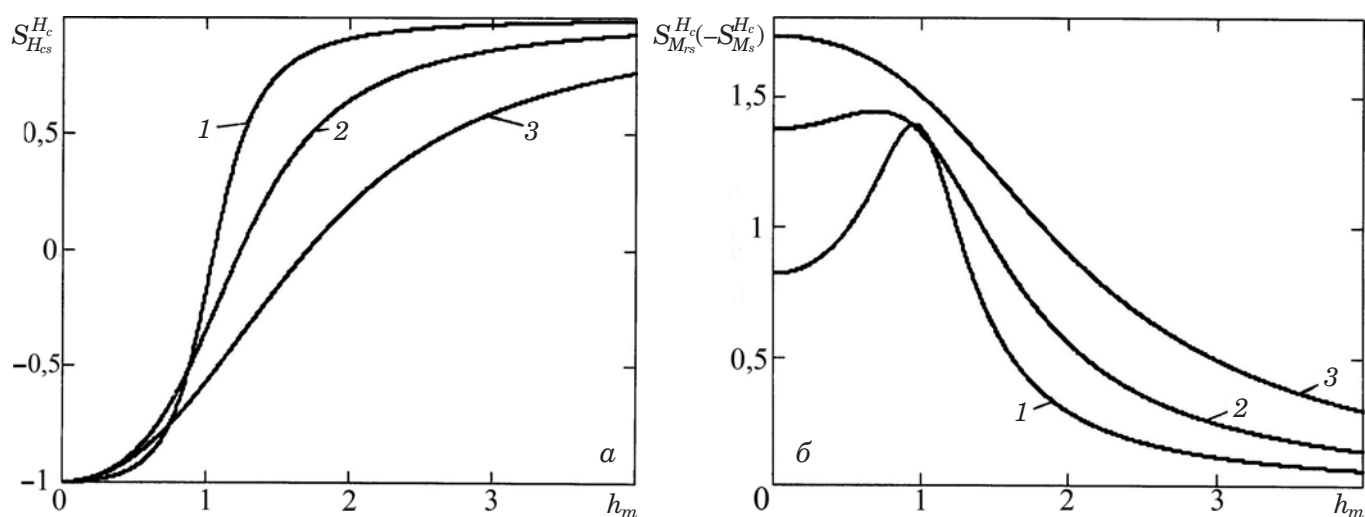


Рис. 5. Зависимости $S_{H_{cs}}^{H_c}$ (а), $S_{M_{rs}}^{H_c}$ и $S_{M_s}^{H_c}$ (б) от напряженности $h_m = H_m/H_{cs}$ намагничивающего поля для сталей с K_n , равным 0,8 (1), 0,6 (2) и 0,4 (3)

метров к M_{rs} , а фазовая чувствительность H_c превышает их фазовую чувствительность.

Магнитный структурный анализ с использованием H_c

Эффективное использование H_c для магнитного структурного исследования сталей возможно в случае невысоких значений K_n ($\leq 0,6$), а выявленные особенности изменения $S_{H_{cs}}^{H_c}$, $S_{M_{rs}}^{H_c}$ и $S_{M_s}^{H_c}$ позволяют предложить методики применения параметра H_c и решить возникающие задачи контроля режимов производства металлов.

В табл. 2 приведены параметры предельной петли гистерезиса стали 40X1HBA (T_o — температура отпуска после закалки от 850 °С) и результаты расчета по формуле (4) частной H_c при разных напряженностях H_m намагничивающего поля.

Видно, что, как и у всех среднеуглеродистых сталей, зависимость $H_{cs}(T_o)$ не монотонна в интервале $500 \leq T_o \leq 600$ °С, часто используемом для получения заданной структуры металла. Это не позволяет контролировать T_o и структуру металла по H_{cs} . Хотя значения M_{rs} с ростом T_o (в указанном интервале) возрастают, а M_s — сни-

Таблица 2. Магнитные параметры стали 40X1HBA (H_{cs} , M_{rs} , M_s , K_n) [4] и результаты расчета частной H_c (А/м)

T_o , °С	H_{cs} , А/м	M_{rs} , кА/м	M_s , кА/м	K_n	H_m , А/м					
					800	1000	1400	1680	2000	3000
100	2990	816	1514	0,539	118	183	348	488	667	1274
150	2770	828	1521	0,545	129	199	378	527	716	1327
200	2600	854	1528	0,559	142	219	414	576	776	1393
250	1900	866	1582	0,547	185	281	512	687	883	1342
300	1740	841	1597	0,527	189	286	513	680	861	1264
350	1730	829	1594	0,520	186	282	505	669	847	1248
400	1630	854	1590	0,537	206	310	548	717	893	1252
450	1470	958	1589	0,603	266	397	679	856	1016	1270
500	1390	1029	1581	0,651	311	462	769	942	1079	1264
525	1400	1080	1580	0,684	330	492	819	997	1131	1296
550	1345	1156	1576	0,734	374	556	907	1069	1172	1282
580	1270	1180	1572	0,751	403	596	936	1069	1146	1225
600	1250	1205	1568	0,768	420	621	962	1083	1149	1213
625	1230	1181	1566	0,754	416	612	939	1057	1123	1191
650	1240	1180	1561	0,756	415	611	942	1063	1131	1200
700	1035	1155	1555	0,743	464	648	873	936	971	1010

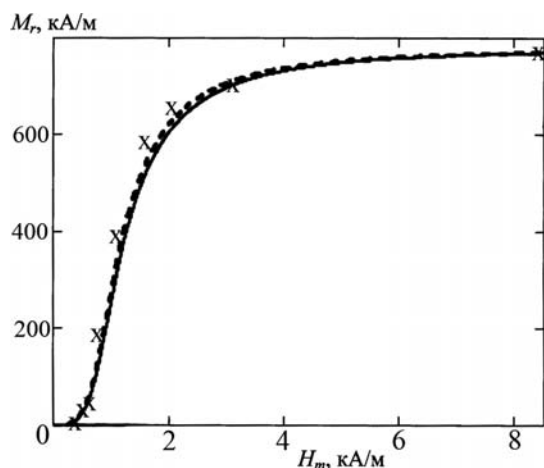


Рис. 6. Зависимость M_r от H_m частной петли магнитного гистерезиса для стали 30X15 («x» — эксперимент [26], сплошная кривая — расчет по пяти магнитным параметрам [27], пунктир — расчет по формуле (5))

жаются, чувствительности зависимостей $M_{rs}(T_0)$ и $M_s(T_0)$ к изменениям T_0 недостаточно для контроля T_0 .

При напряженности намагничивающего поля $H_m \approx H_{cs}$ стали, отпущенной по технологическому режиму ($T_0 \approx 550^\circ\text{C}$), $S_{H_{cs}}^{H_c} \approx 0$. Следовательно, наибольшая чувствительность зависимости $H_c(T_0)$ к изменениям M_{rs} при $500 \leq T_0 \leq 600^\circ\text{C}$ будет наблюдаться при $H_m \approx 1400\text{ A/m}$, что подтверждается и расчетом по (4) (см. табл. 2). При этом чувствительность H_c к изменениям T_0 может оказаться выше, чем у релаксационных магнитных параметров [29, 30].

С ростом H_m ($>1400\text{ A/m}$) чувствительность H_c к изменениям T_0 снижается и при $H_m = 3000\text{ A/m}$ — исчезает. При уменьшении H_m ($<1400\text{ A/m}$) на результаты определения H_c все

большее влияние начинает оказывать нестабильность магнитных условий измерения.

Остаточная намагниченность M_r

На рис. 6 приведена зависимость M_r стали 30X15 в состоянии поставки от H_m частной петли магнитного гистерезиса.

Видно, что результаты расчета M_r по формуле (5) практически совпадают с данными эксперимента и расчетом по пяти параметрам [27]. Следовательно, M_r можно рассчитать лишь по параметрам H_m и H_{cs} , M_s и M_{rs} , измеренным на предельной петле магнитного гистерезиса.

На рис. 7 представлены результаты расчета по формуле (5) зависимостей M_r сталей 30 и 38ХС от температуры отпуска T_0 после закалки [22] (для построения зависимостей использовали данные измерений, приведенные в табл. 3).

В соответствии с представлениями о характере изменений магнитных параметров среднеуглеродистых сталей в зависимости от температуры отпуска зависимость $H_{cs}(T_0)$ сталей 30 и 38ХС, как и следовало ожидать, не монотонна в области $450 \leq T_0 \leq 550^\circ\text{C}$. Параметр M_s во всем диапазоне изменения T_0 меняется незначительно, что не дает возможности использовать результаты измерения H_{cs} и M_s для контроля качества средне- и высокотемпературного отпуска исследуемых сталей. Изменения M_{rs} , напротив, носят монотонный характер, что, в принципе, позволяет использовать этот параметр для контроля качества средне- и высокотемпературного отпуска. Но диапазон изменения M_{rs} узок (1,47 – 1,49 раза при изменении T_0 от 150 до 600°C). Это снижает достоверность контроля T_0 по результатам измерения M_{rs} .

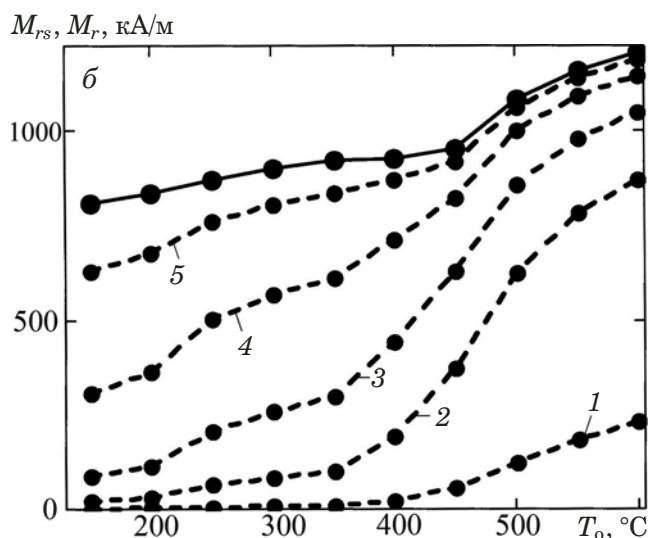
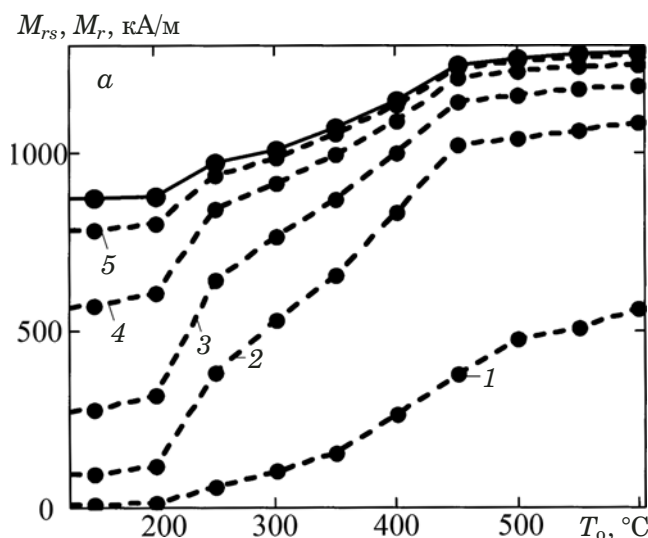


Рис. 7. Зависимости остаточной намагниченности на предельной (M_{rs}) (сплошная кривая [4]) и частной (M_r) (пунктир) петлях гистерезиса сталей 30 (а) и 38ХС (б) от температуры отпуска T_0 при $H_m = 1$ (1), 2 (2), 3 (3), 5 (4) и 10 кА/м (5)

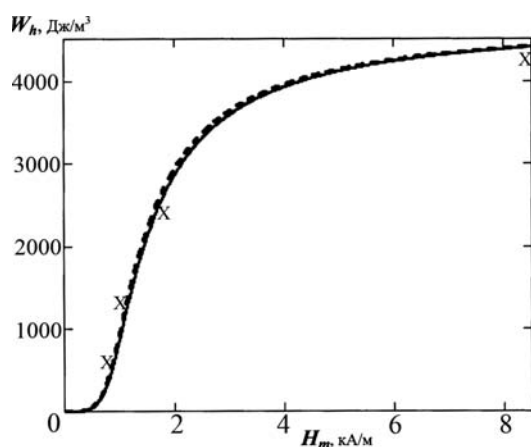


Рис. 8. Зависимость удельных магнитных потерь W_h на перемагничивание стали ШХ15 от напряженности H_m намагничивающего поля на частной петле гистерезиса («X» — эксперимент [26], сплошная кривая — расчет по пяти магнитным параметрам [27], пунктир — расчет по формуле (6))

При монотонности зависимости $M_r(T_0)$ (см. рис. 7) во всем диапазоне T_0 сталей 30 и 38ХС диапазон изменения M_r существенно шире. В интервале T_0 150 – 600 °С значение M_r сталей меняется соответственно в 2,2 и 3,77 раза при $H_m = 5$, в 4,34 и 11,9 раза при $H_m = 3$, в 11,3 и 27,8 раза при $H_m = 2$, в 66,1 и 129,2 раза при $H_m = 1$ кА/м.

Расширенный диапазон изменения M_r , измеренной на частных петлях гистерезиса в относительно сильных намагничивающих полях, по сравнению с диапазоном возможного изменения M_{rs} обеспечивает возможность достоверного контроля качества отпуска среднеуглеродистых сталей по результатам измерения их остаточной намагниченности M_r на частных петлях магнитного гистерезиса. При этом намагничивание и измерение M_r должны осуществляться в замкнутой магнитной цепи. Также необходимо, чтобы перед исследованием изделия не подвергались магнитно-

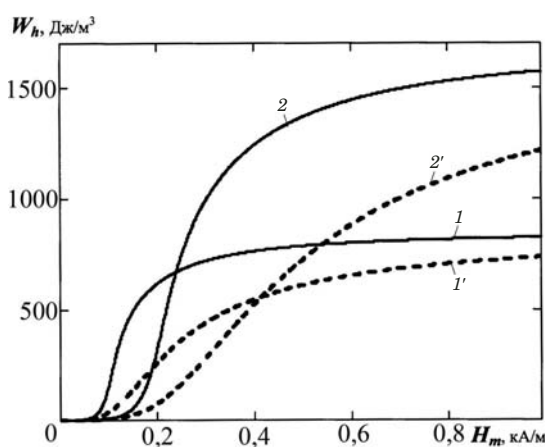


Рис. 9. Зависимость удельных магнитных потерь W_h на перемагничивание сталей ($H_{cs} = 100$ (1, 1') и 200 А/м (2, 2'), $M_{rs} = 1472$ (1, 2) и 850 кА/м (1', 2')) от H_m частных петель магнитного гистерезиса

му воздействию (на контроль они должны поступать в термически размагниченном состоянии — непосредственно после закалки и отпуска). Должна быть обеспечена и стабильность напряженности H_m намагничивающего поля.

Удельные магнитные потери W_h

На рис. 8 приведена зависимость удельных магнитных потерь W_h от напряженности H_m намагничивающего поля на частной петле гистерезиса (для расчета и эксперимента использовали сталь ШХ15 в состоянии поставки).

Видно, что результаты расчета W_h по формуле (6) близки к данным эксперимента и расчету M_r по пяти магнитным параметрам [27].

Далее исследовали влияние магнитных свойств сталей на удельные магнитные потери W_h [25]. На рис. 9 приведены зависимости W_h магнитомягких сталей ($M_s = 1700$ кА/м, а K_p имеет теоретически максимальное (0,866) и мини-

Таблица 3. Магнитные параметры (кА/м) сталей 30 и 38ХС после отпуска при разных температурах T_0 [4]

$T_0, ^\circ\text{C}$	Сталь 30			Сталь 38ХС		
	H_{cs}	M_s	M_{rs}	H_{cs}	M_s	M_{rs}
150	2,25	1591	870	3,34	1540	808
200	2,10	1599	876	3,12	1545	833
250	1,43	1644	970	2,57	1555	866
300	1,22	1652	1007	2,42	1575	898
350	1,13	1650	1070	2,30	1585	918
400	0,995	1643	1145	1,85	1605	923
450	0,873	1645	1248	1,42	1620	948
500	0,876	1648	1265	1,23	1612	1081
550	0,866	1639	1277	1,13	1600	1154
600	0,834	1632	1280	1,08	1600	1201

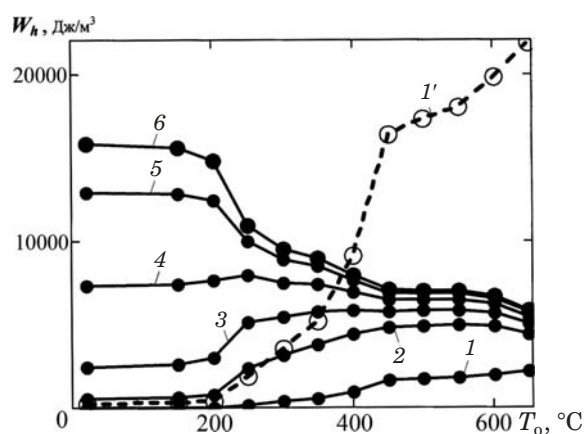


Рис. 10. Зависимости удельных магнитных потерь W_h на перемагничивание стали 30 по частным петлям магнитного гистерезиса от температуры T_o отпуска при $H_m = 1$ (1), 2 (2), 3 (3), 5 (4), 10 (5) и 20 кА/м (6) (пунктир 1' — величина $10W_h$ при $H_m = 1$ кА/м)

мальное (0,5) значения [2]) от напряженности H_m поля на частной петле магнитного гистерезиса.

Видно, что для любого H_m при постоянной H_{cs} увеличение M_{rs} приводит к росту W_h . Вместе с тем повышение H_{cs} ведет к увеличению W_h только при перемагничивании материала в сильных полях. При снижении H_m ($H_m < H_{cs}$) зависимость $W_h(H_{cs})$ становится обратной, что является физической особенностью перемагничивания сталей в слабых магнитных полях.

Следствие этой особенности — изменение с прямой на обратную зависимости удельных магнитных потерь W_h на частных петлях магнитного гистерезиса от режима технологического процесса получения стали (рис. 10). Для расчета $W_h(T_o)$ при разных H_m использовали результаты определения магнитных параметров стали 30, приведенные в табл. 3 [4].

Видно, что с уменьшением H_m зависимость $W_h(T_o)$ меняется с падения на рост (с увеличением T_o). Немонотонная зависимость $H_{cs}(T_o)$ стали 30 в диапазоне $450 \leq T_o \leq 550$ °C в $W_h(T_o)$ нивелируется за счет существенного и монотонного изменения параметра M_{rs} (см. табл. 3). Это свидетельствует о том, что параметр W_h , измеренный в слабом намагничивающем поле, можно применять для контроля качества средне- и высокотемпературного отпуска.

Таким образом, используя формулы (4) – (6) [20, 22, 25] для расчета коэрцитивной силы H_c , остаточной намагниченности M_r и удельных магнитных потерь W_h на частных петлях магнитного гистерезиса сталей по H_{cs} , M_{rs} , M_s , измеренных на предельной петле, и максимальной напряженности H_m магнитного поля частной петли гистерезиса, удалось выявить особенности структур-

ной чувствительности параметров частных петель магнитного гистерезиса сталей.

Возможность использования коэрцитивной силы H_c частной петли гистерезиса для магнитного структурного и фазового анализов основывается на немонотонном изменении H_{cs} металла под влиянием технологического фактора (ТФ). При этом область эффективного применения метода — металлы с невысокими значениями K_H ($\leq 0,6$).

Условие структурной чувствительности H_c стали на частных петлях магнитного гистерезиса — монотонное изменение M_{rs} под влиянием ТФ при незначительных изменениях H_{cs} и M_s (H_c может быть в 1,5 раза более чувствительной к структурным превращениям в стали, чем M_{rs}).

Монотонное изменение намагниченности M_s стали под влиянием ТФ (изменения H_{cs} и M_{rs} незначительны) определяет условие фазовой чувствительности H_c (H_c может быть в 1,5 раза более чувствительной к фазовым изменениям стали, чем M_s).

Диапазон изменения остаточной намагниченности M_r на частных петлях магнитного гистерезиса при структурных изменениях в сталях по мере снижения H_m становится во много раз шире по сравнению с диапазоном возможного изменения M_{rs} , что повышает достоверность контроля качества отпуска среднеуглеродистых сталей по результатам измерения M_r .

Исследование зависимости удельных магнитных потерь W_h на частных петлях гистерезиса от H_m показало, что при $H_m \leq H_{cs}$ повышение H_{cs} приводит к уменьшению W_h . Это определяется физикой перемагничивания ферромагнитного материала в слабых магнитных полях и приводит к смене направления (с падения на рост) изменения зависимости $W_h(T_o)$ сталей при снижении H_m .

ЛИТЕРАТУРА

1. **Вонсовский С. В., Михеев М. Н.** Магнитный структурный анализ / Заводская лаборатория. 1957. № 10. С. 1221 – 1226.
2. **Тикадзуми С.** Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. — М.: Мир, 1987. — 419 с.
3. **Михеев М. Н., Горкунов Э. С.** Магнитные методы структурного анализа и неразрушающего контроля. — М.: Наука, 1993. — 252 с.
4. **Бида Г. В., Ничипурук А. П.** Магнитные свойства термообработанных сталей. — Екатеринбург: УрО РАН, 2005. — 218 с.
5. **Неразрушающий контроль.** Справочник. В 8 т. / Под ред. В. В. Клюева. — М.: Машиностроение, 2006. — 848 с.
6. **Апаев Б. А.** Фазовый магнитный анализ сплавов. — М.: Металлургия, 1973. — 280 с.
7. **ГОСТ 8.377–80.** Материалы магнитомягкие. Методика выполнения измерений при определении статических магнитных характеристик. — М.: Изд. стандартов, 1986. — 21 с.

8. Чернышев Е. Т., Чечурина Е. Н., Чернышева Н. Г., Студенцов Н. В. Магнитные измерения. — М.: Изд. стандартов, 1969. — 248 с.
9. Макаров А. В., Горкунов Э. С., Саврай Р. А. и др. Магнитный и вихрековый контроль закаленной конструкционной стали, подвергнутой комбинированным деформационно-термическим обработкам / Дефектоскопия. 2012. № 12. С. 3 – 17.
10. Макаров А. В., Горкунов Э. С., Саврай Р. А. и др. Особенности магнитного и вихрекового контроля закаленной конструкционной стали, упрочненной наноструктурирующей фрикционной обработкой / Дефектоскопия. 2012. № 11. С. 3 – 13.
11. Горкунов Э. С., Задворкин С. М., Коковихин Е. А. и др. Влияние деформации прокаткой и одноосным растяжением на структуру, магнитные и механические свойства армко-железа, стали 12X18H10T и составного материала «Сталь 12X18H10T — армко-железо — сталь 12X18H10T» / Дефектоскопия. 2011. № 6. С. 16 – 30.
12. Горкунов Э. С., Субачев Ю. В., Задворкин С. М. и др. Влияние термической обработки и упругопластической деформации на магнитные свойства порошковой стали 50H2M / Физическая мезомеханика. 2011. Т. 14. № 2. С. 27 – 38.
13. Горкунов Э. С., Смирнов С. В., Родионова С. С. Влияние пластической деформации на поврежденность и магнитные характеристики низкоуглеродистой стали / Физическая мезомеханика. 2003. Т. 6. № 5. С. 101 – 108.
14. Кулеев В. Г., Царькова Т. П., Казанцева Ж. В. Влияние пластических деформаций на зависимости остаточной намагниченности сталей от упругих растягивающих напряжений / Физика металлов и металловедение. 2009. Т. 107. Вып. 5. С. 468 – 471.
15. Горкунов Э. С. Различные состояния остаточной намагниченности и их устойчивость к внешним воздействиям. К вопросу о «методе магнитной памяти» / Дефектоскопия. 2014. № 11. С. 3 – 21.
16. Горкунов Э. С., Якушенко Е. И., Задворкин С. М., Мушников А. Н. Влияние упругих деформаций на магнитные характеристики хромоникелевых сталей / Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 2. С. 156 – 164.
17. Михеев М. Н., Горкунов Э. С. Магнитные методы контроля закалки и последующего отпуска изделий из низколегированных конструкционных сталей / Магнитные методы неразрушающего контроля: сб. статей. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1979. С. 3 – 14.
18. Tomáš I. Non-destructive magnetic adaptive testing of ferromagnetic materials / J. Magn. Magn. Mater. 2004. Vol. 268. Issue 1 – 2. P. 178 – 185.
19. Vértessy G., Tomáš I., Mészáros I. Non-destructive indication of plastic deformation of cold-rolled stainless steel by magnetic adaptive testing / J. Magn. Magn. Mater. 2007. Vol. 310. Issue 1. P. 76 – 82.
20. Сандомирский С. Г. Расчет кривой намагничивания и частных петель гистерезиса ферромагнитных материалов по основным магнитным параметрам / Электричество. 2010. № 1. С. 61 – 64.
21. Сандомирский С. Г. Анализ структурной и фазовой чувствительности коэрцитивной силы частных петель гистерезиса сталей / Металлы. 2014. № 2. С. 37 – 43.
22. Сандомирский С. Г. Анализ влияния режимов термической обработки сталей на их остаточную намагниченность на частных петлях магнитного гистерезиса / Сталь. 2016. № 4. С. 55 – 59.
23. Сандомирский С. Г. Расчет изменения намагниченности на частных петлях гистерезиса сталей по основным магнитным параметрам предельной петли гистерезиса / Электричество. 2016. № 12. С. 39 – 43.
24. Сандомирский С. Г. Расчет основной кривой намагничивания конструкционных сталей по результатам измерений параметров предельной петли гистерезиса / Измерительная техника. 2017. № 2. С. 54 – 57.
25. Сандомирский С. Г. Расчет и анализ плотности удельных магнитных потерь на гистерезис при перемагничивании сталей на частных петлях магнитного гистерезиса / Электротехника. 2018. № 3. С. 65 – 69.
26. Мельгуй М. А., Шидловская Э. А. Экспериментальная проверка аналитических выражений для нелинейных свойств ферромагнитных материалов / Дефектоскопия. 1987. № 11. С. 11 – 18.
27. Мельгуй М. А. Формулы для описания нелинейных и гистерезисных свойств ферромагнетиков / Дефектоскопия. 1987. № 11. С. 3 – 10.
28. Мельгуй М. А., Сандомирская Е. Г. Взаимосвязь между коэрцитивной силой предельного статического цикла магнитного гистерезиса и параметрами частных циклов при динамическом перемагничивании / Вестн. АН БССР, сер. физ.-тех. наук. 1988. № 4. С. 77 – 81.
29. Сандомирский С. Г. Возможности и ограничения использования измерений релаксационных магнитных параметров сталей в магнитном структурном анализе (обзор) / В мире неразрушающего контроля. 2013. № 4. С. 5 – 11.
30. Клюев В. В., Сандомирский С. Г. Анализ и синтез структурочувствительных магнитных параметров сталей. — М.: Спектр, 2017. — 248 с.

REFERENCES

1. Vonsovskii S. V., Mikheev M. N. Magnetic Structural Analysis / Zavod. Lab. 1957. N 10. P. 1221 – 1226 [in Russian].
2. Tikadumi S. Physics of Ferromagnetism. Magnetic Characteristics and Practical Applications. — Moscow: Mir, 1987. — 419 p. [Russian translation].
3. Mikheev M. N., Gorkunov É. S. Magnetic Methods of Structural Analysis and Non-Destructive Testing. — Moscow: Nauka, 1993. — 252 p. [in Russian].
4. Bida G. V., Nichipuruk A. P. Magnetic Properties of Heat-Treated Steels. — Yekaterinburg: UrO RAN, 2005. — 218 p. [in Russian].
5. Nondestructive Testing. Directory. In 8 vols. / V. V. Klyuev (ed.). — Moscow: Mashinostroenie, 2006. — 848 p. [in Russian].
6. Apaev B. A. Phase Magnetic Analysis of Alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1973. — 280 p. [in Russian].
7. State Standard GOST 8.377–80. Soft Magnetic Materials. Method for Performing Measurements in Determining Static Magnetic Characteristics. — Moscow: Izd. standartov, 1986. — 21 p. [in Russian].
8. Chernyshev E. T., Chechurina E. N., Chernysheva N. G., Studentsov N. V. Magnetic Measurements. — Moscow: Izd. standartov, 1969. — 248 p. [in Russian].
9. Makarov A. V., Gorkunov É. S., Savrai R. A., et al. Magnetic and Eddy Current Testing of Hardened Structural Steel Subjected to Combined Deformation-Thermal Treatments / Defektoskopiya. 2012. N 12. P. 3 – 17 [in Russian].
10. Makarov A. V., Gorkunov É. S., Savrai R. A., et al. Features of Magnetic and Eddy Current Testing of Hardened Structural Steel Reinforced with Nanostructuring Friction Treatment / Defektoskopiya. 2012. N 11. P. 3 – 13 [in Russian].
11. Gorkunov É. S., Zadvorkin S. M., Kokovikhin E. A., et al. Influence of Deformation by Rolling and Uniaxial Tension on the Structure, Magnetic and Mechanical Properties of Armco Iron, 12Kh18N10T Steel and Composite Material “Steel 12Kh18N10T — Armco-Iron — Steel 12Kh18N10T” / Defektoskopiya. 2011. N 6. P. 16 – 30 [in Russian].
12. Gorkunov É. S., Subachev Yu. V., Zadvorkin S. M., et al. Effect of Heat Treatment and Elastoplastic Deformation on the Magnetic Properties of Powdered Steel 50N2M / Fiz. Mezomekh. 2011. Vol. 14. N 2. P. 27 – 38 [in Russian].
13. Gorkunov É. S., Smirnov S. V., Rodionova S. S. The Effect of Plastic Deformation on the Damage and Magnetic Characteristics of Low-Carbon Steel / Fiz. Mezomekh. 2003. Vol. 6. N 5. P. 101 – 108 [in Russian].
14. Kuleev V. G., Tsar'kova T. P., Kazantseva Zh. V. The Effect of Plastic Deformations on the Dependence of Residual Magnetization of Steels on Elastic Tensile Stresses / Fiz. Met. Metalloved. 2009. Vol. 107. Issue 5. P. 468 – 471 [in Russian].
15. Gorkunov É. S. Different States of Remanent Magnetization and their Resistance to External Influences. To the Question of

- the "Method of Magnetic Memory" / Defektoskopiya. 2014. N 11. P. 3 – 21 [in Russian].
16. **Gorkunov É. S., Yakushenko E. I., Zadvorkin S. M., Mushnikov A. N.** Effect of Elastic Deformations on the Magnetic Characteristics of Chromium-Nickel Steels / Fiz. Met. Metalloved. 2015. Vol. 116. N 2. P. 156 – 164 [in Russian].
 17. **Mikheev M. N., Gorkunov É. S.** Magnetic Methods for Controlling the Quenching and Subsequent Release of Products from Low-Alloy Structural Steels / Magnetic Methods of Nondestructive Testing: a collection of articles. — Sverdlovsk: UNT's AN SSSR, 1979. P. 3 – 14 [in Russian].
 18. **Tomáš I.** Non-destructive magnetic adaptive testing of ferromagnetic materials / J. Magn. Magn. Mater. 2004. Vol. 268. Issue 1 – 2. P. 178 – 185.
 19. **Vértesy G., Tomáš I., Mészáros I.** Non-destructive indication of plastic deformation of cold-rolled stainless steel by magnetic adaptive testing / J. Magn. Magn. Mater. 2007. Vol. 310. Issue 1. P. 76 – 82.
 20. **Sandomirskii S. G.** Calculation of the Magnetization Curve and Minor Hysteresis Loops of Ferromagnetic Materials Based on the Main Magnetic Parameters / Élektrichestvo. 2010. N 1. P. 61 – 64 [in Russian].
 21. **Sandomirskii S. G.** Analysis of the Structural and Phase Sensitivity of the Coercive Force of the Minor Hysteresis Loops of Steels / Metally. 2014. N 2. P. 37 – 43 [in Russian].
 22. **Sandomirskii S. G.** Analysis of the Effect of Heat Treatment of Steels on their Remanent Magnetization on Minor Loops of Magnetic Hysteresis / Stal'. 2016. N 4. P. 55 – 59 [in Russian].
 23. **Sandomirskii S. G.** Calculation of the Change in Magnetization on the Minor Hysteresis Loops of Steels Based on the Basic Magnetic Parameters of the Saturation Hysteresis Loop / Élektrichestvo. 2016. N 12. P. 39 – 43 [in Russian].
 24. **Sandomirskii S. G.** Calculation of the Main Magnetization Curve of Structural Steels Based on Parameter Measurements of the Saturation Hysteresis Loop / Izmerit. Tekhn. 2017. N 2. P. 54 – 57 [in Russian].
 25. **Sandomirskii S. G.** Calculation and Analysis of the Density of Specific Magnetic Losses on Hysteresis During Magnetization Reversal of Steels on the Minor Loops of Magnetic Hysteresis / Élektrotehnika. 2018. N 3. P. 65 – 69 [in Russian].
 26. **Mel'gui M. A., Shidlovskaya É. A.** Experimental Check of Analytical Expressions for Nonlinear Properties of Ferromagnetic Materials / Defektoskopiya. 1987. N 11. P. 11 – 18 [in Russian].
 27. **Mel'gui M. A.** Formulas for describing the nonlinear and hysteretic properties of ferromagnets / Defektoskopiya. 1987. N 11. P. 3 – 10 [in Russian].
 28. **Mel'gui M. A., Sandomirskaya E. G.** The Relationship Between the Coercive Force of the Saturation Static Cycle of Magnetic Hysteresis and the Parameters of Minor Cycles During Dynamic Magnetization Reversal / Vestsi AN BSSR. Ser. Fiz.-Tékh. Navuk. 1988. N 4. P. 77 – 81 [in Russian].
 29. **Sandomirskii S. G.** Possibilities and limitations in the use of measurements of the relaxation magnetic parameters of steels in magnetic structural analysis (review) / V Mire Nerazrush. Kontr. 2013. N 4. P. 5 – 11 [in Russian].
 30. **Klyuev V. V., Sandomirskii S. G.** Analysis and synthesis of structure-sensitive magnetic parameters of steels. — Moscow: Spektr, 2017. — 248 p. [in Russian].

Обмен опытом

Exchange of Experience

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-45-48

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СТАЛИ 30ХГСА
НА ФОРМООБРАЗОВАНИЕ ЗАГОТОВОК КРУГЛОЙ ФОРМЫ
МЕТОДОМ ПЛАСТИЧЕСКОГО ИЗГИБА**© **Дмитрий Юрьевич Магин, Александр Анатольевич Хлыбов**

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия;
e-mail: dmizy@inbox.ru

*Статья поступила 2 марта 2018 г. Поступила после доработки 4 апреля 2018 г.
Принята к публикации 11 апреля 2018 г.*

Представлены результаты исследования влияния структуры и свойств стали 30ХГСА на формообразование заготовок круглой формы методом пластического изгиба. Наблюдали, что в исходном состоянии прутки стали в процессе гибки разрушаются. Методами механических испытаний и металлографического анализа установили, что сталь при поставке имеет структуру пластинчатого перлита. Провели сравнительную оценку структуры и свойств материала в исходном состоянии (поставка) и после дополнительной термообработки — сфероидизирующего отжига. Полученные результаты показали, что после отжига металл обладает более высокими пластическими свойствами и структурой зернистого перлита. Образование зернистого перлита свидетельствует о делении пластинок перлита на более мелкие частицы и их дальнейшем округлении. Экспериментально получены значения механических параметров стали после дополнительной циклической термообработки, обеспечивающие процесс гибки прутка в заготовку круглой формы без его разрушения. Предложенный режим сфероидизирующего отжига может применяться для повышения характеристик пластичности металла при формообразовании изделий методом пластического изгиба.

Ключевые слова: пластический изгиб; заготовка; разрушение; структура; пластичность; циклическая термообработка; сталь 30ХГСА.

**THE EFFECT OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF STEEL 30KHGSA
ON THE SHAPING OF ROUND BLANKS USING PLASTIC BENDING**© **Dmitry Yu. Magin, Alexander A. Khlybov**

R. E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia; e-mail: dmizy@inbox.ru

Received March 2, 2018. Revised April 4, 2018. Accepted April 11, 2018.

The influence of the structure and properties of 30KhGSA steel on the shaping of round-shaped blanks using the method of plastic bending is studied. Bending of the initial steel rod sample results in the sample fracture. Methods of mechanical tests and metallographic analysis used in the study showed that the steel sample in the initial state has a structure of lamellar perlite. A comparative evaluation of the structure and properties of the steel samples prior to and after additional heat treatment (spheroidizing annealing) revealed that annealing enhanced the plastic properties of the sample and changed the sample structure from lamellar to globular perlite. Formation of the granular perlite structure indicates the division of the plates into smaller particles and their further spheroidization due to transferring carbon through the surrounding solid solution. Thus, additional cyclic heat treatment of steel in the state of delivery, allowed us to solve the problem of the rod fracture upon subsequent plastic bending. As a result of the research, the values of the mechanical properties of steel were obtained experimentally, which ensure the process of bending the rod into a round shaped blank without destroying it. The proposed mode of cyclic heat treatment (spheroidizing annealing) can be used to improve the plasticity characteristics of the metal upon shaping by the method of plastic bending.

Keywords: plastic bending; billet; fracture; structure; plasticity; cyclic heat treatment; steel 30KhGSA.

В технологии формообразования заготовок широко используют методы пластической деформации. Они обеспечивают высокую производительность процесса изготовления и необходимое качество изделий [1, 2].

Формообразование методом пластического изгиба основывается на свойстве пластичности используемого металла [3]. При этом пластические характеристики материала зависят от многих факторов: температуры; степени и скорости деформации; схемы напряженного состояния; химического состава; структуры и др.

Пластическая деформация твердых тел происходит в результате смещения атомов по кристаллографическим плоскостям, в которых расположено наибольшее количество атомов. В результате искажения кристаллической решетки — наклепа при деформации в холодном состоянии — свойства кристалла меняются: увеличиваются твердость, прочность, хрупкость, уменьшаются пластичность, вязкость, коррозионная стойкость, электропроводность [2].

Известно, что гибка металла [4] сопровождается неравномерной деформацией отдельных его частей. Так, если изгибать металлический прут, то наружные его слои растягиваются, а внутренние — сжимаются. При больших нагрузках, когда возникшие напряжения превышают предел текучести, в прутке возникают остаточные деформации (после снятия усилия изделие остается изогнутым).

Цель работы — исследование влияния структуры и пластических свойств стали 30ХГСА на процесс формообразования изделия круглой формы методом пластического изгиба.

Механические испытания образцов из стали 30ХГСА на растяжение проводили на универсальной разрывной машине Tinius Olsen ST-10, термическую обработку — в шахтной электропечи «СПЦМ 6.6/9,5», химический анализ — с помощью спектрометра OBLF WSN 750-II (химический состав стали, %: 0,33 C; 1,025 Cr; 1,03 Mn;

1,11 Si). Для измерения твердости использовали твердомер «ТК-1». Микроструктуру исследовали с помощью микроскопа KEYENCE VHX-1000 ($\times 1000$) по стандартной методике [8]. Предварительно полированные образцы травили при комнатной температуре, для чего использовали 4 %-ный раствор азотной кислоты.

Гибку осуществляли на гибочной машине MRP KB-14 при нормальных температурах (холодная деформация). Скорость гибки составляла 40 изделий в минуту. Основные габаритные размеры изделия представлены на рис. 1. В процессе гибки образца (исходное состояние) в изделие круглой формы фиксировали разрушение металла (рис. 2).

Механические характеристики определяли на стандартных образцах [7] в исходном состоянии (поставка) и после циклической термообработки — сфероидизирующего отжига. Режим отжига представлен на рис. 3. Полученные результаты — в таблице и на рис. 4.

Видно, что сталь в исходном состоянии — смесь феррита и пластинчатого перлита, в котором цементит имеет форму тонких пластинок, расположенных слоями в поле феррита. Такая микроструктура характерна для нормализованного состояния.

Результаты механических испытаний на растяжение свидетельствуют о высокой прочности и низкой пластичности металла, которые он приобретает в процессе прокатки. Соответственно, недостаточная пластичность стали в процессе пластического изгиба, выполняемого без дополнительного подогрева, приводит к ее разрушению.

Экспериментальные данные (см. таблицу) по основным показателям пластичности [6] показывают, что сталь после сфероидизирующего отжига более пластична по сравнению с исходным состоянием. Вместе с тем снижение прочности и твердости указывает на то, что прочностные характеристики доэвтектоидной стали с зернистой структурой ниже по сравнению с пластинчатой [3].

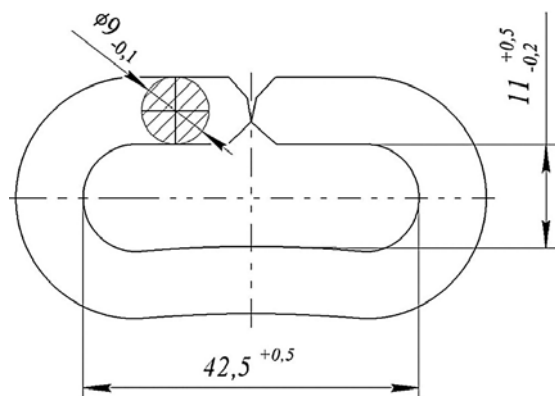


Рис. 1. Основные габаритные размеры изделия

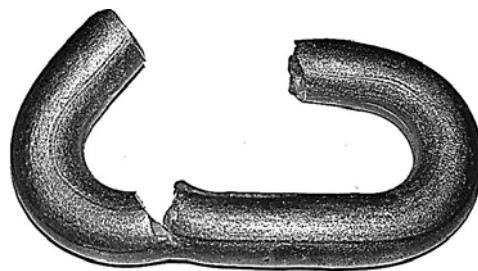


Рис. 2. Вид разрушенного прутка в процессе пластического изгиба в заготовку круглой формы

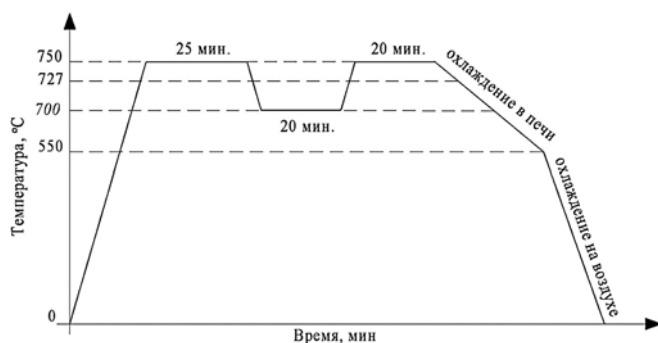


Рис. 3. Режим сфероидизирующего (циклического) отжига

Улучшение пластичности подтверждает гибка образцов, прошедших термическую обработку. При формообразовании в изделие разрушения металла не наблюдали.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что микроструктура термообработанной стали — смесь феррита и зернистого перлита. Превращение пластинчатого перлита в зернистый происходит в результате циклического нагрева до примерно 750 (см. рис. 3) и последующего охлаждения до 700 °C (в обоих случаях с выдержкой, рассчитанной по габаритным размерам термообрабатываемого прутка). Это приводит к делению пластинок цементита на более мелкие частицы с дальнейшим их округлением.

В процессе выплавки стали и ее пластической деформации в профиль образца в цементите формируется дислокационная структура с потенциальными местами деления пластинки (субграницами) [9]. Деление цементитных пластинок происходит в наиболее тонких участках, а также в местах выхода субграниц на межфазовую поверхность раздела цементит – аустенит [5].

В месте выхода субграниц неуравновешенность сил поверхностного натяжения вызывает локальное растворение цементита (до такой степени, пока силы не уравниваются), которое, в свою очередь, приводит к образованию остроугольных канавок. Развиваясь, они перерезают пластинку, тем самым разделяя ее.

Растворимость цементитной пластинки зависит от радиуса кривизны и ее поверхности, и та-

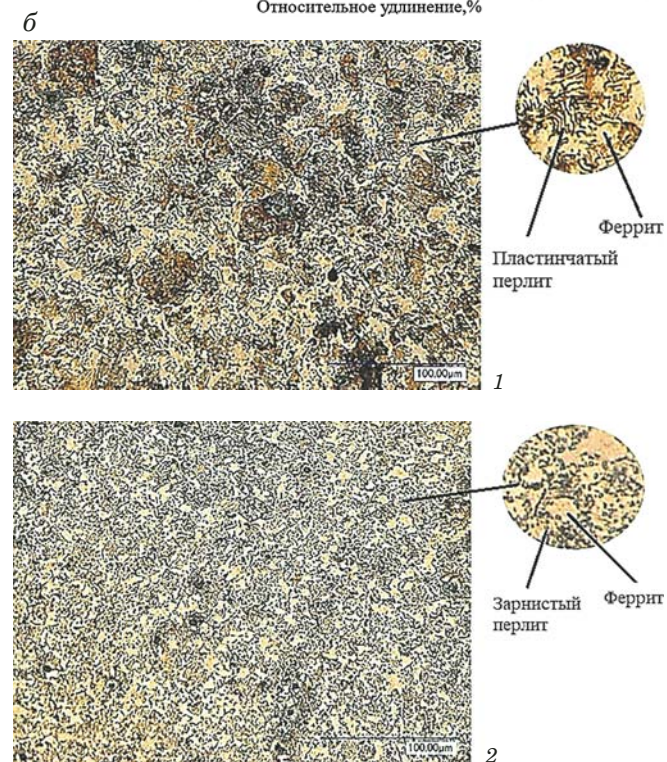
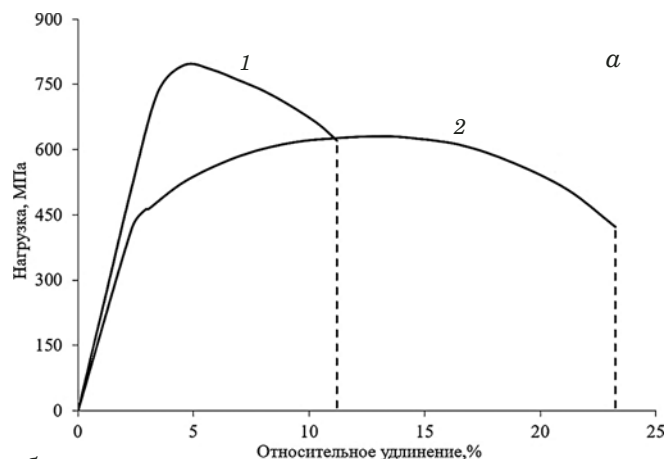


Рис. 4. Зависимости относительного удлинения от приложенной нагрузки (а) и микроструктуры (б) образцов в исходном состоянии (1) и после термической обработки (2)

кая зависимость описывается уравнением Томсона – Фрейдлиха:

$$\ln(C_r/C_\infty) = (2\gamma V)/(kT_r),$$

где C_r , C_∞ — концентрации раствора около межфазной границы с радиусом r и около плоской границы; γ — поверхностная энергия на границе

Механические параметры образцов стали 30ХГСА

Состояние образца	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Временное сопротивление σ_b , МПа	Относительное удлинение δ , %	Относительное сужение ψ , %	Твердость, НВ
Исходное	758	795	11,2	26	200 – 220
После термической обработки	439	631	23,4	48	150

фаз; V — атомный объем; kT — энергия теплового движения частиц.

Видно, что чем меньше радиус кривизны поверхности цементитной пластины, тем выше равновесная концентрация раствора около нее. У выпуклых стенок канавок в цементите концентрация углерода в аустените будет больше, чем около остальной плоской поверхности пластины.

После деления образовавшиеся мелкие частицы цементитных пластинок подвергаются процессу округления.

По границе частиц с малым радиусом кривизны концентрация углерода в аустените повышена. В результате выравнивания состава внутри аустенита его концентрация на участках субгранулы с большим радиусом кривизны, где аустенит пересыщается и выделяет цементит, растет. Одновременно концентрация углерода в аустените по границе частиц уменьшается, что приводит к их растворению. В итоге растворение цементита на участках с меньшим радиусом кривизны и выделение его в местах с большим радиусом ведет к округлению частиц.

Округление частиц цементита [5] приводит к образованию зернистой структуры стали и, как следствие, более высоким ее пластическим свойствам.

Таким образом, дополнительная циклическая термообработка высокопрочной стали 30ХГСА (сфероидизирующий отжиг) значительно улучшает ее пластические свойства при незначительном снижении прочностных характеристик, что достигается формированием после отжига зернистой структуры перлита (в отличие от пластинчатой в исходном состоянии). При этом механические характеристики металла позволяют осуществлять гибку стального прутка в заготовку круглой формы методом пластического изгиба без его разрушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аносов Ю. М., Бекренев Л. Л., Дурнев В. Д., и др. Основы отраслевых технологий и организации производства. — СПб.: Политехника, 2002. — 312 с.
2. Фетисов Г. П., Карпман М. Г., Матюнин В. М. и др. Материаловедение и технология металлов. — М.: Высшая школа, 2000. — 638 с.
3. Плошкин В. В. Материаловедение — М.: Юрайт, 2015. — 463 с.
4. Беляков В. И., Резниченко Н. К., Мовшович А. Я. и др. Формообразование деталей методом пластического изгиба: сб. науч. тр. / Харьковский университет воздушных сил. — Харьков: АНПРЖ, ХНУРЭ, 2011. — 316 с.
5. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 480 с.
6. Двоеглазов Г. А. Материаловедение — Ростов-на-Дону: Феникс, 2015. — 445 с.
7. ГОСТ 1497–84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. — М.: Изд-во стандартов, 1984. — 26 с.
8. ГОСТ 8233–56. Сталь. Эталоны микроструктуры. — М.: Изд-во стандартов, 1956. — 12 с.
9. Счастливцев В. М., Мирзаев Д. А., Яковлева И. Л. и др. Перлит в углеродистых сталях. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006. — 312 с.

REFERENCES

1. Anosov Yu. M., Bekrenev L. L., Durnev V. D., et al. Fundamentals of industry technologies and production organization. — St. Petersburg: Politehnika, 2002. — 312 p. [in Russian].
2. Fetisov G. P., Karpman M. G., Matyunin V. M., et al. Materials Science and Technology of Metals. — Moscow: Vysshaya shkola, 2000. — 638 p. [in Russian].
3. Ploshkin V. V. Materials Science. — Moscow: Yurait, 2015. — 463 p. [in Russian].
4. Belyakov V. I., Reznichenko N. K., Movshovich A. Ya., et al. Molding of parts by the method of plastic bending: collection of scientific works / Kharkov airforce university. — Kharkov: ANPRZh, KnNURE, 2011. — 316 p. [in Russian].
5. Novikov I. I. Theory of heat treatment of metals. — Moscow: Metallurgiya, 1986. — 480 p. [in Russian].
6. Dvoeglazov G. A. Materials Science. — Rostov-on-Don: Feniks, 2015. — 445 p. [in Russian].
7. State Standard GOST 1497–84. Metals. Methods of tension test. — Moscow: Izd. standartov, 1984. — 26 p. [in Russian].
8. State Standard GOST 8233–56. Steel. Microstructure standards. — Moscow: Izd. standartov, 1956. — 12 p. [in Russian].
9. Schastlivtsev V. M., Mirzaev D. A., Yakovleva I. L., et al. Perlite in carbon steels. — Yekaterinburg: UrO RAN, 2006. — 312 p. [in Russian].

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-49-56

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЧНОСТИ И РЕСУРСА
МЕТАЛЛОКОМПОЗИТНЫХ БАКОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

© Анатолий Михайлович Лепихин¹, Владимир Викторович
Москвичев¹, Андрей Ефимович Буров¹, Евгений
Валерьевич Анискович¹, Анатолий Петрович Черняев²,
Владимир Иванович Халиманович³

¹ Красноярский филиал Института вычислительных технологий СО РАН, г. Красноярск, Россия; e-mail: aml@ict.nsc.ru

² Научно-производственное предприятие «СибЭРА», г. Красноярск, Россия. e-mail: sib_era@sib.kras.ru

³ АО «Информационные спутниковые системы» им. акад. М. Ф. Решетнева, г. Железногорск, Россия.

*Статья поступила 13 февраля 2018 г. Поступила после доработки 9 октября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Представлены результаты уникальных экспериментальных исследований прочности и ресурса металлокомпозитного бака высокого давления. Определены механизмы разрушения и оценены характеристики прочности конструкции. Методика исследований включала испытания натурных образцов бака на прочность при кратковременном статическом, длительном статическом и циклическом нагружениях внутренним пневматическим давлением. Приведены обобщающие результаты испытаний и данные визуально-измерительного, инструментального и акустико-эмиссионного контроля процессов деформирования, накопления повреждений и разрушения натурных образцов бака. Представлен анализ прочности и жесткости конструкции при воздействии внутреннего пневматического давления. Экспериментально установлены виды предельных состояний бака и коэффициенты запаса прочности по разрушающему давлению. Исследованы особенности напряженно-деформированного состояния натурных образцов бака при циклическом и длительном статическом нагружениях. Выявлены локальные перераспределения напряжений и деформаций в слоях композитной оболочки, обусловленные наложением полей технологических напряжений, напряжений от внутреннего давления и действием слабо выраженных процессов низкотемпературной ползучести композитного материала. Установлены особенности механизмов разрушения бака с учетом процессов деформирования металлического лайнера. Представлены расчетно-экспериментальные оценки энергетического потенциала разрушения и размеров зоны поражения при разрушении бака. Обобщенный анализ результатов испытаний показал, что бак имеет высокие прочностные и ресурсные характеристики, удовлетворяющие требованиям проектной документации. Разработанная конструкция может рассматриваться как основа для создания серии баков различной емкости для использования в космических аппаратах тяжелого, среднего и легкого классов. Результаты экспериментов хорошо согласуются с данными численных расчетов напряженно-деформированного состояния и анализа механизмов разрушения, что указывает на адекватность использованных расчетных моделей.

Ключевые слова: металлокомпозитный бак; прочность; ресурс; испытания; разрушение; акустико-эмиссионный контроль.

**EXPERIMENTAL STUDY OF THE STRENGTH AND DURABILITY
OF METAL-COMPOSITE HIGH-PRESSURE TANKS**

© Anatoly M. Lepikhin¹, Vladimir V. Moskvichev¹, Andrey E. Burov¹,
Evgeny V. Aniskovich¹, Anatoly P. Cherniaev², Vladimir I. Khalimanovich³

¹ Krasnoyarsk branch of the Institute of computational technologies SB RAS, Krasnoyarsk, Russia; e-mail: aml@ict.nsc.ru

² Research and Production Enterprise "SibERA", Krasnoyarsk, Russia; e-mail: sib_era@sib.kras.ru

³ JSC Academician M. F. Reshetnev Information Satellite Systems, Geleznogorsk, Russia.

Received February 13, 2018. Revised October 9, 2018. Accepted November 25, 2018.

The results of unique experimental studies of the strength and service life of a metal-composite high-pressure tank are presented. The goal of the study is to analyze the fracture mechanisms and evaluate the strength characteristics of the structure. The methodology included tests of full-scale samples of the tank for durability under short-term static, long-term static and cyclic loading with internal pneumatic pressure. Generalized test results and data of visual measurements, instrumental and acoustic-emission control of deformation processes, accumulation of damages and destruction of full-scale tank samples are presented. Analysis of the strength and stiffness of the structure exposed to internal pneumatic pressure is presented. The types of limiting states of the tanks have been established experimentally. Change in the stress-strain state of the tank under cyclic and prolonged static loading is considered. Specific features of the mechanisms of destruction of a metal-composite tank are determined taking into account the role of strain of the metal liner. The calculated and experimental estimates of the energy potential of destruction and the size of the area affected upon destruction of the tank are presented. Analysis of test results showed that the tank has high strength and resource characteristics that meet the requirements of the design documentation. The results of the experiments are in good agreement with the results of numerical calculations and analysis of the stress-strain state and mechanisms of destruction of the metal-composite tank.

Keywords: metal-composite tank, strength, service life, testing, fracture, acoustic-emission control.

Металлокомпозитные конструкции сосудов различного назначения находят широкое применение в авиационной и ракетно-космической технике. Малая масса и высокая прочность металлокомпозитных баков позволяют запасать объемы расходного тела, достаточные для обеспечения работоспособности космических аппаратов в течение заданного срока активного существования (САС) космического аппарата. Высокие уровни рабочих давлений и жесткие требования к надежности таких баков диктуют необходимость всестороннего расчетно-экспериментального обоснования их конструкции и оценки предельных рабочих параметров.

Рассматриваемая в статье конструкция металлокомпозитного бака высокого давления (МКБВД) разработана учеными Центрального научно-исследовательского института специального машиностроения совместно со специалистами предприятия «Информационные спутниковые системы» имени академика М. Ф. Решетнева для электрореактивных двигателей космических аппаратов. Основная функция МКБВД заключается в хранении необходимого объема рабочего тела (ксенона). По техническим условиям давление разрушения для бака с запасом ксенона 350 кг (Тип-1) должно быть не менее $(13,5 \pm 0,5)$ МПа, а для бака с запасом ксенона 500 кг (Тип-2) — $(18,9 \pm 0,5)$ МПа. САС — не менее 15 лет при вероятности безотказной работы не ниже 0,999. Для обеспечения указанных параметров решали задачи выбора оптимальной формы бака и конструкционных материалов, а также обоснования методов конструктивно-технологического исполнения [1, 2]. Отдельный блок задач составляли оценки прочности, ресурса, надежности, безопасности МКБВД и оценки его соответствия условиям длительной эксплуатации на орбите. Для их решения использовали расчетно-экспери-

ментальные методы [3, 4]. Некоторые предварительные экспериментальные оценки прочности и герметичности МКБВД изложены в работе [5]. В данной статье представлены обобщенные итоговые результаты испытаний МКБВД на прочность при кратковременном статическом, длительном статическом и циклическом нагружении внутренним пневматическим давлением.

Экспериментальные исследования проводили на натурных образцах МКБВД, изготовленных и испытанных в соответствии с требованиями конструкторской документации. Конструктивно МКБВД представляли собой осесимметричную эллипсоидную оболочку вращения, состоящую из тонкостенного металлического сосуда (лейнера) и композитной оболочки. Металлический лейнер обеспечивает герметичность МКБВД, а композитная оболочка — его прочность. Лейнер — тонкостенная сварная емкость из титанового сплава, состоящая из двух днищ переменной толщины, сваренных между собой на подкладном кольце, и двух фланцев. Днища изготавливали методом раскатки из листа ВТ1-0 1,5 по ГОСТ 22178–76, композитную силовую оболочку — спирально-кольцевым методом непрерывной намотки на лейнер пакетов угольных волокон в несколько слоев. Материал волокон — IMS-60. В качестве связующего использовали эпоксидную смолу ЭД-И или ЭДУ.

Методика экспериментальных исследований включала испытания на прочность до разрушения при кратковременном статическом нагружении и ресурсные испытания при длительном статическом и циклическом нагружениях внутренним пневматическим давлением. При кратковременном статическом нагружении было испытано 15 образцов, при длительном статическом нагружении — один образец, при циклическом нагружении — один образец. В отличие от обыч-

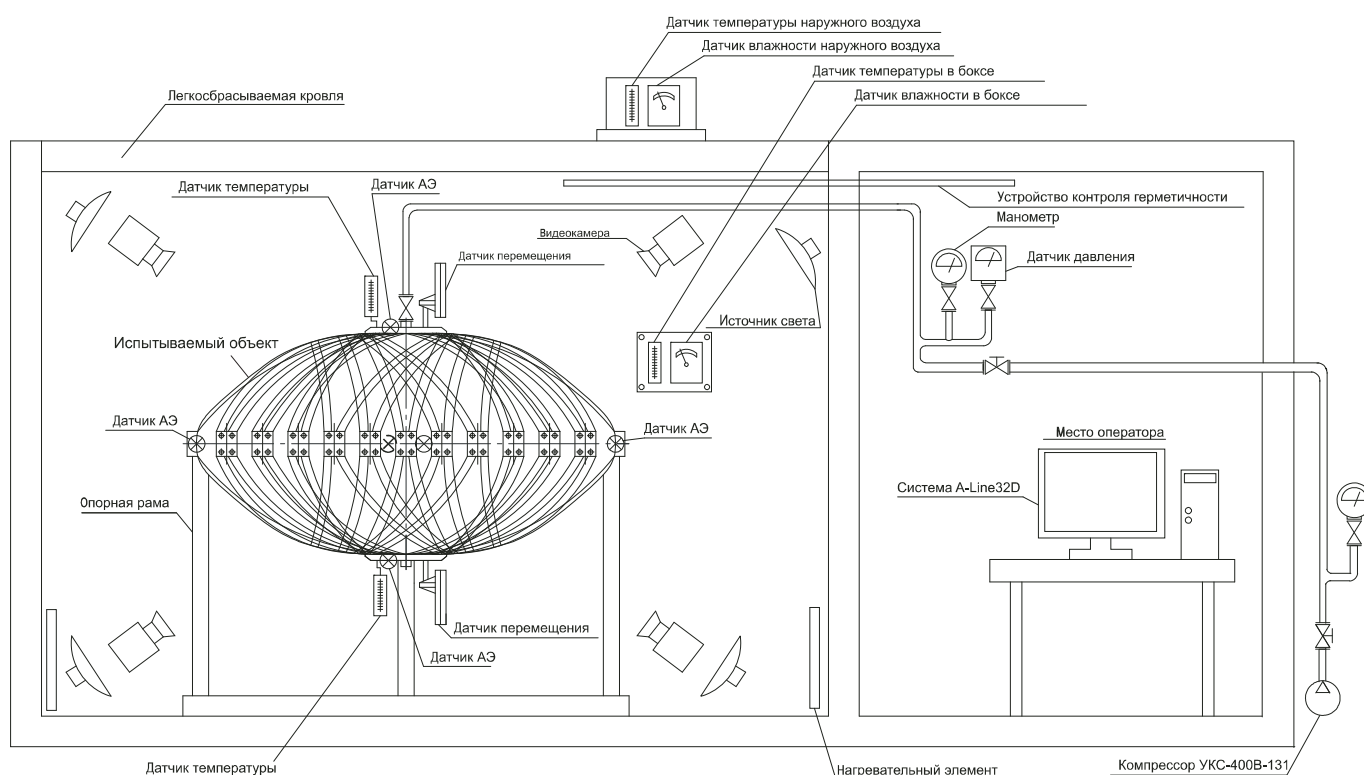


Рис. 1. Схема испытательного стенда

но проводимых гидравлических испытаний сосудов данные испытания проводили при пневматическом нагружении, что обеспечило уникальность полученных результатов.

Испытания на прочность до разрушения и ресурсные испытания при длительном нагружении проводили с использованием специально разработанных испытательных стендов (рис. 1). Стенд испытаний до разрушения был смонтирован в полевых условиях и состоял из взрывозащищенного бункера размерами $3,0 \times 2,0 \times 1,5$ м, выполненного из железобетонных блоков ФБС СБ-4-12, металлического каркаса для установки и закрепления МКБВД и приборов, воздушного компрессора УКС-400В-131, воздуховода высокого давления, запорной и контрольно-измерительной арматуры. В отличие от указанного стенда бокс для длительных испытаний имел закрытое исполнение с герметизируемой легкосбрасываемой кровлей и системой автоматического поддержания в нем заданной температуры и влажности воздуха.

В процессе испытаний проводили измерения перемещений по малой и большой осям баков с использованием датчиков линейных перемещений типа ЛИР-7М. Напряженно-деформированное состояние контролировали с использованием резистивных датчиков (тензорезисторы KFW-5-350-C1-11L1M2R) и измерительного модуля LTR212, техническое состояние МКБВД в про-

цессе нагружения — с помощью системы акустико-эмиссионного (АЭ) контроля A-Line 32D. Сигналы АЭ регистрировали шестью преобразователями, два из которых устанавливали на фланцах лейнера и четыре — на композитной оболочке (равномерно по экватору). Результаты АЭ контроля обрабатывали по методике работы [6]. Для контроля герметичности использовали пенополимерный индикатор ППИ-2, который наносили на поверхность бака непосредственно перед нагружением. Для видеонаблюдения состояния бака использовали видеокamera GF-IR-1353X и СК-F-361IR. Перемещения и изображения с видеокamera записывали непрерывно и выводили на экран контрольного монитора. Общий вид баков перед испытаниями с установленными контрольно-измерительными средствами представлен на рис. 2.

Нагружение МКБВД в процессе испытаний до разрушения проводили компрессором УКС-400В-131 ступенчато, с выдержками при определенных давлениях для проведения АЭ контроля. Число ступеней — от 6 до 10 — зависело от давления наступления предельного состояния бака.

Нагружение МКБВД при ресурсных испытаниях также проводили компрессором УКС-400В-131 до заданного рабочего давления. Затем компрессор отключали, запорный клапан системы подачи воздуха перекрывали и давление поддерживали постоянным в течение всего времени

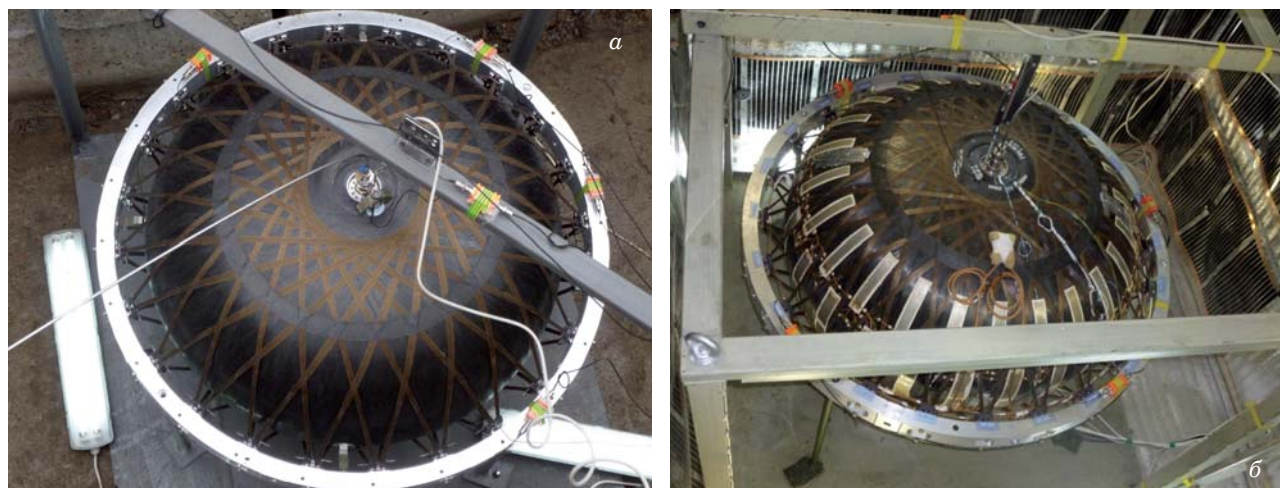


Рис. 2. Общий вид МКБВД в бункере для испытаний до разрушения (а) и в боксе для испытаний на длительную прочность (б)

испытаний (три года). Параметры состояния бака (давление, температура, перемещения, показания тензодатчиков) фиксировали дважды в неделю. АЭ контроль проводили после нагружения бака до заданного давления и далее — с интервалом один раз в месяц.

Циклическое нагружение бака осуществляли компрессором УКС-400В-131 в производственном помещении. Параметры цикла нагружения выбирали с учетом особенностей деформирования лейнера: максимальное давление $P_{\max} = 10$ МПа (1,25 от рабочего давления), минимальное давление $P_{\min} = 5$ МПа (минимальное давление, при

котором в лейнере возникают локальные зоны пластических деформаций). Число циклов нагружения принимали равным числу рабочих циклов, заданных конструкторской документацией, умноженному на коэффициент запаса по циклам нагружения (для конструкций сосудов космических аппаратов принимается не ниже 7); оно составило 82 цикла. При этом 70 циклов имели выдержки в течение 5 мин на $P_{\max}$ и $P_{\min}$ для учета эффектов кратковременной релаксации деформаций. После 25 циклов выполняли один цикл перегрузки с максимальным давлением 13 МПа. Последние 10 циклов нагружения осуществляли без выдержки. Акустико-эмиссионный контроль проводили в течение первых 15 циклов нагружения.

Обобщенные результаты испытаний на прочность до разрушения представлены в табл. 1. Видно, что для большинства МКБВД (Тип-1) предельным состоянием стало нарушение герме-

Таблица 1. Результаты испытаний МКБВД при статическом нагружении

Номер МКБВД	Давление разрушения, МПа	Вид ПС	Перемещения, мм
T1-01	24,7	ПС-2	—
T1-12	21	ПС-1	11,6
T1-15	16,8	ПС-1	11,8
T1-02 ¹	11,7	ПС-1	—
T1-21	15,2	ПС-1	10,7
T1-22 ¹	13,5	ПС-1	9,7
T1-31 ²	20	—	10,7
T1-32	27,5	ПС-2	8,4
T1-33	15	ПС-1	7,9
T1-34	18	—	8,6
T1-23	18,4	ПС-1	9,8
T2-03	33	ПС-2	8,4
T2-01	35	ПС-2	8,5
T2-04	31,7	ПС-2	8,6
T2-05	32	ПС-2	6,0
T1-13	Длит. нагруж.	—	5,1 – 7,5

¹ Баки с дефектами сварных швов.

² Баки после циклического нагружения (82 цикла).

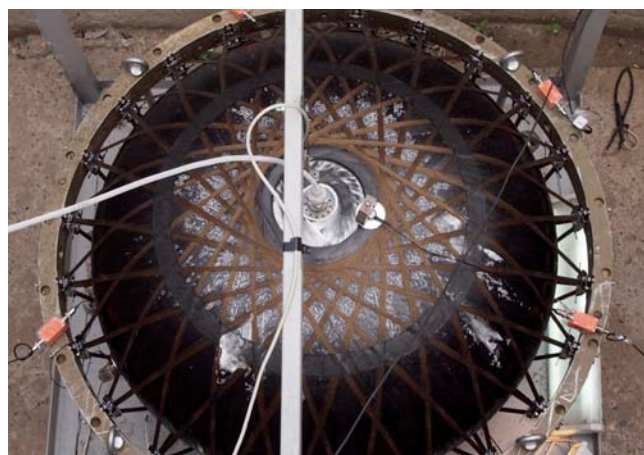


Рис. 3. Вид бака при потере герметичности (вспенивании полимерного индикатора)



Рис. 4. Характер повреждений бака при испытаниях: *а* — разрушение сварного соединения; *б* — потеря устойчивости лайнера

тичности (ПС-1). Факт нарушения герметичности определяли по вспениванию полимерного индикатора ППИ-2 (рис. 3) и по данным АЭ контроля. Для установления причин потери герметичности были проведены вскрытия (удаления) части композитной оболочки баков в зоне вспенивания индикатора.

Визуально-измерительным контролем были обнаружены разрушения сварных соединений расходного фланца с днищем лайнера и характерная локальная потеря устойчивости стенки лайнера (рис. 4). Механизм потери устойчивости установлен и описан при проведении численных расчетов напряженно-деформированного состояния [3, 4]. Металлографические исследования показали, что разрушения соединений произошли по механизму истощения прочностных свойств металла зоны термического влияния. Указанные разрушения обусловлены высокими уровнями локальных деформаций [3]. Имеющийся разброс давлений потери герметичности можно отнести к естественному разбросу механических свойств сварного соединения и жесткости композитной оболочки. Исключение составляют баки № Т1-02 и Т1-22, сварные соединения которых имели технологические дефекты.

По результатам анализа механизмов потери герметичности баков и указанных численных расчетов напряженно-деформированного состояния были изменены конструкции фланцев и силовой оболочки (число слоев композита увеличено с 7 до 9), что позволило существенно повысить жесткость и прочность баков. В результате этого удалось исключить предельные состояния в виде потери герметичности.

При дальнейших испытаниях МКБВД фиксировали предельные состояния в виде разрушений баков (ПС-2) при уровнях давлений, су-

щественно превышающих расчетные проектные давления разрушения. В данном случае коэффициенты запаса прочности существенно превышали величину, заданную техническими условиями. Следует отметить, что разрушения МКБВД сопровождались ударной волной и выбросом фрагментов бака из бункера на высоту до 50 м. Радиус разлета осколков и фрагментов составил 30 – 40 м, а мелких фракций композитной оболочки — до 50 м. Расчеты по методике [7] показали, что тротиловый эквивалент взрыва — около 2 кг для МКБВД (Тип-1) и до 3 кг для МКБВД (Тип-2).

Анализ данных АЭ контроля МКБВД в процессе испытаний позволил заключить, что при давлении до 5 МПа происходит преимущественное деформирование лайнера без трения его о поверхность композитной оболочки. На это указывает наличие единичных источников АЭ сигналов, фиксируемых датчиками, установленными на фланцах. При давлении свыше 5 – 8 МПа зафиксировано нарастающее число АЭ источников от датчиков на композитной оболочке. Следует отметить, что область АЭ активности на этом этапе нагружения совпадает с выявленной при указанных выше численных расчетах зоной активного трения поверхностей лайнера и композитной оболочки. При давлении свыше 11 МПа отмечены АЭ сигналы, обусловленные растрескиванием матрицы и скольжением слоев композитной оболочки. В диапазоне давлений 15,0 – 17,0 МПа выявлены критические источники АЭ III класса, отражающие процессы разрушения волокон композита и формирования локальных кластеров повреждений. При дальнейшем повышении давления (свыше 20 – 22 МПа) зафиксированы катастрофические источники АЭ IV класса, обусловленные процессами развития

очаговых повреждений с множественными разрывами волокон. За несколько секунд до разрушения отмечен резкий рост суммарной активности по каналу АЭ датчика на фланце лейнера. Наиболее вероятным источником такой активности можно считать процесс разрушения лейнера.

Интересные результаты показали измерения перемещений по осям баков в меридиональной и экваториальной плоскостях. Установлено, что перемещения в меридиональной плоскости (по малой оси) находятся в пределах 7,9 – 11,8 мм для МКБВД (Тип-1) и 6,0 – 9,8 мм для более жестких конструкций МКБВД (Тип-2). Сравнительные диаграммы перемещений представлены на рис. 5. Из него следует, что для МКБВД (Тип-1) можно выделить три зоны деформирования. Первая зона находится в пределах давлений до 4 МПа и характеризуется нелинейностью диаграмм перемещений, которую можно объяснить влиянием начальных несовершенств формы баков. Во второй области, при давлениях от 4 до 16 МПа, наблюдается практически линейный рост перемещений. При этих давлениях расширение бака происходит преимущественно в направлении малой оси при незначительных перемещениях в экваториальной плоскости. При давлениях свыше 16 – 17 МПа запас деформативности бака по малой оси исчерпывается и начинается деформирование бака по всему контуру, в том числе и в экваториальной плоскости, с соответствующим снижением темпа нарастания деформаций по малой оси. Вследствие этого возникает третья область нелинейности диаграмм вплоть до момента потери герметичности или разрушения бака.

Более высокая «жесткость» конструкции баков с 9-слойным исполнением композитной оболочки (МКБВД, Тип-2) по сравнению с 7-слойным привела к изменению картины их деформирования и разрушения. Фактически диаграммы перемещений оказались нелинейными во всем диапазоне давлений. Совпадение величин перемещений для баков Тип-2 и Тип-1 имело место только в диапазоне давлений до 4 МПа. Далее

наблюдалось нарастающее отклонение перемещений от полученных ранее результатов. Следует отметить, что в диапазоне давлений от 4 до 18 – 20 МПа деформирование баков происходило преимущественно в направлении малой оси. При давлениях свыше 20 МПа рост перемещений в направлении малой оси прекращался, а в ряде случаев даже отмечалось их незначительное снижение по мере роста давления. Снижение перемещений по малой оси связано с более высоким темпом нарастания перемещений по большой оси бака. Величина этих перемещений перед разрушением достигала 2 мм (для 7-слойных баков эти перемещения не превышали 0,5 мм). Особенности механизма разрушения 9-слойных баков заключались в том, что разрушения инициировались в экваториальной области. На это указывают данные АЭ контроля и анализ фрагментов разрушения.

Испытания на длительную прочность проводили на МКБВД (Тип 1) в течение трех лет. После выдержки бака в течение года при давлении 7,8 МПа его «догружали» до давления 10,8 МПа, соответствующего рабочему давлению для МКБВД (Тип 2). Анализ результатов измерений перемещений в меридиональной плоскости (по малой оси) бака показал, что при давлении 7,8 МПа эти перемещения находились в узком интервале — от 5,11 до 5,52 мм, а при давлении 10,8 МПа — в интервале от 6,8 до 7,52 мм. При этом после повышения давления сначала перемещения образующей бака плавно увеличились на 1,75 мм, а затем плавно уменьшились на 0,03 мм с последующей стабилизацией значений.

Анализ деформаций, полученных по показаниям тензорезисторов, показал следующее. Деформации находятся в узких пределах со слабыми тенденциями изменений средних значений (табл. 2). Деформации в области расходного фланца (тензодатчик № 1) являются сжимающими и находятся в диапазоне $-4,16 \cdot 10^{-4}$ – $-5,14 \cdot 10^{-4}$, снижение их значений происходит плавно. Изменение средних значений деформаций за период испытаний не превышает 10 %. На расстоянии 250 мм от фланца (тензодатчик № 2) деформации находятся в диапазоне $+3,47 \cdot 10^{-4}$ – $+7,57 \cdot 10^{-4}$. В этой зоне нагружены в основном верхние слои композитной оболочки. Изменение средних значений деформаций не превышает 11 %. На расстоянии 600 мм от фланца (тензодатчик № 3) деформации находятся в диапазоне $-2,10 \cdot 10^{-4}$ – $+1,24 \cdot 10^{-4}$. Здесь происходит более существенное изменение деформаций (на 44 %), с переходом от сжатия к растяжению. В экваториальной зоне (тензодатчик № 4) деформации находятся в пределах $+4,37 \cdot 10^{-4}$ – $+6,80 \cdot 10^{-4}$. В этой зоне имеет место плавное уве-

Таблица 2. Статистические параметры деформаций при длительных испытаниях

Номер тензодатчика	Среднее значение в начале испытаний	Среднее значение в конце испытаний	Среднее квадратическое отклонение
1	$-4,65 \cdot 10^{-4}$	$-4,60 \cdot 10^{-4}$	$1,91 \cdot 10^{-5}$
2	$4,50 \cdot 10^{-4}$	$5,02 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$
3	$-2,11 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$4,78 \cdot 10^{-5}$
4	$4,72 \cdot 10^{-4}$	$5,53 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$

Таблица 3. Статистические параметры деформаций при циклических испытаниях

Номер тензо-датчика	Среднее значение в 1 – 26 циклах	Среднее значение в 27 – 82 циклах	Среднее квадратическое отклонение
7	$-7,12 \cdot 10^{-4}$	$-6,22 \cdot 10^{-4}$	$0,03 \cdot 10^{-4}$
6	$7,68 \cdot 10^{-4}$	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$0,08 \cdot 10^{-4}$
8	$7,15 \cdot 10^{-4}$	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$0,05 \cdot 10^{-4}$
5	$-4,24 \cdot 10^{-4}$	$-4,24 \cdot 10^{-4}$	$0,07 \cdot 10^{-4}$

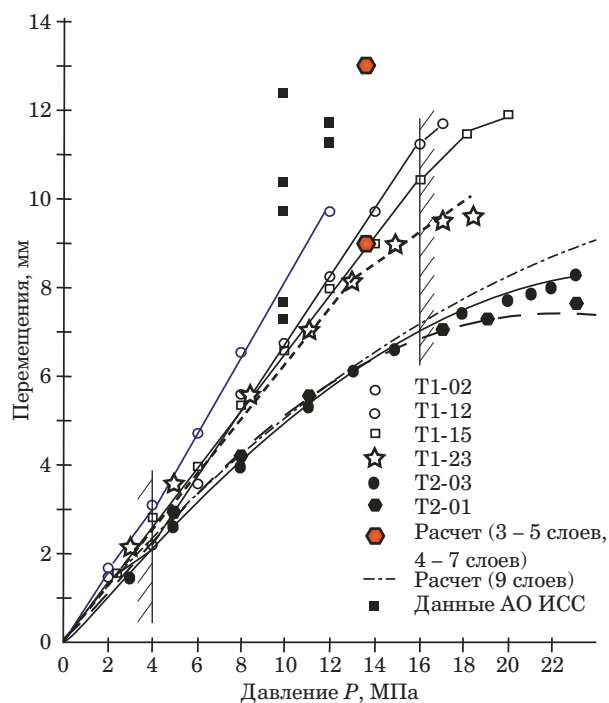
личение деформации слоев композитной оболочки (изменение средних значений деформаций составляет 17 %).

Как следует из полученных результатов, каких-либо существенных тенденций на диаграммах перемещений и деформаций бака, явно свидетельствующих о развивающихся процессах ползучести конструкции, не отмечается. Можно полагать, что происходят процессы локальных перераспределений напряжений и деформаций в верхних слоях композитной оболочки, обусловленных наложением сложной картины технологических напряжений, напряжений от внутреннего давления и слабо выраженных процессов низкотемпературной ползучести композитного материала. Повышение давления на втором этапе испытаний не привело к значимому росту деформаций. Фиксируемый уровень деформаций в целом соответствовал результатам расчетов [4, 5].

По данным испытаний можно полагать, что МКБВД обладает ресурсом не ниже указанных трех лет при заданных рабочих давлениях. Данный тезис будет проверен в ходе дальнейших испытаний и расчетных оценок с использованием известных моделей ползучести композитных материалов данного класса.

Циклические испытания проводили на МКБВД (Тип-1). Для обеспечения безопасности бак предварительно заполняли водой. Затем осуществляли пневматическое циклическое нагружение компрессором УКС-400В-131. В процессе испытаний с 1 по 70 цикл нагружения выявлены незначительные изменения деформаций, свидетельствующие о процессах перераспределения напряжений в композитном материале (табл. 3). При нагружениях с 71 по 82 цикл каких-либо особых изменений деформаций не наблюдали. Уровень зафиксированных деформаций сопоставим с указанными выше значениями при испытаниях бака на длительную прочность.

На первых 15 циклах нагружения МКБВД АЭ контролем не выявлено каких-либо существенных деформационных процессов и сколь угодно значимых источников АЭ. Обнаружены

**Рис. 5.** Графики перемещений

лишь пассивные источники II класса. Дефектов и повреждений конструкции после испытаний не выявлено. Проведенные после циклического нагружения испытания бака на прочность с АЭ контролем до давления 20 МПа показали отсутствие критических источников акустической эмиссии. Характер диаграммы перемещений бака также не имел особенностей по сравнению с ранее полученной. На основании этого можно заключить, что предусмотренные конструкторской документацией циклические нагружения бака в процессе технологических испытаний не приводят к каким-либо значимым процессам накопления повреждений и снижению прочностных характеристик бака. Бак обладает достаточным ресурсом по числу циклов нагружения.

Таким образом, выполнены уникальные экспериментальные исследования прочности и ресурса натурных образцов металлокомпозитного бака высокого давления для электрореактивных двигателей космических аппаратов. Испытания на прочность до разрушения при кратковременном статическом нагружении и ресурсные испытания при длительном статическом и циклическом нагружении внутренним пневматическим давлением показали высокие прочностные и ресурсные характеристики МКБВД, удовлетворяющие требованиям проектной документации.

Результаты экспериментов, полученные с использованием современных средств инструментального и неразрушающего контроля, в целом хорошо согласуются с данными численных рас-

четов напряженно-деформированного состояния и анализа механизмов разрушения металлокомпозитного бака. Разработанная конструкция МКБВД может рассматриваться как основа для создания серии баков различной емкости для использования в космических аппаратах тяжелого, среднего и легкого классов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Vasiliev V. V.** Composite Pressure Vessels: Analysis, Design, and Manufacturing. — Blacksburg, VA: Bull Ridge Publishing, 2009. — 690 p.
2. **Азаров А. В., Бабичев А. А., Синьковский Ф. К.** Проектирование и изготовление композитного бака высокого давления для космического аппарата / Композиты и наноструктуры. 2013. № 4. С. 44 – 57.
3. **Лепихин А. М., Буров А. Е., Москвичев В. В.** Возможности расчетной оценки надежности металлокомпозитных баков высокого давления / Проблемы машиностроения и надежности машин. 2015. № 4. С. 49 – 55.
4. **Амелина Е. В., Буров А. Е., Голушко С. К., Лепихин А. М., Москвичев В. В., Юрченко А. В.** Расчетно-экспериментальная оценка прочности металлокомпозитного бака высокого давления / Вычислительные технологии. 2016. Т. 21. № 5. С. 3 – 21.
5. **Лепихин А. М., Москвичев В. В., Черняев А. П., Похабов Ю. П., Халиманович В. И.** Экспериментальная оценка прочности и герметичности металлокомпозитных сосудов высокого давления / Деформация и разрушение материалов. 2015. № 6. С. 30 – 36.
6. ГОСТ Р 52727–2007. Техническая диагностика. Акустико-эмиссионная диагностика. Общие требования. — М.: Стандартинформ, 2007.
7. Сборник методических документов, применяемых для независимой оценки рисков в области пожарной безопасности, гражданской обороны и защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций. Ч. 2. — М.: Полимаг, 2008. — 704 с.

REFERENCES

1. **Vasiliev V. V.** Composite Pressure Vessels: Analysis, Design, and Manufacturing. — Blacksburg, VA: Bull Ridge Publishing, 2009. — 690 p.
2. **Azarov A. V., Babichev A. A., Sin'kovskii F. K.** Design and manufacture of composite high-pressure tank for spacecraft / Kompozity Nanostrukt. 2013. N 4. P. 44 – 57 [in Russian].
3. **Lepikhin A. M., Burov A. E., Moskvichev V. V.** Opportunities for estimating the reliability of high pressure metal-composite tanks / Probl. Mashinostr. Nadezhn. Mashin. 2015. N 4. P. 49 – 55 [in Russian].
4. **Amelina E. V., Burov A. E., Golushko S. K., Lepikhin A. M., Moskvichev V. V., Yurchenko A. V.** Calculated and experimental evaluation of the strength of high-pressure metal composite tank / Vychislit. Tekhnol. 2016. Vol. 21. N 5. P. 3 – 21 [in Russian].
5. **Lepikhin A. M., Moskvichev V. V., Chernyaev A. P., Pokhabov Yu. P., Khalimanovich V. I.** Experimental evaluation of the strength and tightness of metal-composite high-pressure vessels / Deform. Razrush. Mater. 2015. N 6. P. 30 – 36 [in Russian].
6. RF State Standard GOST R 52727–2007. Technical diagnostics. Acoustic-emission diagnostics. General requirements. — Moscow: Standartinform, 2007 [in Russian].
7. Collection of methodological documents used for independent risk assessment in the field of fire safety, civil defense and protection of the population and territories from emergency situations. Part 2. — Moscow: Polimag, 2008. — 704 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-57-63

МОНИТОРИНГ ЭЛЕМЕНТОВ АВИАЦИОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПО ДАННЫМ ТЕНЗОМЕТРИИ

© Андрей Александрович Баутин

Центральный Аэрогидродинамический институт (ЦАГИ), г. Жуковский, Россия; e-mail: andrey.bautin@tsagi.ru

*Статья поступила 20 марта 2018 г. Поступила после доработки 20 августа 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Проведен анализ кинетики напряженно-деформированного состояния по данным тензометрии как один из методов мониторинга целостности авиационной конструкции и перспективный способ обеспечения безопасности при длительной эксплуатации авиационной техники. Представлены преимущества мониторинга состояния с помощью бортовых систем перед комплексом работ, направленных на поддержание летной годности, которые заключаются в основном в периодических осмотрах. Показаны результаты применения мониторинга при исследовании усталостных характеристик элементов авиаконструкций в ЦАГИ. Исследование проводили на образцах продольных стыков фюзеляжа. Рассмотрено несколько типов усталостных повреждений, характерных для эксплуатации продольных стыков, и проведена оценка возможности обнаружения дефектов путем контроля местного напряженно-деформированного состояния при различных вариантах разрушения. При проведении исследования использовали данные о фронтах и скоростях распространения усталостных трещин, полученные методом количественной фрактографии. Оценена возможность контроля нескольких типовых конструктивно-технологических вариантов продольного соединения. Представлены результаты определения зон изменения НДС в несущем листе с одной магистральной трещиной, что является наиболее типичным усталостным повреждением продольных фюзеляжных стыков. По результатам исследования предложены оптимальные места расположения датчиков для контроля целостности соединения. Исследования подтверждают, что метод мониторинга повреждений конструкции по данным тензометрии может успешно применяться в ресурсных испытаниях и имеет перспективу использования в эксплуатации при поддержании целостности стыков и других мест ограниченного доступа методами инструментального неразрушающего контроля.

Ключевые слова: бортовые системы мониторинга; прочность; усталость; испытания; трещина; долговечность; регулярное нагружение; ресурс; длительность роста трещины; заклёпки; тензорезисторы; многоочаговое повреждение; безопасный ресурс; допустимость повреждения; безопасность разрушения.

MONITORING OF THE ELEMENTS OF AVIATION STRUCTURES USING STRAIN-GAUGE MEASUREMENT

© Andrey A. Bautin

Central Aerohydrodynamic Institute (TsAGI), Zhukovsky, Moscow Region, 140180, Russia; e-mail: andrey.bautin@tsagi.ru

Received March 20, 2018. Revised August 20, 2018. Accepted November 25, 2018.

Analysis of the kinetics of the stress-strain state was carried out using data of tensometry as one of the methods for monitoring the integrity of the aircraft structure and a promising approach to ensure safety of aviation equipment during long-term operation. The advantages of condition monitoring using on-board systems prior to routine procedures aimed at maintaining the airworthiness (which consist mainly in periodic inspections) are presented. The results of using monitoring when studying the fatigue characteristics of the aircraft structure elements at the Central Aerohydrodynamic Institute (Russia) are shown. The study was carried out on samples of longitudinal fuselage joints. Several types of fatigue damages typical for operation of longitudinal joints are considered. The possibility of detecting defects by monitoring of the local stress-strain state with the help of strain gauges under various modes of destruction is assessed. Data on the of fracture surfaces of the damaged elements, fronts and crack propagation rates corresponding to different number of applied cycles were used. The assessment of the controllability of several typical structural and technological variants of longitudinal joints is presented. The results of determining zones of changes in stress-strain state in a bearing sheet with a single main crack are presented, which is the most typical fatigue damage to the longitudinal fuselage joints. The optimal location of the sensors for monitoring the integrity of the joint is proposed. Studies proved that the method of structural health monitoring using tensometry data can be successfully applied to tests for durability and has a pro-

spect of being used in maintaining the integrity of joints and other places of limited access by instrumental non-destructive test methods.

Keywords: on-board health monitoring system; strength; fatigue; test; crack; durability; regular loading; life; duration of crack growth; rivets; strain gages; multiple site damage; safe-life; damage tolerance; fail-safety.

Основным принципом обеспечения безопасности полетов воздушных судов гражданского назначения по условиям прочности является эксплуатационная живучесть [1, п. 3.3]. Согласно этому принципу (рис. 1) при эксплуатации конструкции допустимы растущие усталостные трещины в силовых элементах из металла и неразвивающиеся повреждения в элементах конструкции, изготовленных из полимерных композитных материалов (ПКМ). В дополнение к этому условию в нормативных документах прописан способ реализации эксплуатационной живучести с помощью периодических осмотров [1, п. 2.3 – 2.5]. Интервалы между осмотрами определяются на основе расчета характеристик развития повреждений с помощью механики разрушения.

Альтернативным способом воплощения требований, заложенных принципом эксплуатационной живучести, является эксплуатация самолета «по состоянию». В рамках этого способа подразумевается постоянный контроль элементов планера самолета с помощью бортовой системы мониторинга (БСМ). Этот перспективный способ эксплуатации имеет значительные экономические преимущества и обеспечивает необходимый уровень безопасности по условиям прочности. Основная экономия средств обеспечивается за счет использования специальных устройств сбора и анализа фактической информации, которые смогут заменить труд специалистов, осуществляющих поиск в конструкции повреждений и оценку ее состояния.

Теоретически организация БСМ должна иметь антропоморфную структуру: нервная система с помощью органов чувств (датчиков) отслеживает состояние, анализирует его и принимает

решение аналогично тому, как это делает человеческий мозг [2]. Исходя из этой аналогии за рубежом подобные системы получили название Health Monitoring System (HMS) — система мониторинга здоровья, а процесс их работы — Structural Health Monitoring (SHM) — мониторинг состояния конструкции.

Внедрение БСМ меняет также и подходы к проектированию конструкции летательного аппарата (ЛА), так как требуется обеспечить взаимодействие механических и электронных компонент (датчиков). Актуальность приобретают вопросы обеспечения оптимального расположения датчиков как в конструктивном плане, так и с учетом воздействий силовых и других эксплуатационных факторов. Для конструкций из ПКМ и гибридных конструкций это особенно важно, поскольку необходимо, чтобы установленные датчики не становились источниками повреждений, в частности, чтобы интегрированные в ПКМ датчики не являлись источниками расслоений.

Большую важность приобретают также вопросы сертификации, требующие большого объема расчетно-экспериментальных исследований по специально разработанной программе.

Основные задачи, которые необходимо решить для реализации мониторинга состояния конструкции, можно сформулировать следующим образом:

определение параметров функционирования и характеристик конструкции, изменение которых выше установленных разрешенных пределов, может свидетельствовать с требуемым уровнем надежности о наличии в конструкции повреждения;

обеспечение возможности определения повреждения в элементах конструкции при различных силовых факторах, действующих в процессе эксплуатации;

подбор датчиков и систем сбора и анализа информации, предназначенных для регистрации параметров, выбранных для определения критерия целостности конструкции.

Одним из путей реализации мониторинга состояния конструкции является контроль и анализ кинетики местного напряженно-деформированного состояния (НДС) с помощью размещенных на конструкции тензодатчиков, например, проволочных тензорезисторов (ТР) и волоконно-оптических датчиков [3]. В качестве контроли-



Рис. 1. Схема основных принципов обеспечения безопасной эксплуатации по условиям прочности

руемого параметра при этом можно выбрать относительное изменение показаний ТР

$$\bar{\varepsilon} = \left| \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon_1} \right| \cdot 100\% \leq \bar{\varepsilon}_{th}, \quad (1)$$

где $\bar{\varepsilon}_{th}$ — пороговое значение относительной местной деформации, которое подбирается экспериментально; $\Delta \varepsilon = \varepsilon_n - \varepsilon_1$ — разность показаний тензодатчика при первой и последней тензометрии при одинаковых нагрузках, n — количество проведенных измерений при испытаниях.

Использование относительного значения изменения деформации в формуле (1) обусловлено тем, что в таком виде критерий учитывает различный уровень действующих напряжений в различных зонах конструкции, что не может быть учтено обычной разностью деформаций поврежденной и неповрежденной конструкции. Значение $\bar{\varepsilon}_{th}$ в формуле (1) принимается по результатам испытаний элементов, для которых рассматривается возможность эксплуатации по состоянию, и зависит от НДС рассматриваемого места, характерного эксплуатационного повреждения, погрешностей измерения деформаций и погрешностей определения силовых факторов. По результатам работы [3] значение $\bar{\varepsilon}_{th}$ устанавливается не меньше чем 15 %.

Ресурс конструкций самолетов ограничивается в большинстве случаев усталостью продольных стыков панелей нижней поверхности крыла и усталостью продольных стыков внахлест обшивки фюзеляжа [4]. Равномерное нагружение несущего листа с заклепками в продольном стыке может стать причиной нескольких вариантов разрушения. Среди наиболее опасных вариантов могут быть, например, разрушения с множественными очагами усталостных трещин у кромок отверстий или поверхностные трещины, расположенные только на той стороне листа, с которой действуют максимальные изгибные напряжения внутри пакета.

Первоначальная цель исследования продольных стыков (рис. 2), на которых проводилась апробация методов мониторинга в ЦАГИ, заключалась в определении их усталостных характеристик, однако программа испытаний была расширена дополнительными измерениями местной деформации для оценки влияния возникающих повреждений на показания ТР и отработки технологии мониторинга при натурных испытаниях.

В эксперименте исследовали несколько прототипов фюзеляжных стыков. Все образцы представляли собой два листа обшивки шириной 300 мм, скрепленные со стрингером тремя рядами

связей. Основное отличие исследуемых образцов заключалось в вариациях размеров заклепочного соединения, т.е. в различных расстояниях между заклепками, толщинах листов обшивки и размерах используемых заклепок. В конструкции некоторых стыков дополнительно предусматривалось наличие дублирующих листов в районе установки заклепок.

Для эксперимента использовали проволоочные ТР с разными размерами базы, установленные рядами вблизи крайних рядов заклепок, с двух сторон каждого листа. Для исследования каждого образца использовали около 50 датчиков.

Нагружение стыков проводили по регулярной программе в условиях отнулевого растяжения с $R = 0$, что соответствовало полетным циклам нагружения, которые испытывают элементы фюзеляжа самолета с учетом наддува в полете. Тензометрия была проведена с остановкой нагружения и поддержанием определенных значений нагрузок — в пределах размаха нагрузок цикла нагружения.

В результате испытания были зафиксированы следующие повреждения продольных стыков:

одна магистральная сквозная трещина и множество небольших уголкового трещин, расположенных в сечении, по которому произошло окончательное разрушение;

многоочаговые повреждения в виде односторонних трещин внутри заклепочного соединения;

отрыв дублирующих листов, соединенных с несущими листами при помощи клея.

Все обнаруженные в результате исследования продольных стыков повреждения фиксировались датчиками в процессе эксперимента. После усталостных испытаний образцов продольных стыков изломы разделенных частей подвергали тщательному анализу, в ходе которого выявлялись первичные очаги зарождения трещин, скорость роста трещин в различных зонах излома и вид фронтов трещин при различной нагрузке. Результаты данной работы легли в основу определения оптимальных мест установки датчиков с помощью расчета НДС поврежденной конструкции методом конечного элемента.

Окончательное разрушение стыков происходило по отверстиям под заклепки крайнего ряда (см. рис. 2). Разрушенным, как правило, оказывался внешний лист с зенкованными под потайные головки заклепок отверстиями. Усталостные зоны излома, относящиеся к первоначально образовавшимся усталостным трещинам, были сосредоточены в окрестности одной из боковых сторон образца, чаще всего возле одного

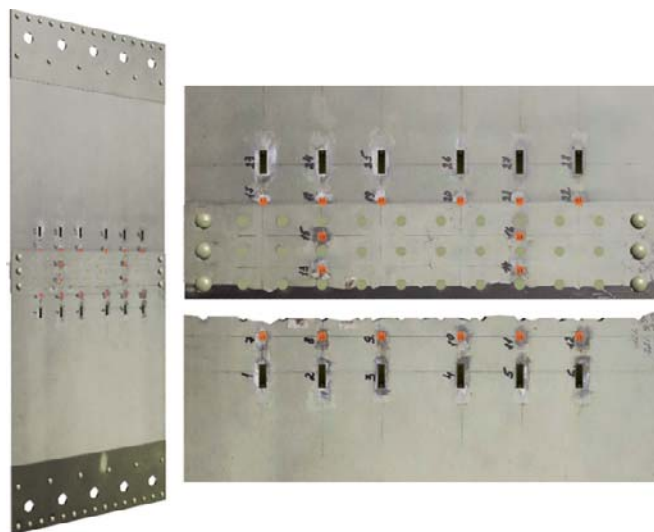


Рис. 2. Образец продольного стыка фюзеляжа с установленными тензорезисторами и характерное разрушение по крайнему ряду заклепок

или двух отверстий. При многоочаговом повреждении такие зоны располагались в нескольких местах критического сечения и могли включать несколько рядом расположенных отверстий под заклепки (рис. 3, см. таблицу). Отдельные очаги малоразмерных усталостных трещин, наблюдаемых в отдельных местах поврежденного критического сечения образца, являются вторичными. Их появление спровоцировано ростом действующих напряжений вследствие уменьшения площади неповрежденного сечения образца при распространении в нем первично образовавшихся усталостных трещин.

Схематичные изображения участков повреждений на изломе образца

Обозначения зон повреждения	Описание поврежденных участков
	Зона усталости, характеризующаяся скоростью роста трещины менее 5 мкм/цикл
	Зона усталости, характеризующаяся скоростью роста трещины более 5 мкм/цикл
	Зона долома
	Отверстие

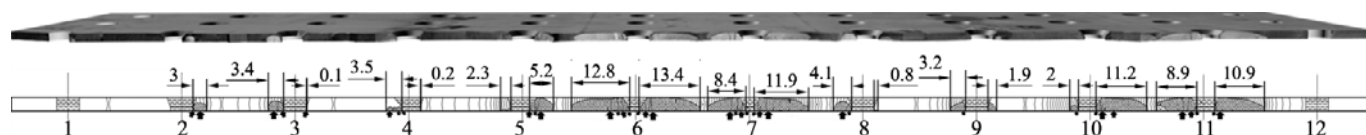


Рис. 3. Изображение излома, схема расположения (см. таблицу) и размеры усталостных трещин стыка с многоочаговыми повреждениями (толщина листа 2 мм): стрелками отмечено расположение очага усталостного разрушения и направление распространения несквозной усталостной трещины

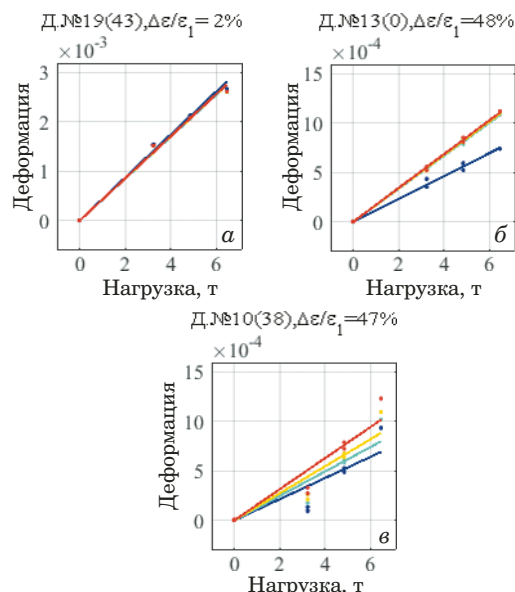


Рис. 4. Изменения деформаций в разных зонах конструкции

При испытании всех образцов распространение трещин из очагов усталостного разрушения по толщине листа происходило изнутри фюзеляжа к наружной поверхности. При этом в течение почти всего периода распространения первичных трещин усталости в соединениях они развивались как несквозные и не могли быть визуально обнаружены.

По результатам эксперимента с учетом анализа тензометрии можно сделать следующие выводы.

1. Изменения показаний датчиков, находящихся на расстоянии более 10 см от повреждения и расположенных таким образом, что между ними и повреждениями находятся ряды заклепок, незначительны. В основном величина изменения показаний таких датчиков составляет 1 – 2 % (рис. 4, а).

2. Изменения показаний датчиков, наклеенных между рядами заклепок, наблюдались только в начале испытаний. Это связано с изменением распределения нагрузок между рядами заклепок в соединении в ходе эксперимента (рис. 4, б).

3. В зоне, расположенной вблизи разрушения, произошли самые сильные изменения де-

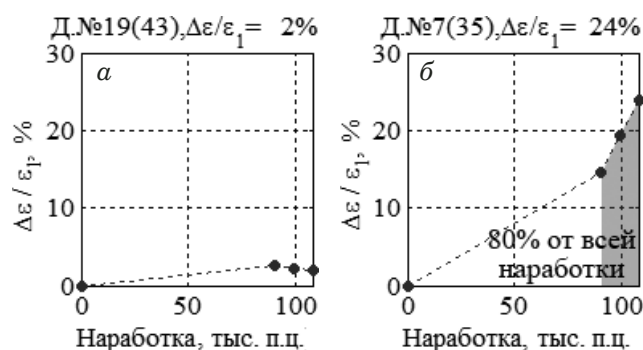


Рис. 5. Относительное изменение деформаций в поврежденной и неповрежденной зонах

формации — более 50 % (рис. 4, в). Величина зафиксированного изменения зависит от расстояния от места наклейки до разрушения, а также от стороны листа, на которой располагался датчик. В направлении, перпендикулярном ряду заклепок, максимальное расстояние, на котором было зарегистрировано изменение деформации (максимальное удаление датчика от заклепок), составляло около 40 мм. В зонах, близких к повреждениям, имело место нарушение линейной зависимости между нагрузками и деформациями (см. рис. 4, в).

На рис. 5 показано изменение деформации вдали (а) и в зоне разрушения (б) стыка с многоочаговыми трещинами в ходе эксперимента. Значительное увеличение деформации (более 10 %) происходило уже при 80 % от полного количества циклов до разрушения образца, при этом видимых повреждений на конструкции при данной наработке зафиксировано не было.

Анализ результатов проведенных испытаний позволяет сделать следующие выводы.

Эффект изменения деформаций в ближайших к повреждению местах установки датчиков фиксируется тензодатчиками задолго до разрушения стыка большинством датчиков, расположенных с обеих сторон листа, в котором образовались усталостные повреждения. Период роста трещины, в течение которого она может быть обнаружена датчиками, составляет несколько десятков тысяч полетных циклов (п.ц.), что позволяет вовремя заметить и отремонтировать поврежденное место.

Анализ изломов образцов различных конструктивно-технологических вариантов продольного стыка показал, что большую часть времени усталостные трещины развиваются внутри соединения и не выходят на поверхность. Таким образом, эти трещины не могут быть вовремя ди-

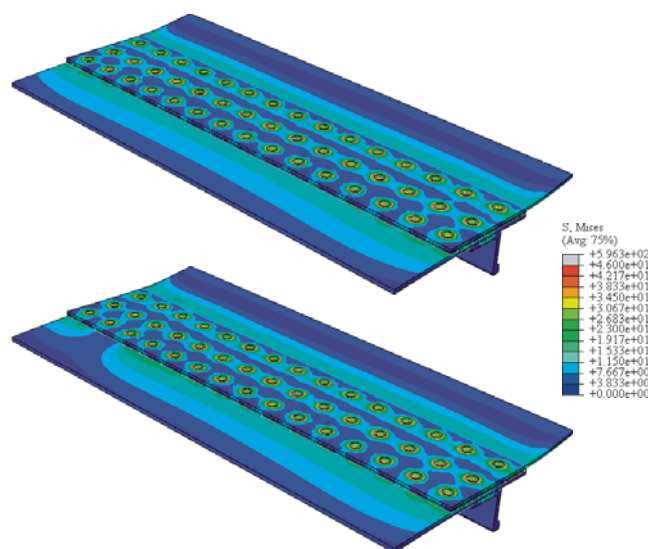


Рис. 6. Конечно-элементные (КЭ) модели стыка, рассчитанные при наработке 0 полетных циклов (вверху) и 557 000 полетных циклов непосредственно перед разрушением (внизу)

агностированы визуальным контролем, их обнаруживают при полном разрушении стыков.

На основе результатов, полученных при исследовании изломов образцов, проведен анализ НДС несущих листов соединения с помощью метода конечного элемента (МКЭ) в одном из продольных стыков, характерная особенность разрушения которого состояла в наличии одной магистральной трещины у края третьего отверстия и множественных вторичных трещин у других отверстий. Анализ проводили в целях определения зон, в которых произошли наиболее значительные изменения НДС, а также возможных мест установки датчиков для поиска трещин. На рис. 6 приведены НДС элементов стыка, соответствующие началу и концу испытания, полученные МКЭ. На рис. 7 для сравнения представлены деформации, рассчитанные по формуле (1), на верхней и нижней поверхностях разрушенного листа с учетом длины магистральной трещины, соответствующей различным этапам испытания: менее 10 % (синий цвет); более 10 % (зеленый цвет); более 30 % (красный цвет).

Сравнение кинетики деформационного поля позволяет сделать следующие выводы.

1. Обширные зоны изменения НДС получены и на верхней, и на нижней поверхностях разрушенного листа.

2. Когда до полного разрушения стыка остается не менее 20 тыс. п.ц., область максимального изменения НДС охватывает треть от ширины верхнего листа и расположена в области крайнего ряда.

3. Для полученного в эксперименте типа усталостного разрушения с одной магистральной трещиной на основе анализа НДС, полученного с помощью МКЭ, может быть определена и составлена оптимальная схема наклейки датчиков. Наиболее рациональным следует считать разме-

щение одного датчика около пяти отверстий на расстоянии, не превышающем 2 – 3 см от крайних наиболее нагруженных рядов соединения. Скорость одной магистральной трещины в листе меньше скоростей распространения нескольких трещин, расположенных в одном сечении. Обна-

Схема излома образца стыка при наработке 515 000 циклов

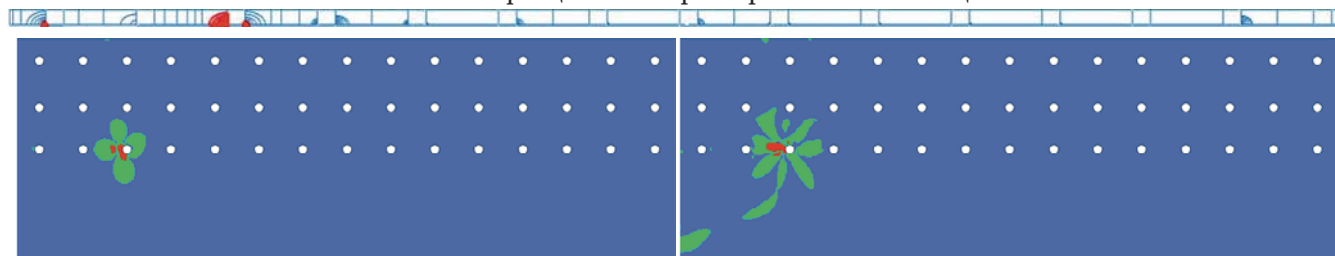


Схема излома образца стыка при наработке 525 000 циклов

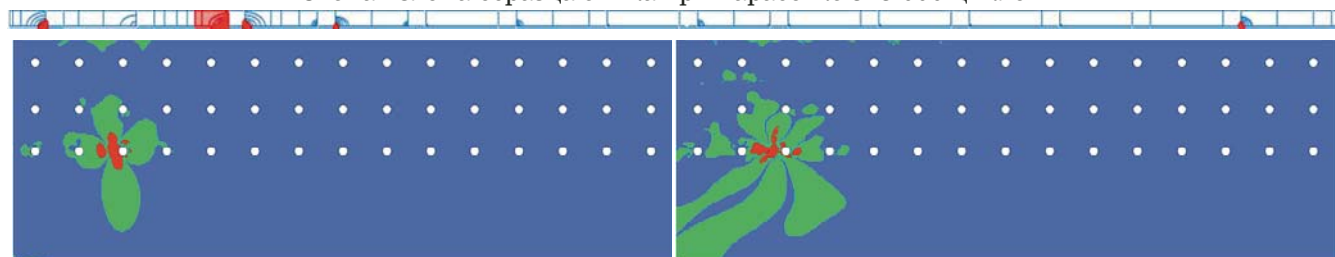


Схема излома образца стыка при наработке 535 000 циклов

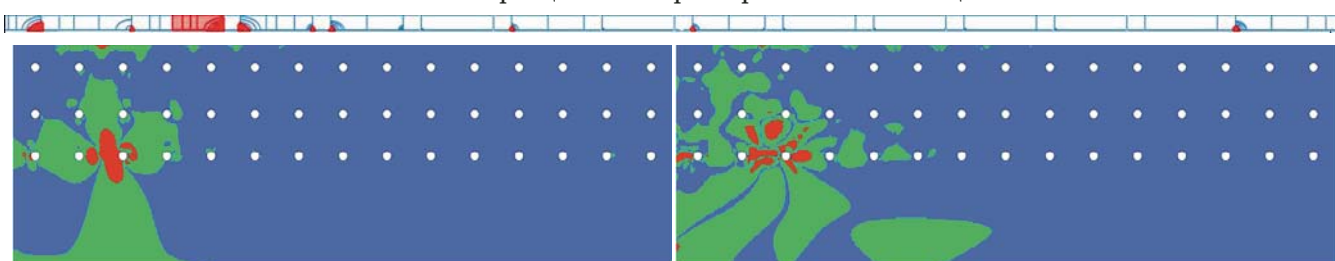


Схема излома образца стыка при наработке 545 000 циклов

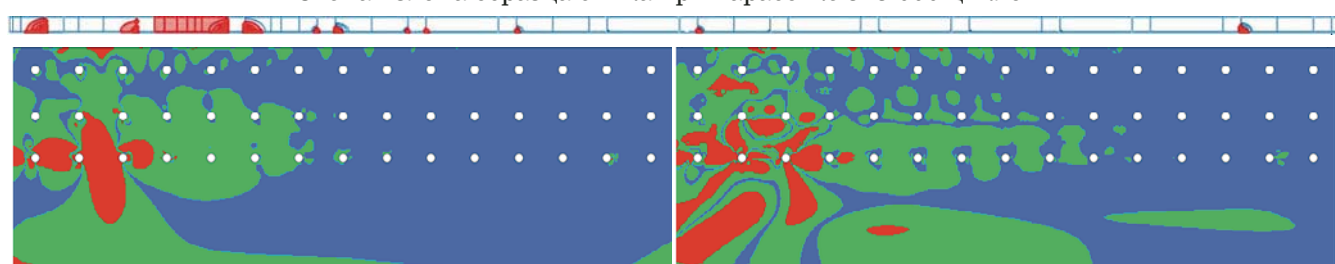


Схема излома образца стыка при наработке 557 000 циклов

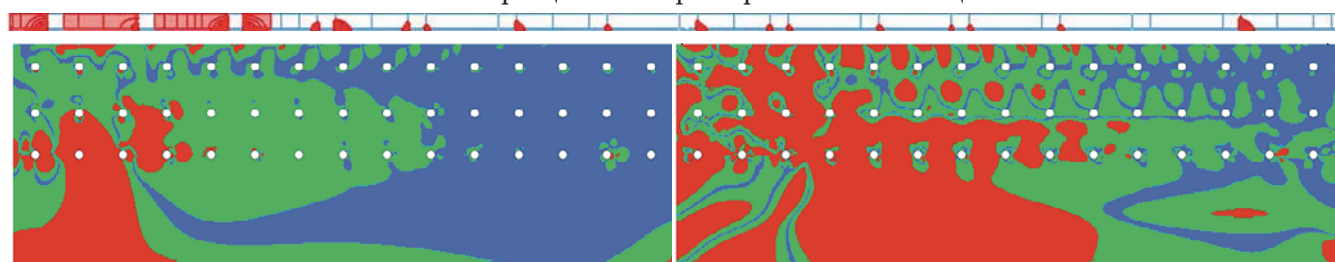


Рис. 7. Кинетика НДС стыка с одной магистральной трещиной, полученная с помощью МКЭ: слева и справа — нижняя и верхняя поверхности внутреннего листа стыка

ружить и предотвратить последствия при разрушении данного типа повреждений можно наиболее надежно и безопасно, чем при многоочаговом разрушении.

4. Размеры обширных зон, в которых произошли изменения НДС (см. рис. 7), подтверждают возможность применения тензодатчиков и критерия относительного изменения деформаций (1) для контроля целостности продольных стыков.

Таким образом, мониторинг целостности конструкции продольных стыков фюзеляжа на основе анализа кинетики НДС может являться альтернативой визуальным осмотрам, обеспечивающим требуемую контролепригодность, при различных вариантах возникновения повреждений в элементах стыка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оценка допустимости повреждений и усталостной прочности конструкции. Рекомендательный циркуляр РЦ-АП 25.571-1А. — М.: МАК, 2015. — 107 с.

2. **Balageas D., Fritzen C.-P., Güemes A.** Structural Health Monitoring. — London: ISTE Ltd., 2006. — 496 p.
3. **Ramesh Sundaram, Kamath G. M., Nitesh Gupta, Subba Rao M.** Damage Studies in Composite Structures for Structural Health Monitoring using Strain Sensors. — B.: Advanced Composites Division, National Aerospace Laboratories, 2010. P. 1 – 17.
4. **Нестеренко Б. Г., Нестеренко Г. И.** Живучесть самолетных конструкций / Научный вестник МГТУ ГА. 2007. № 119. С. 57 – 69.

REFERENCES

1. Assessment of damage tolerance and fatigue strength of the structure. Advisory Circular RTs-AP 25.571-1A. — Moscow: MAK, 2015. — 107 p. [in Russian].
2. **Balageas D., Fritzen C.-P., Güemes A.** Structural Health Monitoring. — London: ISTE Ltd., 2006. — 496 p.
3. **Ramesh Sundaram, Kamath G. M., Nitesh Gupta, Subba Rao M.** Damage Studies in Composite Structures for Structural Health Monitoring using Strain Sensors. — B.: Advanced Composites Division, National Aerospace Laboratories, 2010. P. 1 – 17.
4. **Nesterenko B. G., Nesterenko G. I.** Structural integrity of civil aircraft / Nauch. Vestnik MGTU GA. 2007. N 119. P. 57 – 69 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-64-71

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА РОЛИ СООТНОШЕНИЯ ЧАСТОТ В ИЗМЕНЕНИИ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПРИ ДВУХЧАСТОТНЫХ РЕЖИМАХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ¹

© Михаил Матвеевич Гаденин

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук, Москва, Россия; e-mail: safety@imash.ru

*Статья поступила 7 февраля 2018 г. Поступила после доработки 15 августа 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Форма цикла при двухчастотных режимах нагружения зависит от его параметров, в число которых входят абсолютные значения частот и амплитуд складываемых в процессе такого режима низкочастотных и высокочастотных нагрузок, соотношения их частот и амплитуд, а также сдвиг фаз между этими гармоническими составляющими, причем последний оказывает существенное влияние лишь при малом соотношении частот. Наличие таких двухчастотных режимов или схематизируемых ими эксплуатационных режимов нагружения элементов машин и конструкций может существенным образом снизить их долговечность. На примере результатов экспериментальных исследований изменения долговечности при жестком режиме двухчастотного нагружения образцов циклически стабильной, циклически разупрочняющейся и циклически упрочняющейся сталей показано, что снижение долговечности в этих условиях зависит от соотношения частот и амплитуд действующих низкочастотных малоцикловых и высокочастотных вибрационных напряжений, причем тем в большей степени, чем выше уровень соотношений амплитуд и частот этих складываемых гармонических процессов приложения нагрузки. Показано, что оценка такого снижения долговечности в сравнении с равным по суммарным амплитудам напряжений (деформаций) одночастотным нагружением может быть выполнена с использованием степенного выражения, связывающего эти долговечности через параметр (коэффициент снижения), включающий в себя соотношение частот и амплитуд действующих циклических нагрузок и характеристику материала. Зависимость этого снижения проиллюстрирована семейством расчетно-экспериментальных кривых на соответствующих диаграммах для каждого из исследованных типов материалов. Данные кривые сопоставлены с экспериментально полученными данными.

Ключевые слова: двухчастотный режим нагружения; малоцикловая усталость; вибрационные нагрузки; долговечность; напряжения; деформации; конструкционные материалы; соотношение частот и амплитуд напряжений.

CALCULATION-AND-EXPERIMENTAL ESTIMATION OF THE ROLE OF THE FREQUENCY RATIO IN CHANGING THE ENDURANCE AT TWO-FREQUENCY DEFORMATION MODES

© Mikhail M. Gadenin

Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, 4, Maly Kharitonievsky Lane, Moscow 101990, Russia, e-mail: safety@imash.ru

Received February 7, 2018. Revised August 15, 2018. Accepted November 25, 2018.

The cycle configuration at two-frequency loading regimes depends on the number of parameters including the absolute values of the frequencies and amplitudes of the low-frequency and high-frequency loads added during this mode, the ratio of their frequencies and amplitudes, as well as the phase shift between these harmonic components, the latter having a significant effect only with a small ratio of frequencies. Presence of such two-frequency regimes or service loading conditions for parts of machines and structures schematized by them can significantly reduce their endurance. Using the results of experimental studies of changes in the endurance of a two-frequency loading of specimens of cyclically stable, cyclically softened and cyclically hardened steels under rigid conditions we have shown that decrease in the endurance under the aforementioned conditions depends on the ratio of frequencies and amplitudes of operation low-frequency low-cycle and high-frequency vibration stresses, and, moreover, the higher the level of the ratios of amplitudes and frequencies of those stacked harmonic processes of loading the greater the effect. It is

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 18-08-00572_а).

shown that estimation of such a decrease in the endurance compared to a single frequency loading equal in the total stress (strains) amplitudes can be carried out using an exponential expression coupling those endurances through a parameter (reduction factor) containing the ratio of frequencies and amplitudes of operation cyclic loads and characteristic of the material. The reduction is illustrated by a set of calculation-experimental curves on the corresponding diagrams for each of the considered types of materials and compared with the experimental data.

Keywords: two-frequency loading regime; low-cycle fatigue; vibration loads; endurance; stresses; strains; structural materials; ratios of frequencies and amplitudes of stresses.

Значительное число деталей, узлов и агрегатов высоконагруженного оборудования в процессе эксплуатации подвергается воздействию циклических нагрузок, изменяющихся по сложным полигармоническим законам, систематизация которых различными методами позволяет разложить и представить их в виде отдельных накладываемых друг на друга гармоник [1 – 7] с соответствующими частотами и амплитудами. При этом в ряде случаев удастся выделить два или более основных уровня нагрузки и воспроизвести такие режимы нагружения на двухчастотных испытательных установках [8, 9]. Наиболее характерным в этом случае является двухчастотный режим изменения напряжений, который может быть представлен как сумма двух гармонических процессов:

$$\sigma = \sigma_1 \sin(2\pi f_1 \tau) + \sigma_2 \sin(2\pi f_2 \tau + \varphi). \quad (1)$$

В зависимости от соотношения частот f_1 и f_2 соответственно низкочастотных σ_1 и наложенных высокочастотных σ_2 напряжений двухчастотные режимы нагружения могут быть условно разделены на два типа: а) с малым соотношением частот — $f_1/f_2 < 10$ (рис. 1, а, б), когда основным фактором, определяющим характер нагружения, является форма цикла действующих на-

пряжений, зависящая от соотношения частот f_1/f_2 , амплитуд σ_1/σ_2 складываемых гармоник и сдвига фаз φ между ними; б) с большим соотношением частот — $f_1/f_2 > 10$ при синусоидальных изменениях нагрузки (рис. 1, в), а также с наложением ее высокочастотных пульсаций в процессе всего нагружения (рис. 1, г) или только в течение временных выдержек при трапецеидальной форме цикла (рис. 1, д), когда сдвиг фаз практически не влияет на форму цикла [10].

К последнему типу можно отнести и несколько специфические режимы двухчастотного нагружения (рис. 1, е, ж), в ряде случаев используемые в экспериментальных исследованиях и получаемые при испытаниях на изгиб с вращением, когда напряжения в образце изменяются по закону

$$\sigma = [\sigma_1 + \sigma_2 \sin(2\pi f_2 \tau)] \sin(2\pi f_1 \tau). \quad (2)$$

Выполненные исследования показали [10 – 14], что в общем случае при наложении высокочастотной нагрузки на низкочастотную, как правило, имеет место снижение долговечности по сравнению с одночастотным нагружением, интенсивность которого зависит от уровня максимальной действующей нагрузки, соотношения амплитуд и частот, а также типа испытываемого

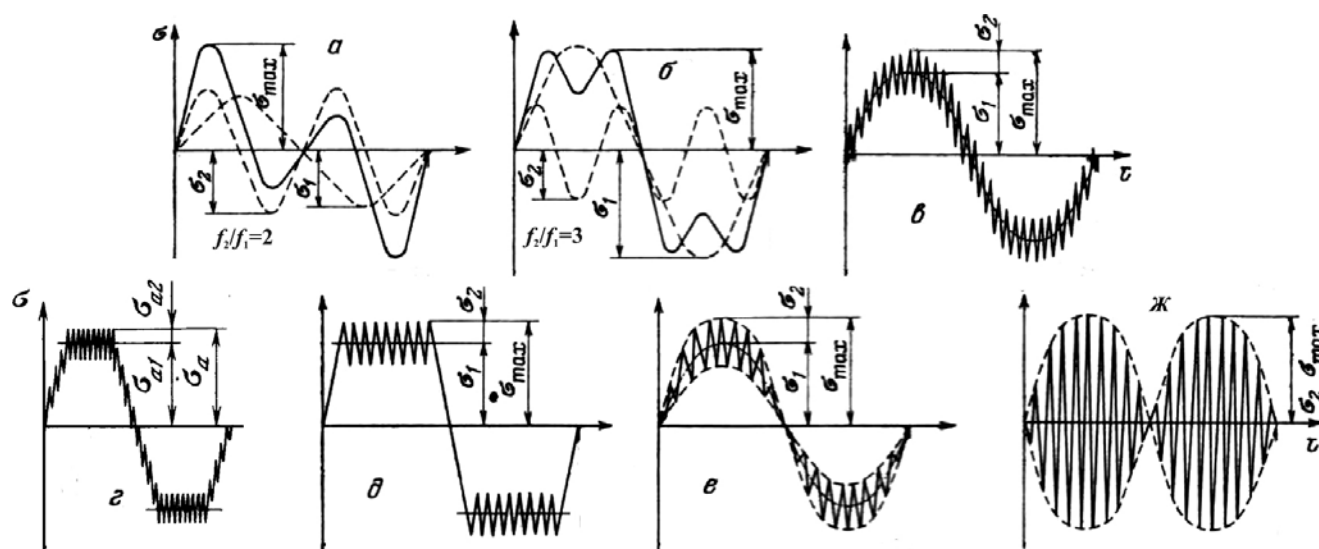


Рис. 1. Типы двухчастотных режимов нагружения

материалами. На уровнях напряжений вблизи предела усталости — $\sigma_{\max}/\sigma_{-1} \leq 1,5$ и при малых амплитудах ($\sigma_2 < 0,3\sigma_1$) снижение долговечности по числу циклов можно считать эквивалентным увеличению амплитуды низкочастотных напряжений σ_1 на величину амплитуды высокочастотных σ_2 . С увеличением $\sigma_{\max} > 1,5\sigma_{-1}$ уменьшение числа циклов до разрушения становится более существенным, и на уровнях напряжений, соответствующих области малоциклового усталости, достигает 5 – 10 % от каждого процента амплитуды высокочастотной составляющей в зависимости от ее абсолютного значения [13].

Как отмечено выше, на степень повреждения, вносимого высокочастотной составляющей при двухчастотном нагружении, оказывают влияние как соотношение амплитуд σ_2/σ_1 действующих напряжений, так и соотношение частот f_2/f_1 между ними. В области малых значений f_2/f_1 изменение этого соотношения в пределах одного порядка не вызывает существенного изменения долговечности, так как доля повреждения от высокочастотной составляющей в этом случае изменяется незначительно. С увеличением σ_2 , а также расширением диапазона изменения частот соотношение степеней повреждения от обеих составляющих изменяется, что влечет за собой изменение долговечности. Это необходимо учитывать при выборе частоты для ее исчисления [2 – 7, 10 – 15].

Анализ режимов и параметров эксплуатационного нагружения

Как уже отмечалось в ряде работ [1 – 3, 5 – 7], наряду с традиционным представлением циклической нагруженности элементов машин и конструкций синусоидальными или треугольными циклами в ряде случаев с достаточной степенью приближенности ее можно представить в виде полигармонических процессов воздействия циклических нагрузок, которые, в свою очередь, после исключения второстепенных гармоник с малыми амплитудами преобразуются в двухчастотные режимы, характеризующиеся наложением на основной процесс циклического изменения напряжений их переменной составляющей более высокой частоты, и могут быть описаны выражениями (1) или (2). Основные типы таких режимов показаны на рис. 1. Указанный характер нагружения свойствен, например, тепловым и энергетическим установкам, когда низкочастотное нагружение соответствует напряжениям, вызываемым пусками и остановками их агрегатов, а высокочастотное нагружение — колебаниям гидродинамического и аэродинамического происхождения. Кроме того, высокочастотные (в относительном смысле) переменные напряжения в этих условиях могут быть следствием периодического изменения мощности установок, а также регулирования рабочего режима последних на заданном уровне.

Таблица 1. Эксплуатационные режимы энергетической установки

Режим нагружения	Количество циклов
Циклы разогрева и расхолаживания	
Плановый разогрев от комнатной температуры до номинальной	100 – 500
Плановое расхолаживание от номинальной температуры до комнатной	100 – 500
Энергетические (эксплуатационные) циклы	
Изменение нагруженности (мощности) от 0 до 100 % со скоростью 5 % в мин	0 – 15 000
Изменение нагруженности от 100 % до 0 со скоростью 5 % в мин	0 – 15 000
Изменение мощности от 50 до 100 % со скоростью 15 % в мин	2000 – 15 000
Изменение мощности от 100 до 50 % со скоростью 15 % в мин	2000 – 15 000
Ступенчатое увеличение мощности на 10 % в области 0 – 100 %	0 – 2000
Ступенчатое уменьшение мощности на 10 % в области 0 – 100 %	0 – 2000
Ступенчатое уменьшение мощности на 50 % в области 50 – 100 %	0 – 200
Колебания давления относительно стационарного состояния на уровне 0,03 – 0,07 МПа, +2,5 °С	Более 300 000
Обеспечение безопасной эксплуатации	
Остановки из-за неполадок в реакторе	200 – 400
Остановки из-за неполадок турбины	0 – 40
Гидростатические испытания	5 – 40
Испытания на герметичность	5 – 300
Функционирование предохранительного клапана	0 – 200
Действие системы расхолаживания	10

Параметры таких двухчастотных режимов, к которым относятся соотношения амплитуд низкочастотных и высокочастотных нагрузок, а также частоты их приложения, зависят от конкретных условий работы установок. В качестве примера в табл. 1 приведены различные виды нагрузок на элементы реактора типа ВВЭР [5].

Вследствие относительного подобия общих механизмов повреждений, истощения ресурса, возникновения и развития чрезвычайных ситуаций для различных объектов техносферы предусмотрены соответствующие расчеты для двух стадий — проектирования и эксплуатации (с обеспечением исходной и остаточной прочности, ресурса и безопасности) [2, 3].

Для объектов с общим временем эксплуатации τ от $10^1 - 10^2$ с до $10^8 - 10^9$ с в качестве основного (ведущего) механизма повреждения можно выделить циклическое со следующими диапазонами чисел циклов нагружения:

$10^0 - 10^1$ — экстремальные циклы (запуск, испытания, аварийные остановки, аварийные ситуации);

$10^2 - 10^3$ — эксплуатационные режимные циклы (выход на режим, регулирование мощности, срабатывание систем защиты);

$10^4 - 10^5$ — эксплуатационные регулировочные циклы (технологические циклы, регулирование);

$10^6 - 10^8$ — эксплуатационные технологические циклы (технологии поддержания режимов вращения роторов, изменения давления);

$10^9 - 10^{12}$ — эксплуатационные вибрационные циклы (вибрация, пульсации температур и давлений).

На рис. 2 показана модельная схема изменения расчетных параметров нагружения элемента высоконагруженного объекта по времени τ . К параметрам, в определенные моменты достигающим минимальных и максимальных значений, по которым определяются их размахи и амплитудные значения, относятся:

давление рабочей среды p ($p_{\max}$, p_a , Δp);

температура t ($t_{\max}$, $t_{\min}$, t_a , Δt);

номинальные и местные напряжения σ ($\sigma_{\max}$, $\sigma_{\min}$, σ_a) или деформации e ($e_{\max}$, $e_{\min}$, e_a).

На приведенной на рис. 2 схеме рассмотренного выше эксплуатационного режима схематически показано возможное изменение базовых параметров на основных стадиях эксплуатации анализируемого объекта: монтаж (М), пуск (П), гидроиспытания (ГИ), стационарные режимы (С), изменение мощности (ИМ), аварийные режимы (А), срабатывание защиты (З), вибрации (В), останов (О).

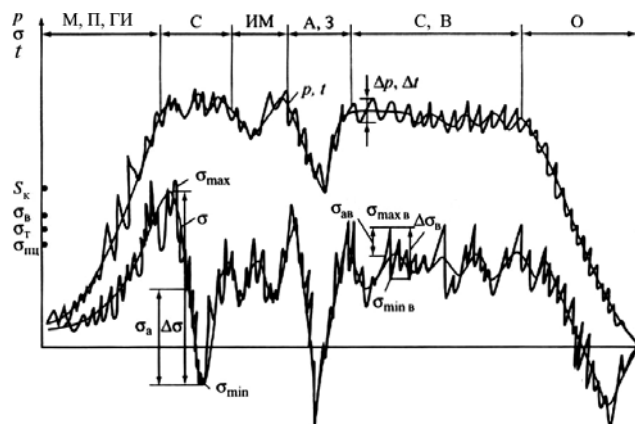


Рис. 2. Диаграмма изменения эксплуатационных параметров нагружения и напряжений

Изменения давления Δp , температур Δt и воздействие вибрационных нагрузок обуславливают наличие высокочастотных амплитуд напряжений σ_{av} , которые вместе с базовыми нагрузками от основных эксплуатационных режимов создают двухчастотные и многочастотные режимы нагружения с отношениями частот в диапазоне $f_a/f_{av} = 10^1 \div 10^5$.

При оценках исходного циклического ресурса может быть построена диаграмма циклической прочности как по исходным характеристикам механических свойств материала, так и с учетом их изменения в процессе нагружения [2, 5 – 7, 16 – 18]. Эта же диаграмма используется и для оценки накопленных циклических повреждений, как правило, с применением линейного закона суммирования составляющих повреждений, изменяющихся, в свою очередь, нелинейным образом в зависимости от параметров и условий эксплуатации.

Определение долговечности при двухчастотных режимах нагружения может осуществляться различными методами [2, 5 – 7, 11 – 14, 18]. Одним из них является метод оценки составляющих повреждений от отдельных компонентов такого режима нагружения (низкочастотной, высокочастотной и статической составляющих) с учетом соотношения частот, амплитуд и переменной асимметрии действующих напряжений [10, 12, 14]. Другой метод — непосредственное проведение двухчастотных испытаний в заданном диапазоне уровней нагрузки с требуемыми параметрами складываемых гармоник и использование соответствующих эмпирических зависимостей для определения снижения долговечности в этих условиях по сравнению с эквивалентным одночастотным нагружением [11, 12, 14, 18].

Расчетно-экспериментальный анализ влияния частотных параметров двухчастотного режима нагружения на циклическую долговечность

Результаты расчетно-экспериментального анализа изменения долговечности при двухчастотных режимах нагружения в зависимости от соотношения амплитуд базовых низкочастотных и наложенных высокочастотных напряжений применительно к трем различным по циклическим свойствам сталям — низколегированной циклически стабильной котельной стали 22К, циклически разупрочняющейся хромомолибденованадиевой стали 12Х2МФА и циклически упрочняющейся хромоникелевой нержавеющей стали Х18Н10Т — приведены в [14]. Полученные в испытаниях на статический разрыв при температуре $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ значения базовых характеристик механических свойств этих материалов, включая пределы упругости σ_y , текучести $\sigma_{0,2}$, прочности σ_B , модуль упругости E , сопротивление отрыву S_K и относительное поперечное сужение при разрыве ψ_K , а также показатели кривой малоциклового усталости при циклическом нагружении (m_p и m_e) приведены в табл. 2.

На основе результатов проведенных испытаний лабораторных образцов этих материалов при жестком одночастотном (с частотой 1 цикл/мин — $f_1 = 0,0167\text{ Гц}$) и двухчастотном с соотношением частот $f_2/f_1 = 1500$ ($f_2 = 25\text{ Гц}$) нагружениях показано, что наряду с используемыми в нормативных расчетах [1–3] зависимостями допускаемой долговечности $[N]$ от допускаемых значений амплитуд условных упругих напряжений $[\sigma_a^*]$ для описания кривой малоциклового усталости при одночастотном нагружении может быть использовано известное [1, 2, 5–7] выражение Мэнсона с подстановкой в него также полученных в этих экспериментах значений механических свойств материалов:

$$\sigma_a^* = \frac{E^t}{2} \left(\frac{\varepsilon_H}{N} \right)^{m_p} + \frac{E^t}{2} \left(\frac{3,5\sigma_B}{E^t} \right) \left(\frac{1}{N} \right)^{m_e}. \quad (3)$$

Эффект снижения двухчастотной долговечности N_2 по сравнению с эквивалентной по нагруженности одночастотной долговечностью N_1 в этом случае может быть определен по величинам соотношения частот и амплитуд высокочастотной и низкочастотной составляющих процесса нагружения в виде [2, 11, 14]

$$N_1 = N_2 \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^{k_N (e_{a2}/e_a)} \quad \text{или} \quad N_1 = N_2 \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^{k_N (\sigma_{a2}^*/\sigma_a^*)}, \quad (4)$$

где e_{a2} и σ_{a2}^* , а также e_a и σ_a^* — амплитудные значения высокочастотных деформаций и соответствующих им условных упругих напряжений ($\sigma_{a2}^* = e_{a2}E$, $\sigma_a^* = e_aE$, E — модуль упругости), а также их суммарные (вместе с низкочастотными) величины соответственно. В описанных выше экспериментах получено [14], что при жестком режиме двухчастотного нагружения для двух фиксированных значений амплитуд высокочастотной деформации ($e_2 = 0,035\%$ и $e_2 = 0,07\%$) с варьируемым соотношением амплитуд высокочастотной и суммарной низкочастотной деформации e_{a2}/e_a (условных упругих напряжений σ_{a2}^*/σ_a^*) коэффициент снижения долговечности k_N в выражениях (4) для стали 22К составляет 0,7, для стали 12Х2МФА — 1,2, а для стали Х18Н10Т — 1,9.

Отмечается [14], что выражения (4) удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным лишь при относительно малых значениях отношения $e_{a2}/e_a \approx 0,2 \div 0,3$. При этом расчетное значение снижения долговечности оказывается завышенным, а при превышении показателем степени в этих выражениях $k_N(e_{a2}/e_a)$ определенного «критического» значения результаты вычислений могут оказаться противоречащими физическому смыслу процесса циклического деформирования, что ставит вопрос об исчислении долговечности по высокочастотным циклам с учетом их переменной асимметрии, взамен ее определения по низкочастотным циклам. Это обстоятельство требует введения соответствующих ограничений [12, 14] на использование выражений (4).

Вместе с этим представляется необходимым выполнить расчетный анализ характера изменения долговечности в рассматриваемых условиях при варьировании соотношения частотных характеристик двухчастотных режимов нагружения в исследованных диапазонах соотношения частот и амплитуд складываемых гармоник. Такой расчетно-экспериментальный анализ для названных выше конструкционных материалов

Таблица 2. Характеристики механических свойств исследуемых материалов

Материал	σ_y , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	E , МПа	S_K , МПа	ψ_K , %	m_p	m_e
Сталь 22К	130,0	171,1	444,2	$1,57 \cdot 10^5$	880,9	43,2	0,68	0,14
12Х2МФА	369,8	465,0	556,2	$1,86 \cdot 10^5$	1057,9	54,8	0,72	0,12
Х18Н10Т	96,9	168,6	398,3	$1,83 \cdot 10^5$	455,2	56,6	0,62	0,11

с определенными для них значениями коэффициента k_N реализован для диапазона долговечностей от 10^0 до 10^6 циклов и варьирования соотношения частот складываемых циклических нагрузок f_2/f_1 от 150 ($f_2 = 2,5$ Гц) до 150 000 ($f_2 = 2500$ Гц) при сохранении обозначенных ранее двух уровней высокочастотной деформации e_2 — 0,035 и 0,07 % (значения σ_{a2}^* определяли по этим амплитудам высокочастотной деформации через соответствующее значение модуля упругости E для каждой из названных сталей). Полученные в этом случае семейства расчетных кривых для стали марок 22К, 12Х2МФА, Х18Н10Т представлены на рис. 3.

Расчетные кривые усталости (см. рис. 3) в соответствии с выражениями (4), перестроенные в диаграммы, характеризующие снижение долговечности в зависимости от соотношения амплитуд циклических высокочастотных и суммарных условных упругих напряжений σ_{a2}^*/σ_a^* (или деформаций e_{a2}/e_a) по параметру соотношения частот складываемых гармоник в диапазоне f_2/f_1 от 150 до 150 000, представлены на рис. 4. Видно, что увеличение указанного соотношения изменяет двухчастотную долговечность, причем тем в большей степени, чем оно выше.

Более наглядно влияние варьирования соотношения частот f_2/f_1 на изменение долговечности при двухчастотном нагружении можно проанализировать путем представления соответствующих расчетных данных в двойных логарифмических координатах $f_2/f_1 - N_1/N_2$ по параметру соотношения амплитуд высокочастотной и суммарной амплитуд складываемых гармонических условных упругих напряжений σ_{a2}^*/σ_a^* (или деформаций e_{a2}/e_a). Соответствующие расчетные зависимости приведены на рис. 5. При этом для образцов каждой из испытанных сталей [14] соответствующие кривые изменения долговечности от величины соотношения частот прикладываемых нагрузок f_2/f_1 построены непосредственно по имевшим место в экспериментах соотношениям амплитуд высокочастотных σ_{a2}^* и суммарных низкочастотных σ_a^* условных упругих напряжений. Точки на рис. 5 — результаты испытаний, показавшие конкретные соотношения долговечностей N_1 и N_2 , полученных при двухчастотном нагружении образцов этих материалов с соотношением частот высокочастотной и низкочастотной нагрузок $f_2/f_1 = 1500$. Видно, что эти точки удовлетворительно согласуются с прямыми линиями, построенными расчетно-экспериментальным путем с использованием выражений (4).

Анализ полученных расчетно-экспериментальных данных по определению долговечности при одночастотном и двухчастотном режимах нагружения для оценки влияния амплитудно-час-

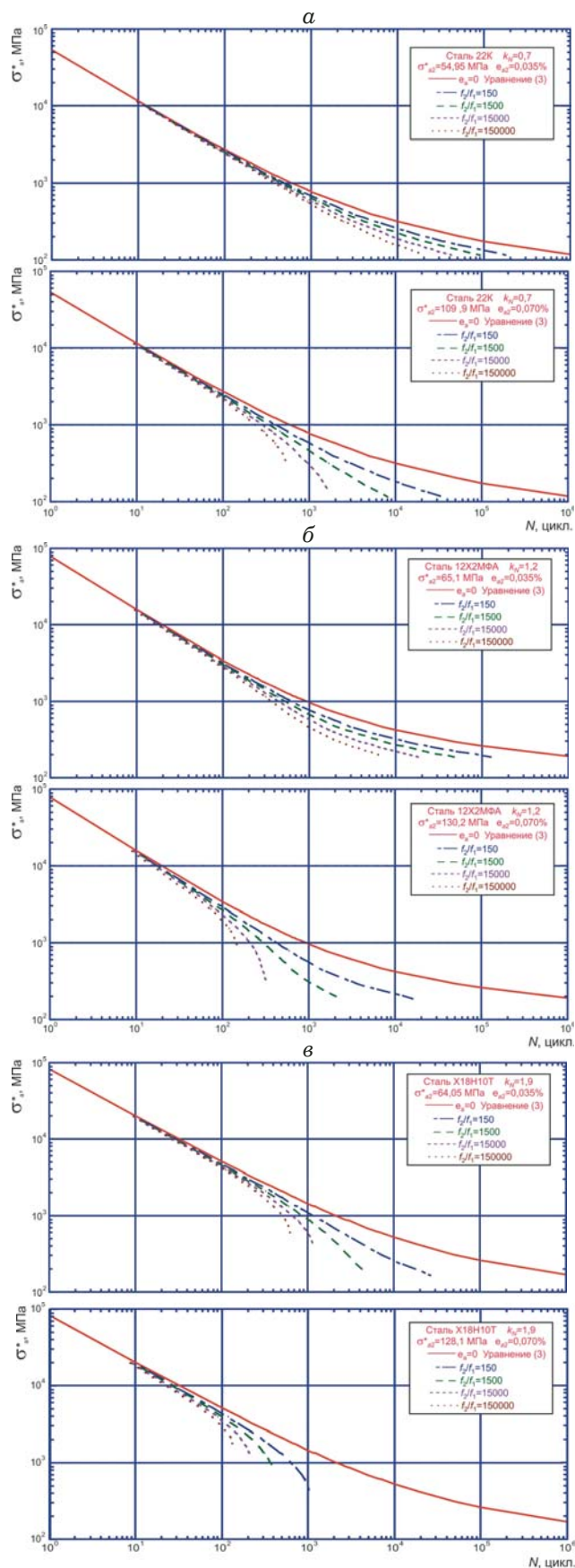


Рис. 3. Семейство расчетных кривых усталости при одночастотном (красная линия) и двухчастотном нагружении с соотношениями частот складываемых гармоник f_2/f_1 от 150 до 150 000 для стали марок 22К (а), 12Х2МФА (б), Х18Н10Т (в)

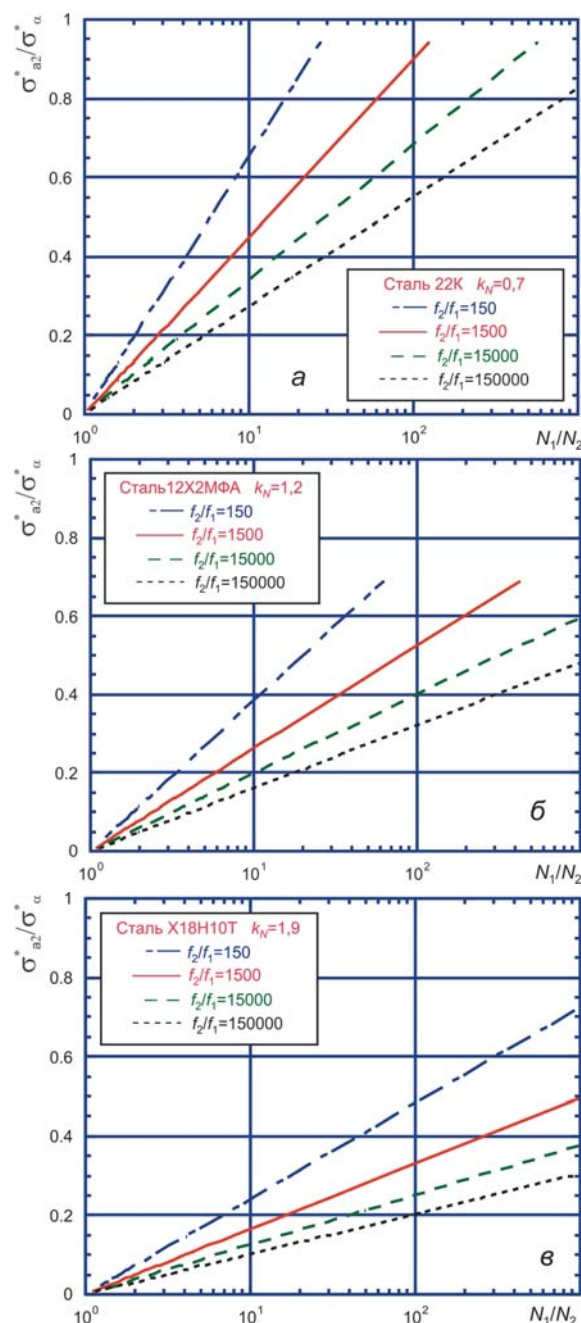


Рис. 4. Расчетные зависимости изменения долговечности при различных соотношениях низкочастотной и высокочастотной амплитуд условных упругих напряжений двухчастотного режима нагружений при соотношении частот f_2/f_1 в диапазоне от 150 до 150 000 для сталей 22К (а), 12Х2МФА (б) и Х18Н10Т (в)

тотных параметров этих режимов на циклическую долговечность показал, что наложение высокочастотной составляющей циклической деформации на основной процесс малоциклового нагружения приводит к снижению циклической долговечности, причем тем в большей степени, чем выше уровень соотношений амплитуд и частот складываемых гармонических процессов приложения нагрузки. Оценка изменения долговечности в этих условиях в первом приближении мо-

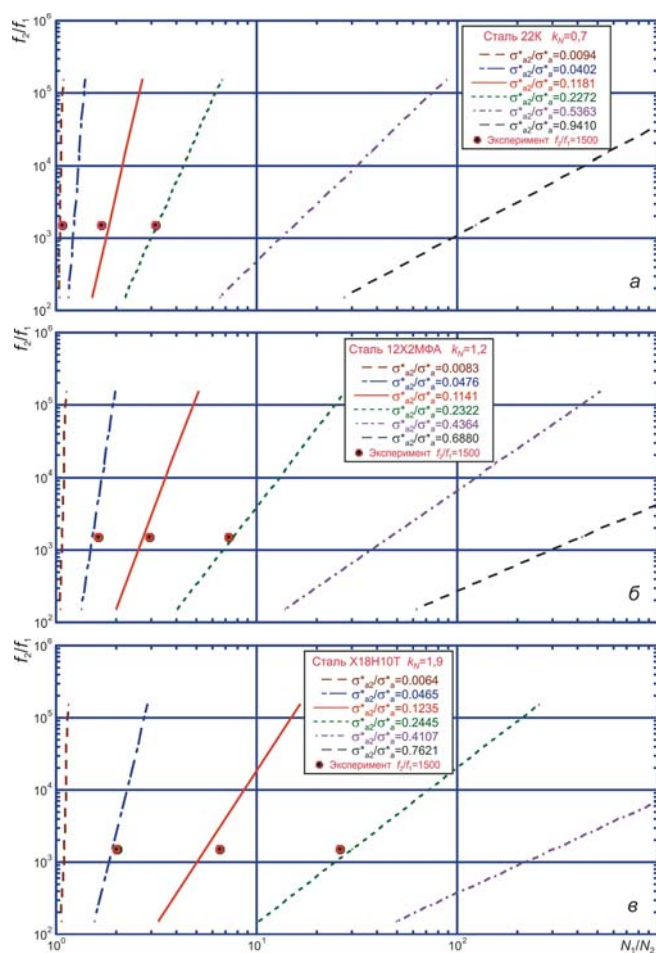


Рис. 5. Семейства расчетных зависимостей изменения долговечности при различных соотношениях частот f_2/f_1 низкочастотной и высокочастотной амплитуд условных упругих напряжений двухчастотного режима нагружений для сталей 22К (а), 12Х2МФА (б) и Х18Н10Т (в)

жет быть выполнена с использованием степенных выражений типа (4) с учетом определенных ограничений на соотношение частот и амплитуд складываемых напряжений. При этом верификация данного выражения осуществлена варьированием параметра соотношения амплитуд низкочастотного и высокочастотного нагружений в прямых экспериментальных исследованиях, а параметра соотношения частот — аналитически, сопоставлением расчетных данных с соответствующими им в упомянутых экспериментах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Когаев В. П., Махутов Н. А., Гусенков А. П.** Расчеты деталей машин и конструкций на прочность и долговечность. — М.: Машиностроение, 1985. — 224 с.
2. **Махутов Н. А.** Прочность и безопасность: фундаментальные и прикладные исследования. — Новосибирск: Наука, 2008. — 528 с.
3. **Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Управление ресурсом эксплуатации высокорисковых объектов.** — М.: МГОФ «Знание», 2015. — 600 с.

4. **Гаденин М. М.** Многопараметрический анализ условий безопасной эксплуатации и защищенности машин и конструкций по критериям прочности, ресурса и живучести / Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. 2012. № 6. С. 22 – 36.
5. Прочность и ресурс водо-водяных энергетических реакторов. Серия «Исследования напряжений и прочности ядерных реакторов». — М.: Наука, 1988. — 312 с.
6. Динамика и прочность водо-водяных энергетических реакторов. Серия «Исследования напряжений и прочности ядерных реакторов». — М.: Наука, 2004. — 440 с.
7. Прочность и ресурс ЖРД. Серия «Исследования напряжений и прочности ракетных двигателей». — М.: Наука, 2011. — 525 с.
8. **Гаденин М. М., Романов А. Н.** Устройство для получения двухчастотного режима нагружения на одночастотных установках / Заводская лаборатория. 1974. Т. 40. № 4. С. 463 – 465.
9. **Гаденин М. М.** Метод автоматизации циклических испытаний на базе электрогидравлической установки типа УРС 50/50 и измерительно-вычислительного комплекса ИВК-2 / Заводская лаборатория. 1985. Т. 51. № 12. С. 61 – 65.
10. **Гаденин М. М.** Особенности развития деформаций и накопления повреждений при двухчастотном малоцикловом нагружении и повышенных температурах / Машиноведение. 1976. № 1. С. 69 – 77.
11. **Гаденин М. М.** Изменение сопротивления малоцикловому деформированию и разрушению в связи с двухчастотностью процесса нагружения / Тезисы докладов XIII научно-технической конференции «Проблемы надежности и долговечности элементов конструкций в машиностроении и строительной индустрии». — Свердловск: Свердловский областной Совет НТО, 1978. С. 5 – 6.
12. **Гаденин М. М.** Исследование повреждаемости и долговечности при одно- и двухчастотных режимах нагружения на основе деформационных и энергетических подходов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 6. С. 44 – 52.
13. **Locati L.** Colloquium on fatigue. Stockholm 1955. — Berlin – Gottingen – Heidelberg: Springer-Verlag, 1956. S. 160.
14. **Гаденин М. М.** Исследование влияния соотношения амплитуд деформаций при двухчастотном циклическом нагружении / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 12. С. 50 – 56.
15. **Makhutov N. A., Gadenin M. M.** Fatigue Resistance at Variation of Temperature-Time Factors / International Journal of Fracture. 2008. N 1 – 2(150). P 105 – 127.
16. Безопасность России Правовые, социально-экономические и научно технические аспекты. Фундаментальные исследования проблем техногенной безопасности. — М.: МГОФ «Знание», 2013. — 576 с.
17. **Гаденин М. М.** Характеристики механических свойств материалов в анализе условий достижения предельных состояний / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 2. С. 58 – 63.
18. **Махутов Н. А., Гаденин М. М.** Оценка ресурса при сочетании экстремальных малоцикловых и вибрационных воздействий / Труды четвертой Всероссийской научно-технической конференции «Динамика и прочность конструкций аэрогидроупругих систем. Численные методы». Москва, 14 – 15 ноября 2017 г. — М.: Институт машиноведения им. А. А. Благоврава РАН, 2017. С. 40 – 41.
2. **Makhutov N. A.** Strength and safety: fundamental and applied researches. — Novosibirsk: Nauka, 2008. — 528 p. [in Russian].
3. Safety of Russia. Legal, social-economic and scientifically-engineering aspects. Management of service resource for highly risks objects. — Moscow: MGOF “Znanie”, 2013. — 576 p. [in Russian].
4. **Gadenin M. M.** The multiple parameter analysis of safe service conditions and protectability of machines and structures by criteria of strength, resource and survivability / Probl. Bezopasn. Chrezvych. Situat. 2012. N 6. P 22 – 36 [in Russian].
5. Strength and resource of water-moderated power reactors. The series “Researches of stresses and strength of nuclear reactors”. — Moscow: Nauka, 1988. — 312 p. [in Russian].
6. Dynamics and strength of water-moderated power reactors. The series “Researches of stresses and strength of nuclear reactors”. — Moscow: Nauka, 2004. — 440 p. [in Russian].
7. Strength and resource of liquid-fuel rocket engines. The series “Researches of rocket engines stresses and strength”. — Moscow: Nauka, 2011. — 525 p. [in Russian].
8. **Gadenin M. M., Romanov A. N.** The arrangement for reproduction of a two-frequency loading mode on monofrequent fatigue test machines / Zavod. Lab. 1974. Vol. 40. N 4. P 463 – 465 [in Russian].
9. **Gadenin M. M.** The method of cyclic tests automation on basis of URS 50/50 electrohydraulic test machine and IVK-2 measuring-computer complex / Zavod. Lab. 1985. Vol. 51. N 12. P 61 – 65 [in Russian].
10. **Gadenin M. M.** Peculiarities of strains evolution and damages accumulation at two-frequency low-cycle loading and heightened temperatures / Mashinovedenie. 1976. N 1. P 69 – 77 [in Russian].
11. **Gadenin M. M.** Resistance change to low-cycle deformation and fracture for two-frequency process of a loading / Abstracts of the XIII scientific conference “Problems of reliability and durability of structural elements in the engineering and construction industry”. — Sverdlovsk: Sverdlovskii oblastnoi Sovet NTO, 1978. P 5 – 6 [in Russian].
12. **Gadenin M. M.** Damage and life-time research of the structures in conditions of single- and two-frequency loading modes using strain and energy approaches / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 6. P 44 – 52 [in Russian].
13. **Locati L.** Colloquium on fatigue. Stockholm 1955. — Berlin – Gottingen – Heidelberg: Springer-Verlag, 1956. S. 160.
14. **Gadenin M. M.** Study of the effect of strain amplitude ratio at two-frequency cyclic loading / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 12. P 50 – 56 [in Russian].
15. **Makhutov N. A., Gadenin M. M.** Fatigue Resistance at Variation of Temperature-Time Factors / International Journal of Fracture. 2008. N 1 – 2(150). P 105 – 127.
16. Safety of Russia. Legal, social-economic and scientifically-engineering aspects. Fundamental researches of engineering safety problems. — Moscow: MGOF “Znanie”, 2013. — 576 p. [in Russian].
17. **Gadenin M. M.** Characteristics of mechanical properties of materials in studies of conditions of attainment of marginal states / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 2. P 58 – 63 [in Russian].
18. **Makhutov N. A., Gadenin M. M.** Resource estimation at combination of extreme low-cycle and vibrating impacts / Proc. of the 4th All-Russia Sci. and Techn. Conf. «Dynamics and strength of structures of air- and hydroelastic systems. Numerical methods». Moscow, November 14 – 15, 2017. — Moscow: Institut mashinovedeniya im. A. A. Blagonravova RAN, 2017. P 40 – 41 [in Russian].

REFERENCES

1. **Kogaev V. P., Makhutov N. A., Gusenkov A. P.** Calculations of machines and structures parts on strength and life-time. — Moscow: Mashinostroenie, 1985. — 224 p. [in Russian].

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-72-77

О МЕТОДАХ ОПТИМИЗАЦИИ В ЗАДАЧАХ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА*

© Сергей Михайлович Ермаков, Дмитрий Николаевич Семенчиков

Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ), Санкт-Петербург, Россия;
e-mail: sergej.ermakov@gmail.com*Статья поступила 14 февраля 2018 г. Поступила после доработки 13 июня 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Известна новая модификация моделирования отжига для поиска глобального экстремума функций многих переменных. Модификация использует тот факт, что функция $F_n(x) = \frac{f_n(x)}{\int_D f_n(x) dx}$ при $n \rightarrow \infty$ сходится к δ -функции, сосредоточенной в точке глобального максимума $f(x)$. Подробно рассматривался случай, когда функция имеет много равных экстремумов. Задачи такого типа часто встречаются, в частности, при планировании регрессионных экспериментов. Данная работа знакомит читателя с методом поиска экстремума, эффективным при решении широкого круга прикладных задач, а также иллюстрирует его применение на некоторых простейших задачах планирования регрессионных экспериментов. Предложенная модификация имитации отжига использует на промежуточных этапах квазислучайный поиск. Это не самый быстрый, но очень надёжный метод, позволяющий достаточно полно обследовать область определения функции. При решении численных примеров построены так называемые точные D -оптимальные планы, которые очень трудно получить другими методами. Хотя с ростом числа переменных трудоёмкость метода (как и других известных методов) резко возрастает за счёт увеличения порядка определителя, предложенный алгоритм прост, надёжен и легко распараллеливается. Известно, что выигрыш от использования оптимальных планов в ряде случаев способен оправдывать любые вычислительные затраты на построение этих планов. Используя описанную в работе методику, читатель сможет построить даже с помощью ноутбука оптимальные планы для разных областей при умеренных значениях параметров (например, для квадратичной регрессии от s переменных при $s \leq 10$).

Ключевые слова: имитация отжига; глобальный экстремум; регрессия; планирование эксперимента; квази Монте-Карло; D -оптимальные планы.

ON OPTIMIZATION METHODS IN THE PROBLEMS OF EXPERIMENT DESIGN

© Sergey M. Ermakov, Dmitry N. Semenchikov

St. Petersburg State University (SPbSU), St. Petersburg, Russia; e-mail: sergej.ermakov@gmail.com

Received February 14, 2018. Revised June 13, 2018. Accepted November 25, 2018.

A new known modification for simulation of annealing to search the global extremum of the functions of many variables uses the fact that the function $F_n(x) = \frac{f_n(x)}{\int_D f_n(x) dx}$ when $n \rightarrow \infty$ converges to the δ -function

concentrated at the point of global maximum of $f(x)$. The case when the function has many equal extrema is discussed in detail. Problems of this type are often present, particularly in the design of regression experiments. Here we introduce the reader to an extremum search method that is effective in solving a wide range of applied problems, and also illustrate the use of the method in some of the simplest problems of designing the regression experiments. The proposed modification of simulated annealing uses quasi-random

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 17-01-00267, № 17-01-00161).

search at the intermediate stages. This is not the most rapid, but very reliable method which provide a complete exploring of the function domain. When solving numerical examples, the so-called exact D -optimal designs are constructed, which are very difficult to be obtained by other methods. Although with the increase in the number of variables, the complexity of the method (as well as the complexity of other well-known methods) increases dramatically due to an increase in the order of the determinant, the proposed algorithm is simple, reliable, and easily parallelized. It is known that the gain from using optimal designs in some cases can justify any computational costs of developing those designs. Using the described technique, the reader will be able to construct (even using the laptop capacity) the optimal designs in different areas at moderate values of the parameters (for example, for quadratic regression for s variables in variables for $s \leq 10$).

Keywords: simulation of annealing; global extremum; regression; experimental design; quasi Monte-Carlo; D -optimal designs.

Хорошо известно, что планирование эксперимента является важным инструментом повышения эффективности экспериментирования. Оптимальные планы эксперимента могут во много раз снизить материальные затраты в каждом конкретном случае. Задача создания плана эксперимента, как правило, требует решения двух подзадач: 1) конструирование критерия оптимальности эксперимента — для этого используются средства математической статистики; 2) решение задач оптимизации. При этом критерий может быть функцией очень большого числа переменных и иметь сложную природу. Поскольку в рассматриваемом случае требуется найти глобальный экстремум функции (критерия), то для решения задачи, как правило, используют один из вариантов случайного поиска, например, метод имитации отжига [1]. Как известно, в классическом методе имитации отжига речь идёт о нахождении абсолютного минимума функции $f(x)$ с помощью моделирования плотности $Ce^{-f(x)/T}$ методом Метрополиса. Здесь C — константа нормировки. При $T \rightarrow \infty$ эта функция имеет своим пределом δ -функцию, сосредоточенную в точке глобального минимума $f(x)$. Данный метод, имитирующий физический процесс отжига металла, достаточно строго обоснован, если точка, в которой достигается экстремум, является единственной. В задачах планирования эксперимента, однако, часто встречаются случаи, когда таких точек несколько или бесконечно много. Тогда при реализации вычислительных процедур возникают дополнительные трудности. Случай, когда имеется множество равных глобальных экстремумов, специально рассмотрен в работе [2], где упоминается возможность применения полученных результатов к задачам планирования эксперимента.

Многоякстремальный случай требует некоторой новой модификации метода имитации отжига. Идея его очень проста и не требует привлечения соображений из области физики и металлургии. Существо предлагаемой модификации состоит в следующем. Пусть $f(x)$ задана и ограничена в области $D \subset R^s$ s -мерного евклидова

пространства, $0 \leq f(X) \leq M$, $X \in D$. Предположим, что объем $|X|$ множества X , где $f(x) = M$, положителен:

$$|X| = \delta > 0. \quad (1)$$

Рассмотрим поведение функции

$$F_n(X) = \frac{f_n(X)}{\int_D f_n(X) dX} \quad (2)$$

при возрастающем n в предположении существования и конечности интеграла $\int_D f_n(X) dX$. Не умаляя общности, предположим, что $M = 1$, и представим D в виде суммы $D_1 \cup D_2$, где

$$D_1 = \{X: f(X) < 1\}, \quad D_2 = \{X: f(X) = 1\}. \quad (3)$$

Положим

$$f_1(X) = \begin{cases} f(X), & X \in D_1; \\ 0, & X \notin D_1, \end{cases} \quad f_2(X) = \begin{cases} f(X), & X \in D_2; \\ 0, & X \notin D_2. \end{cases}$$

Имеем

$$F_n(X) = \frac{f_1^n(X) + f_2^n(X)}{\int_{D_1} f_n(X) dX + \int_{D_2} f_n(X) dX}. \quad (4)$$

Несложно увидеть, что имеет место предельное соотношение

$$\lim_{n \rightarrow \infty} F_n(X) = \begin{cases} \frac{1}{|D_2|} & \text{при } X \in D_2, \\ 0 & \text{при } X \notin D_2, \end{cases} \quad (5)$$

где $|D_2|$ — объем D_2 , т.е. $F_\infty(X)$ является плотностью равномерного распределения на множестве D_2 . Этот результат в более общей форме получен в [2].

Таким образом, если можно моделировать плотность $F_n(X)$ при достаточно большом n , то полученные реализации будут находиться вблизи экстремальных значений функции. Обсудим некоторые частные случаи поиска глобального экстремума, где описанная конструкция может быть полезна.

Случай 1. $f(x)$ имеет в D единственный глобальный максимум. Здесь $|D_2| = 0$, но при любом $\varepsilon > 0$ для «урезанной» функции

$$f_\varepsilon(X) = \begin{cases} f(X), & X \in \{X: f(X) \leq M - \varepsilon\} \\ M - \varepsilon, & X \in \{X: f(X) > M - \varepsilon\} \end{cases} \quad (6)$$

$|D_2| > 0$ по крайней мере для кусочно-непрерывных f . Если теоретически полагать $M = 1$ (числитель и знаменатель в (4) можно умножить на одну и ту же константу), то для конкретных примеров иногда требуется значение M , которое можно оценить в процессе вычислений.

Случай 2. Имеется несколько изолированных равных максимумов. Можно применить ту же процедуру «урезания». При достаточно малом ε область D_2 распадется на изолированные подобласти-окрестности каждого максимума.

Случай 3 (наиболее сложный случай). Максимумы заполняют непрерывную подобласть D размерности s или меньшей размерности. Очевидно, при размерности подмножества, меньшей s , процедура «урезания» необходима, иначе мы «пропустим» некоторые точки экстремума.

Алгоритм может выглядеть следующим образом.

1. Выбираем некоторые натуральные числа m, N_1, N_2, n .

2. Вычисляем N_1 значений функции $f(X)$ в точках некоторой квазислучайной последовательности. Запоминаем m точек $\tilde{x}_1, \dots, \tilde{x}_m$, в которых функция $f_n(X)$ принимала наибольшие значения. В случае 2 разбиваем полученные точки на кластеры. Характер кластеров, очевидно, будет различным в случаях 1, 2 и 3. Здесь полезно использовать различные средства визуализации.

3. Если кластеризация не удастся, увеличиваем N_1 и, может быть, n ; повторяем пункт 2.

4. Как и в генетическом алгоритме [3], строим выпуклую оболочку точек каждого кластера. В каждой из полученных областей генерируем N_2 равномерно распределенных (возможно, квазислучайных) точек и выбираем m наилучших.

5. Процедура 4 может повторяться с измененными m точками, различными в каждом кластере. Очевидно, величина m напрямую связана с ε , фигурирующем в (6). Чем больше m , тем большим будет ε . На заключительных этапах можно использовать различные модификации градиентных методов.

Предлагаемый метод, так же как и другие методы поиска глобального экстремума (классический метод имитации отжига, генетические алгоритмы), имеет итерационный (многоэтапный) характер, но выгодно отличается от них тем, что на каждом этапе моделируется равномерное распределение на множестве, где достига-

ется глобальный экстремум. Естественным в этом случае является и привлечение методов квази Монте-Карло.

Далее приведем простейший вариант постановки задачи планирования регрессионных экспериментов. Значительно более общую постановку можно найти в доступной литературе (например, [4, 5]).

Заметим, что данная работа не претендует на получение новых результатов в области D -оптимального планирования. Задача построения D -оптимальных планов используется лишь для выбора достаточно сложной функции, у которой ищется точка глобального экстремума. При этом в некоторых случаях (см. пример 1) функция имеет бесконечно много одинаковых экстремумов.

Отметим, что применение классического метода имитации отжига, метода дифференциальной эволюции и генетических алгоритмов связано в случае многих равных экстремумов со значительными неудобствами. То же можно сказать о методе Федорова — Уинна построения так называемых непрерывных планов.

Если эксперимент ставит своей целью определение зависимости величины y от вектора $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_s)$, $\mathbf{x} \in D$ -области s -мерного Евклидова пространства, и априори известно, что

$$y(\mathbf{x}) = \theta_1 f_1(\mathbf{x}) + \dots + \theta_n f_n(\mathbf{x}) + \varepsilon(\mathbf{x}). \quad (7)$$

где $f_i(\mathbf{x})$ — известные функции, $i = 1, \dots, n$; $\varepsilon(\mathbf{x})$ — при каждом фиксированном $\mathbf{x}$ такая случайная величина, что $E\varepsilon(\mathbf{x}) = 0$ и $E\varepsilon(\mathbf{x})\varepsilon(\mathbf{y}) = \begin{cases} 0, & \mathbf{x} \neq \mathbf{y}, \\ \delta^2, & \mathbf{x} = \mathbf{y}, \end{cases}$

то распространенным методом оценки неизвестных коэффициентов θ_i , $i = 1, \dots, n$ на основе эксперимента является метод наименьших квадратов.

Эксперимент состоит в измерении (вычислении) $y(\mathbf{x})$ в заданных точках $x_1, \dots, x_n$. Имеем

$$y(x_j) = \sum_{i=1}^n \theta_i f_i(\mathbf{x}_j) + \varepsilon_j,$$

$$E\varepsilon_j \varepsilon_k = \begin{cases} \sigma^2, & j = k; \\ 0, & j \neq k. \end{cases}$$

Согласно методу наименьших квадратов,

$$\sum_{j=1}^N \left(y(x_j) - \sum_{i=1}^n \hat{\theta}_i f_i(x_j) \right)^2 = \min, \quad (8)$$

где $\hat{\theta}_i$ — оценки истинных значений параметров θ_i .

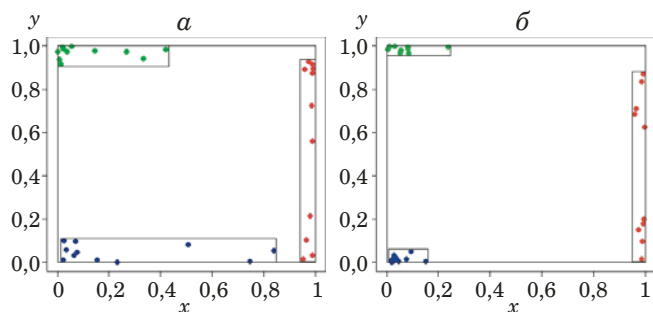


Рис. 1. Расположение отобранных m_1 точек после N_1 испытаний — $m = 11$, $N_1 = 100$ (а) и m_2 точек после N_2 испытаний — $m_2 = 10$, $N_2 = 100$ (б)

Условие (8) равносильно системе линейных уравнений, которая в матричной форме имеет следующий вид:

$$\mathbf{F}^T \mathbf{F} \hat{\boldsymbol{\theta}} = \mathbf{F}^T \mathbf{Y}, \quad (9)$$

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} f_1(\mathbf{x}_1) & \dots & f_n(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ f_1(\mathbf{x}_N) & \dots & f_n(\mathbf{x}_N) \end{pmatrix},$$

$$\hat{\boldsymbol{\theta}} = (\hat{\theta}_1, \dots, \hat{\theta}_n)^T, \mathbf{Y} = (y(\mathbf{x}_1), \dots, y(\mathbf{x}_N))^T.$$

Как известно, при нормальном распределении ошибок ε_j , вектор $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ также распределен нормально, причем объем его эллипсоида рассеяния пропорционален $(\det \mathbf{F}^T \mathbf{F})^{-1}$. Таким образом, погрешность в определении оценок параметров θ_i зависит от положения точек $x_1, \dots, x_N$. Существует несколько критериев качества расположения точек. Одним из наиболее распространенных является так называемый D -критерий. D -оптимальными в нашем простейшем случае являются точки

$$\begin{aligned} (\mathbf{x}_1^0, \dots, \mathbf{x}_N^0) &= \arg \min_{\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N} (\det \mathbf{F}^T \mathbf{F})^{-1} = \\ &= \arg \max_{\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N} (\det \mathbf{F}^T \mathbf{F}). \end{aligned} \quad (10)$$

Если N велико, то задача численного определения D -оптимального плана может быть непреодолимо трудной. В классических работах Кифера и Вольфовица предложено для больших N определять не точное положение оптимальных точек, а их распределение (непрерывные планы). Были указаны методы численного нахождения непрерывных планов. Недостатки такого подхода достаточно полно обсуждены в литературе [6, 7], останавливаться на них не будем. Отметим только, что в случае минимально возможного числа точек (насыщенные и близкие к ним планы) задача нахождения точных оптимальных планов весьма актуальна.

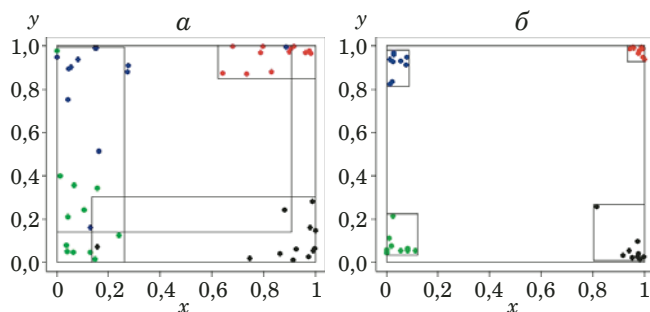


Рис. 2. Расположение отобранных m_1 точек после N_1 испытаний — $m_1 = 12$, $N_1 = 100$ (а) и m_2 точек после N_2 испытаний — $m_2 = 9$, $N_2 = 100$ (б)

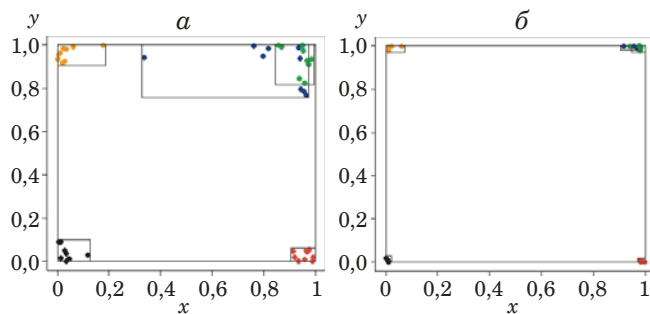


Рис. 3. Расположение отобранных m_1 точек после N_1 испытаний — $m_1 = 9$, $N_1 = 100$ (а) и m_2 точек после N_2 испытаний — $m_2 = 7$, $N_2 = 100$ (б)

Упомянутые трудности легко пояснить на простейших примерах. Задача достаточно полно исследована в одномерном случае, когда D — отрезок, а $f_j(\mathbf{x}) = \mathbf{x}^{j-1}$, $j = 1, \dots, N$, или другой столь же стандартной функции [4]. Здесь, как правило, D — оптимальный план единственен (без учета перестановок), что облегчает решение задачи. Однако при $s = 2$, $N = 3$, $f_1(x) = 1$; $f_2(x) = x_1$; $f_3(x) = x_2$ и $D = \{(x, y) : 0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1\}$ легко убедиться, что существует бесконечно много точек глобального экстремума D -критерия (см. пример 1). При $s > 2$, когда функция регрессии является многочленом второй или более высокой степени для нестандартной области, задачу можно решить только численно.

Приведем несколько простых примеров применения предлагаемого метода оптимизации к решению задачи. Сначала рассмотрим поведение предлагаемой численной процедуры в случае, когда решение задачи можно получить аналитически.

Имеем линейную регрессию $f_1(\mathbf{x}) = 1$; $f_2(\mathbf{x}) = \mathbf{x}_1$; $f_3(\mathbf{x}) = \mathbf{x}_2$. На каждом шаге проводили 100 испытаний. При этом использовали только квазислучайные точки [3] (векторы размерности $2N$). Применение метода стохастического градиента или других, близких к нему, безусловно со-

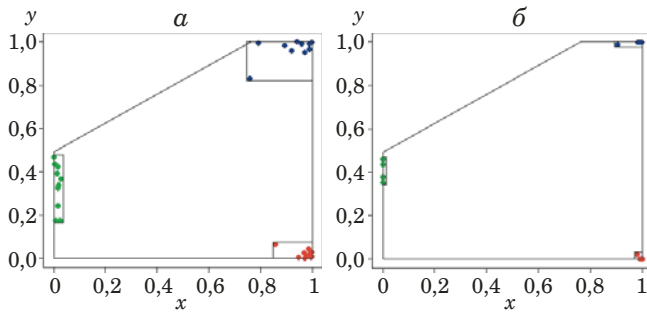


Рис. 4. Расположение отобранных m_1 точек после N_1 испытаний — $m_1 = 10$, $N_1 = 100$ (а) и m_2 точек после N_2 испытаний — $m_2 = 4$, $N_2 = 100$

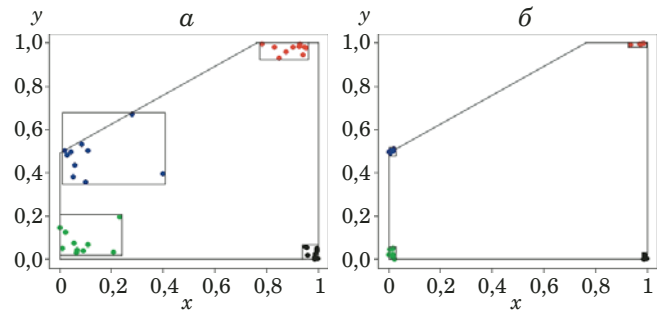


Рис. 6. Расположение отобранных m_1 точек после N_1 испытаний — $m_1 = 10$, $N_1 = 100$ (а) и m_2 точек после N_2 испытаний — $m_2 = 4$, $N_2 = 100$ (б)

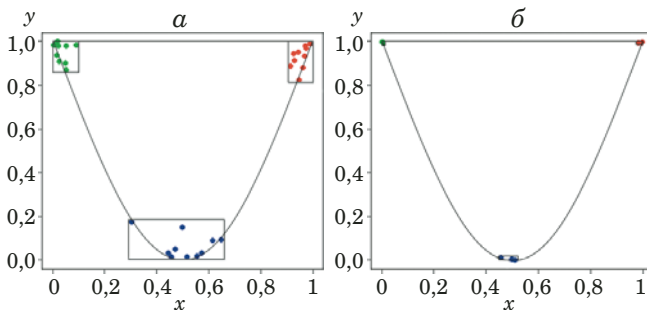


Рис. 5. Расположение отобранных m_1 точек после N_1 испытаний — $m_1 = 10$, $N_1 = 100$ (а) и m_2 точек после N_2 испытаний — $m_2 = 4$, $N_2 = 100$ (б)

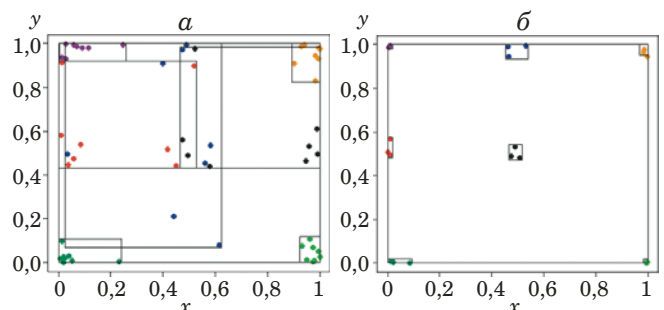


Рис. 7. Расположение отобранных m_1 точек после N_1 испытаний — $m_1 = 8$, $N_1 = 100$ (а) и m_2 точек после N_2 испытаний — $m_2 = 3$, $N_2 = 200$ (б)

кратило бы количество проб, но это предмет дальнейшего исследования.

Пример 1. Область планирования D_1 является единичным квадратом: $D_1 = \{(x, y): 0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1\}$. Число точек плана $N = 3$. Известно точное решение: существует бесконечно много D -оптимальных планов. Это $\mathbf{x}_1 = (0, 0)$, $\mathbf{x}_2 = (0, 1)$ и любая точка $\mathbf{x}_3 = (x, y)$ из множества $\{x = 1; 0 \leq y \leq 1\}$. Кроме того, D -оптимальными являются все планы, полученные из описанного поворотом на угол, кратный 90° . На рис. 1 представлено расположение отобранных m точек: а — результат 2-го пункта алгоритма после N_1 испытаний ($m_1 = 11$, $N_1 = 100$); поворот не зафиксировался; значение критерия = 0,81685; точное значение критерия = 1; б — результат 4-го пункта алгоритма после N_2 испытаний ($m_2 = 10$, $N_2 = 100$); поворот зафиксировался; значение критерия = 0,97827; точное значение критерия = 1.

Пример 2. Область планирования — D_1 , число точек плана $N = 4$. Точное решение известно: план сосредоточен в вершинах квадрата. На рис. 2 показано расположение отобранных m точек: а — результат 2-го пункта алгоритма после N_1 испытаний ($m_1 = 12$, $N_1 = 100$), значение критерия = 2,11726; точное значение критерия = 4; б — результат 4-го пункта алгоритма после N_2 ис-

пытаний ($m_2 = 9$, $N_2 = 100$); значение критерия = 3,20574; точное значение критерия = 4.

Пример 3. Область планирования — D_1 , число точек плана $N = 5$. План сосредоточен в вершинах квадрата, при этом в одной из вершин с равной вероятностью находятся две точки. На рис. 3 представлено расположение отобранных m точек: а — результат 2-го пункта алгоритма после N_1 испытаний ($m_1 = 9$, $N_1 = 100$); значение критерия = 5,01804, точное значение критерия = 7; б — результат 4-го пункта алгоритма после N_2 испытаний ($m_2 = 7$, $N_2 = 100$); значение критерия = 6,05873; точное значение критерия = 7.

Пример 4. Область планирования D_2 является усеченным квадратом: $D_2 = D_1/D_3$, где $D_3 = \{(x, y): 0 \leq x \leq 1; 2x/3 + 1/2 \leq y \leq 1\}$. Число точек плана $N = 3$. Точное решение известно: является частью множества планов примера 1. На рис. 4 показано расположение отобранных m точек: а — результат 2-го пункта алгоритма после N_1 испытаний ($m_1 = 10$, $N_1 = 100$); значение критерия = 0,90805; точное значение критерия = 1; б — результат 4-го пункта алгоритма после N_2 испытаний ($m_2 = 4$, $N_2 = 100$); значение критерия = 0,98266; точное значение критерия = 1.

Пример 5. Область планирования D_5 является областью, образованной «параболой»: $D_5 = \{(x, y): 0 \leq x \leq 1; 4(x - 1/2)^2 \leq y \leq 1\}$. Число точек

плана $N = 3$. Точное решение известно: является частью множества планов примера 1. На рис. 5 представлено расположение отобранных m точек: a — результат 2-го пункта алгоритма после N_1 испытаний ($m_1 = 10$, $N_1 = 100$); значение критерия = 0,73035; точное значение критерия = 1; b — результат 4-го пункта алгоритма после N_2 испытаний ($m_2 = 4$, $N_2 = 100$); значение критерия = 0,98266; точное значение критерия = 1.

Пример 6. Область планирования — D_2 , $N = 4$. Точное решение известно: $\mathbf{x}_1 = (0, 0)$, $\mathbf{x}_2 = (1, 0)$, $\mathbf{x}_3 = (1, 1)$, $\mathbf{x}_4 = (0, 1/2)$. На рис. 6 приведено расположение отобранных m точек: a — результат 2-го пункта алгоритма после N_1 испытаний ($m_1 = 10$, $N_1 = 100$); значение критерия = 1,77911, точное значение критерия = 2,5; b — результат 4-го пункта алгоритма после N_2 испытаний ($m_2 = 6$, $N_2 = 100$); значение критерия = 2,36067; точное значение критерия 2,5.

Далее рассмотрим случай, когда решение можно найти только численно. Для сравнения вместо точного значения критерия будем указывать значение, полученное данным методом при достаточно большом количестве вычислений ($N_1 = 10^6$, $N_2 = 10^6$). Рассмотрим квадратичную регрессию

$$f_1(\mathbf{x}) = 1; f_2(\mathbf{x}) = x_1; f_3(\mathbf{x}) = x_2;$$

$$f_4(\mathbf{x}) = x_1^2; f_5(\mathbf{x}) = x_1x_2; f_6(\mathbf{x}) = x_2^2.$$

Пример 7. Область планирования — D_1 , $N = 7$. Точное решение неизвестно. На рис. 7 представлено расположение отобранных m точек: a — результат 2-го пункта алгоритма после N_1 испытаний ($m_1 = 8$, $N_1 = 200$); значение критерия = 0,00573; значение при больших N_1 , $N_2 = 0,01458$; b — результат 4-го пункта алгоритма после N_2 испытаний ($m_2 = 3$, $N_2 = 200$); значение критерия = 0,01382; значение при больших N_1 , $N_2 = 0,01458$.

При решении численных примеров построены так называемые точные D -оптимальные планы, которые очень трудно получить другими методами. Хотя с ростом числа переменных трудоемкость метода (как и других известных методов)

резко возрастает за счет увеличения порядка определителя, предложенный алгоритм прост, надежен и легко распараллеливается. Известно, что выигрыш от использования оптимальных планов в ряде случаев способен оправдывать любые вычислительные затраты на построение этих планов.

Используя описанную методику, даже с помощью ПК можно построить оптимальные планы для разных областей при умеренных значениях параметров (например, для квадратичной регрессии от s переменных при $s \leq 10$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kirkpatrick S., Gelatt C. D., Vecchi M. P. Optimization by Simulated Annealing / Science. 1983. Vol. 220(4598). P. 671 – 680.
2. Ермаков С. М., Куликов Д. В., Леора С. Н. К анализу метода имитации отжига в многоэкстремальном случае / Вестник СПбГУ. Математика. Механика. Астрономия. 2017. Т. 4(62). Вып. 2. С. 220 – 227.
3. Ермаков С. М. О рандомизации квазислучайных последовательностей Холтона / Вестник СПбГУ. Математика. Механика. Астрономия. 2017. Т. 4(62). Вып. 4. С. 570 – 576.
4. Григорьев Ю. Д. Методы оптимального планирования эксперимента: линейные модели: Учебное пособие. — СПб.: Лань. 2015. — 320 с.
5. Федоров В. В. Теория оптимального планирования эксперимента. — М.: Наука, 1971. — 312 с.
6. Kiefer J., Wolfowitz J. The equivalence of two extremum problems / Canad. J. Math. 1960. N 12. P. 363 – 366.
7. Kiefer J. General equivalence theory for optimum designs (approximate theory) / The Annals of Statistics. 1974. Vol. 2. P. 849 – 879.

REFERENCES

1. Kirkpatrick S., Gelatt C. D., Vecchi M. P. Optimization by Simulated Annealing / Science. 1983. Vol. 220(4598). P. 671 – 680.
2. Ermakov S. M., Kulikov D. V., Leora S. N. Towards the analysis of the simulated annealing method in the multiextremal case / Vestn. SPbSU. Matem. Mekh. Astron. 2017. Vol. 4(62). Issue 2. P. 220 – 226 [in Russian].
3. Ermakov S. M. On the Halton quasi-random sequences randomization / Vestn. SPbSU. Matem. Mekh. Astron. 2017. Vol. 4(62). Issue 4. P. 570 – 576 [in Russian].
4. Grigoriev Yu. D. Methods of optimal experiment planning: linear models. — St. Petersburg: Lan', 2015. — 320 p. [in Russian].
5. Fedorov V. V. Theory of Optimal Experiments Designs. — Moscow: Nauka, 1971. — 312 p. [in Russian].
6. Kiefer J., Wolfowitz J. The equivalence of two extremum problems / Canad. J. Math. 1960. N 12. P. 363 – 366.
7. Kiefer J. General equivalence theory for optimum designs (approximate theory) / The Annals of Statistics. 1974. Vol. 2. P. 849 – 879.

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-78-86

О ПРОБЛЕМЕ ЗНАЧИМОСТИ ФАКТОРОВ МОДЕЛЕЙ ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА

© **Нина Даниловна Бекарева, Владислав Юрьевич Щеколдин**

Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия; e-mail: raix@mail.ru

*Статья поступила 20 февраля 2018 г. Поступила после доработки 20 февраля 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

В моделях дисперсионного анализа гипотезы о значимости факторов образуют сравнения уровней одного и того же фактора. Если по критерию проверки таких гипотез нет оснований отвергнуть гипотезу о равенстве некоторых уровней факторов, то эти уровни признаются значимо отличающимися друг от друга. Цель данной работы — попытка выяснить, влияют ли значимо уровни факторов по отдельности на исследуемую величину. Исследованы линейные модели дисперсионного анализа в условиях полного и неполного факторного эксперимента. В качестве вычислительной схемы обработки моделей дисперсионного анализа разработаны процедура преобразования моделей неполного ранга в модели полного ранга и представление пространства линейных оцениваемых форм в виде прямой суммы ортогональных подпространств, соответствующих каждому из качественных факторов модели. Выбирая в исходной матрице наблюдений различные группы линейно независимых столбцов и ортогонализируя эту систему векторов — столбцов матрицы, можно получить различные ортогональные базисы пространства линейных оцениваемых форм. Проекция вектора отклика на векторы ортогонального базиса, соответствующие одному и тому же базису, определяют вклад данного фактора в общую сумму квадратов, получаемую в результате проекции отклика на все пространство линейных оцениваемых форм в целом. При различных ортогональных базисах пространства линейных оцениваемых форм эти вклады факторов меняются. В условиях неполного факторного эксперимента можно выделить такой ортогональный базис пространства линейных оцениваемых форм, который обеспечивает наибольшую значимость какого-либо сравнения одного из факторов, а следовательно, и самого фактора. Это позволяет выявить наилучшую в определенном смысле схему проведения эксперимента, обеспечивающую наибольшую значимость выделяемых факторов. Для подтверждения полученных результатов применен метод ранжирования факторов LASSO.

Ключевые слова: дисперсионный анализ; качественные факторы; пространство линейных оцениваемых форм; сравнения; модели полного и неполного ранга; метод LASSO.

ON THE PROBLEM OF FACTOR SIGNIFICANCE IN THE MODELS OF VARIANCE ANALYSIS

© **Nina D. Bekareva, Vladislav Yu. Shchekoldin**

Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia; e-mail: raix@mail.ru

Received February 20, 2018. Revised February 20, 2018. Accepted November 25, 2018.

In analysis of variance models the hypotheses about factor significance form comparisons of the levels of the same factor. If there are no reasons according to the criterion for testing such hypotheses to reject the hypothesis about the equality of some levels of factors, then these levels are considered significantly different. The goal of the article is to find out whether the levels of factors have a significant effect on the response variable. Linear models of analysis of variance (AV) under conditions of complete and incomplete factor design are considered. As a computational scheme for processing the AV models the procedure for transforming incomplete rank models into a full rank models and representing the space of linear estimated forms as a direct sum of orthogonal subspaces corresponding to each of the qualitative facts of the model has been developed. Choosing different groups of linearly independent columns in the initial observation matrix and orthogonalizing this system of vectors (as columns of the matrix) we can obtain various orthogonal bases for the space of linear forms under estimation. Projections of the response vector to the vectors of orthogonal basis corresponding to the same basis determine the contribution of this factor to the total sum of squares obtained as a result of the response projection to the entire space of linear forms being estimated. With different orthogonal bases of the space of linear estimated forms, these contributions of factors change. Under conditions of incomplete factor design, one can distinguish an orthogonal basis of the space of linear estimated forms which provides the greatest significance of any comparison of

one of the factors, and, consequently, of the factor itself. This allows determination of the best (in a certain sense) experimental design which ensures the greatest significance of the factors selected. To prove the results obtained the method of ranking factors LASSO was used.

Keywords: analysis of variance; qualitative factors; space of linear estimated forms; comparisons; full and incomplete rank models; LASSO.

Дисперсионный анализ (ДА) как один из методов статистической обработки данных известен с начала прошлого века. Теория этого метода в значительной мере развита в работах Р. Фишера, который и ввел в статистику термины «дисперсия», «дисперсионный анализ». Спецификой моделей ДА является невозможность прямого применения стандартных методов для получения оценок неизвестных параметров моделей вследствие качественной природы входных факторов. За последнее время вычислительные методы ДА претерпели существенные изменения, связанные с их универсализацией. В данной работе рассмотрена вычислительная схема, позволяющая использовать метод наименьших квадратов для получения оценок сравнений, относительно которых традиционно проверяются гипотезы ДА.

Рассмотрим линейные модели ДА с детерминированными факторами. Такие модели в матричной форме обычно записывают в виде [1]

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\theta} + \mathbf{e}. \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{Y}$ — n -мерная случайная величина (с.в.), имеющая область значений некоторое подмножество пространства R^n ; $\mathbf{X}$ — матрица наблюдений (планирования, план эксперимента) размерности $n \times p$; $\boldsymbol{\theta}$ — p -мерный вектор неизвестных параметров модели; $\mathbf{e}$ — аддитивная случайная составляющая модели, относительно которой выдвигаются предположения гомоскедастичности и некоррелированности.

Подробнее о планировании эксперимента для моделей ДА можно ознакомиться, например, в работе [2].

При проверке статистических гипотез обычно предполагают, что случайная ошибка распределена по многомерному нормальному закону, т.е.

$$\mathbf{e} \sim N(0, \sigma^2 \mathbf{I}), \quad (2)$$

где σ^2 — дисперсия ошибки наблюдения случайной величины $\mathbf{Y}$ в каждой точке наблюдений; $\mathbf{I}$ — единичная матрица порядка n . При нарушении условия (2) целесообразно применять методы непараметрического ДА [3].

В матрице $\mathbf{X}$ каждому фактору соответствует число столбцов, равное числу его уровней. Если число факторов в модели (1) равно m , а число

уровней каждого фактора — s_i , $i = \overline{1, m}$, то число столбцов матрицы $\mathbf{X}$ составит

$$p = 1 + \sum_{i=1}^m s_i. \quad (3)$$

Первое слагаемое в этой формуле, равное единице, означает, что в модели всегда присутствует некоторый параметр, обозначаемый в векторе $\boldsymbol{\theta}$ через μ , называемый генеральным средним модели. В матрице $\mathbf{X}$ ему соответствует первый столбец, состоящий из единиц. Остальные столбцы этой матрицы состоят из нулей и единиц, причем единицей в s_i -х столбцах i -го фактора отмечается тот столбец, который соответствует уровню фактора, на котором тот присутствует в наблюдении. Принято обозначать следующие за первым столбцом s_1 столбцов матрицы через $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{s_1}$, этими же символами обозначают s_1 параметров в векторе $\boldsymbol{\theta}$; следующие s_2 столбцов матрицы — через $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{s_2}$, это уровни второго фактора, в векторе $\boldsymbol{\theta}$ им соответствуют также эти s_2 символов, и т.д.

Такое построение матрицы $\mathbf{X}$ приводит к тому, что ее столбцы образуют линейно зависимую систему n -мерных векторов, поскольку сумма столбцов матрицы, соответствующих каждому фактору, равна единичному столбцу. Наибольшее число линейно независимых столбцов матрицы $\mathbf{X}$ бывает в полном факторном эксперименте (ПФЭ). Это число равно рангу матрицы $\mathbf{X}$ и вычисляется по формуле

$$r = \text{rg} \mathbf{X} = 1 + \sum_{i=1}^m (s_i - 1) = p - m. \quad (4)$$

Полным факторным экспериментом называют дисперсионную модель с матрицей $\mathbf{X}$, содержащей максимальное число различных точек наблюдения (строк матрицы $\mathbf{X}$), при котором каждый уровень каждого фактора встречается с каждым уровнем остальных факторов ровно один раз [4, 5]. Следовательно, число таких наблюдений определяется как $n = s_1 s_2 \dots s_m$. Из последнего соотношения очевидно, что $r < p \leq n$, при этом левая часть неравенства позволяет называть все модели ДА моделями неполного ранга.

В качестве примера рассмотрим модель ПФЭ (1) с $m = 2$, $s_1 = 2$, $s_2 = 3$. Матрицу $\mathbf{X}$ для моделей вида (1) задают обычно в виде $\mathbf{X}_R$ размерности $n \times m$, в которой i -я строка содержит номера тех

уровней факторов, на которых они присутствуют в i -м наблюдении. Тогда

$$\mathbf{X}_R = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \\ 1 & 3 \\ 2 & 1 \\ 2 & 2 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}, \mathbf{X} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \boldsymbol{\theta} = \begin{pmatrix} \mu \\ \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \end{pmatrix}.$$

Очевидно, что для этой модели $r = 4$, $p = 6$, $n = 6$.

Основной задачей при исследовании моделей ДА является выяснение значимости влияния каждого фактора на исследуемую с.в. $\mathbf{Y}$.

Обобщенное обращение матриц в моделях дисперсионного анализа

Критерии, позволяющие оценить значимость как модели (1) в целом, так и каждого из m факторов, содержат статистики, определяемые МНК-оценками вектора неизвестных параметров модели $\hat{\boldsymbol{\theta}}$. Поэтому в первую очередь должна быть решена задача получения вектора $\hat{\boldsymbol{\theta}}$. В силу особенности матрицы $\mathbf{X}$ применение стандартной формулы Гаусса $\hat{\boldsymbol{\theta}} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y}$ для получения таких оценок невозможно.

В качестве универсального метода вычисления оценок $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ в модели ДА используется процедура обобщенного обращения матриц. Следуя работам [6, 7], кратко опишем схему этой вычислительной процедуры.

Определение. Обобщенно обратной матрицей некоторой матрицы $\mathbf{A}$ называют любую матрицу $\mathbf{A}^+$, такую, что $\mathbf{A} \mathbf{A}^+ \mathbf{A} = \mathbf{A}$.

Решением системы нормальных уравнений

$$\mathbf{X}^T \mathbf{X} \boldsymbol{\theta} = \mathbf{X}^T \mathbf{Y} \quad (5)$$

в случае вырожденной матрицы $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ служит вектор

$$\tilde{\boldsymbol{\theta}} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-} \mathbf{X}^T \mathbf{y} + (\mathbf{H} - \mathbf{I}) \mathbf{z}, \quad (6)$$

где $\mathbf{H} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-} \mathbf{X}^T \mathbf{X}$, $\mathbf{z}$ — произвольный вектор.

В этой схеме матрица $\mathbf{H}$ важна не только тем, что линейная оболочка ее строк определяет пространство линейных оцениваемых форм (ЛОФ) данной модели при заданной матрице $\mathbf{X}$. Наибольший интерес в этом пространстве вызывают сравнения — линейные функции уровней одного и того же фактора, сумма коэффициентов которых равна нулю. В ДА именно сравнения формируют статистические гипотезы. Но пространство ЛОФ может и не содержать сравнений — линейных функций уровней каких-либо факторов или даже всех факторов, это зависит от матрицы наблюдений $\mathbf{X}$. Ответ на вопрос, имеются ли в пространстве ЛОФ сравнения, т.е. могут ли быть сформированы гипотезы о значимости факторов

модели, получают с помощью матрицы $\mathbf{H}$. Справедливо утверждение [6]: линейная функция $\mathbf{c}^T \boldsymbol{\theta}$ является сравнением тогда и только тогда, когда выполняется соотношение $\mathbf{c}^T \mathbf{H} = \mathbf{c}^T$.

Отметим, что полученная оценка $\tilde{\boldsymbol{\theta}}$ (6) является смещенной:

$$\mathbf{M} \tilde{\boldsymbol{\theta}} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-} \mathbf{X}^T \mathbf{M} \mathbf{y} + (\mathbf{H} - \mathbf{I}) \mathbf{z} = \mathbf{H} \boldsymbol{\theta} + (\mathbf{H} - \mathbf{I}) \mathbf{z}$$

даже при $\mathbf{z} = 0$. Но важным является следующее утверждение: для произвольного вектора $\mathbf{c}$ величина $\mathbf{c}^T \tilde{\boldsymbol{\theta}}$ сохраняется одной и той же для всех решений системы нормальных уравнений (5) [1, 6]. Это утверждение эквивалентно тому, что $\mathbf{c}^T \mathbf{H} = \mathbf{c}^T$ и существует линейная функция $\mathbf{y}$, математическое ожидание которой равно $\mathbf{c}^T \boldsymbol{\theta}$.

Построение моделей дисперсионного анализа полного ранга

В работе предлагается такая процедура получения обобщенной обратной матрицы $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-}$ [6], которая значительно упрощает вычислительную схему в моделях ДА и позволяет перейти от модели неполного ранга (1) к модели ДА полного ранга. Опишем эту вычислительную схему.

I. Получаем скелетное разложение матрицы $\mathbf{X}$ [8], т.е. ее представление в виде произведения двух матриц:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{A}, \quad (7)$$

где $\mathbf{T}$ — матрица полного столбцового ранга размерности $n \times r$, состоящая из линейно независимых столбцов матрицы $\mathbf{X}$; $\mathbf{A}$ — матрица размерности $r \times p$.

Такое разложение можно получить по схеме Гаусса с обратными ходами всякий раз, как только очередной столбец матрицы $\mathbf{X}$ окажется зависимым от предыдущих ее столбцов. Пусть q первых столбцов матрицы $\mathbf{X}$ образуют линейно независимую систему векторов, $1 \leq q < r$. Они переписываются в матрицу $\mathbf{T}$, одновременно с этим заполняются q первых столбцов матрицы $\mathbf{A}$, которые образуют q нулевых векторов с единицей в каждом из них на q -м месте. Как только $(q + 1)$ -й столбец матрицы $\mathbf{X}$ оказывается линейно зависимым от предыдущих q столбцов, обратным ходом метода Гаусса он представляется в виде их линейной комбинации, коэффициенты которой записываются в $(q + 1)$ -й столбец матрицы $\mathbf{A}$. Далее из матрицы $\mathbf{X}$ удаляется $(q + 1)$ -й столбец, и продолжает работать схема Гаусса. Результат

скелетного разложения матрицы из рассмотренного выше примера имеет вид

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}.$$

Для удобства последующих вычислений изменим порядок столбцов матрицы $\mathbf{A}$ и, следовательно, порядок компонент вектора $\boldsymbol{\theta}$, таким образом, чтобы столбцы матрицы $\mathbf{A}$ с единственными единицами в них располагались на первых r местах.

В рассматриваемом примере это 1, 2, 4 и 5-й столбцы. В матрицах $\mathbf{T}$ и $\mathbf{A}$ обозначим буквенными символами столбцы в соответствии с новым порядком компонент вектора $\boldsymbol{\theta} = (\mu, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \alpha_2, \alpha_3)^T$ и представим матрицу $\mathbf{A}$ в блочной форме. Тогда скелетное разложение примет вид

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{A} =$$

$$= \begin{pmatrix} \mu & \alpha_1 & \beta_1 & \beta_2 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mu & \alpha_1 & \beta_1 & \beta_2 & \alpha_2 & \beta_3 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} =$$

$$= \mathbf{T} \cdot (\mathbf{I} | \mathbf{K}).$$

II. Полученное представление матрицы $\mathbf{X}$ в виде $\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{A}$ подставим в модель (1):

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\theta} + \mathbf{e} = \mathbf{T}\mathbf{A}\boldsymbol{\theta} + \mathbf{e} = \mathbf{T}\boldsymbol{\psi} + \mathbf{e}, \quad (8)$$

где $\boldsymbol{\psi} = \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\theta}$ — вектор размерности r .

Покажем, что верхний левый блок матрицы $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$ можно представить в виде $(\mathbf{T}^T \mathbf{T})^{-1}$, а остальные все элементы этой матрицы равны нулю, т.е.

$$(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} = \begin{pmatrix} (\mathbf{T}^T \mathbf{T})^{-1} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Действительно, используя представление матрицы $\mathbf{A}$ в виде $\mathbf{A} = (\mathbf{I} | \mathbf{K})$, имеем

$$\begin{aligned} (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} &= (\mathbf{X}^T \mathbf{X})(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}(\mathbf{X}^T \mathbf{X}) = \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{T}^T \mathbf{T} & \mathbf{T}^T \mathbf{TK} \\ (\mathbf{TK})^T \mathbf{T} & (\mathbf{TK})^T \mathbf{TK} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} (\mathbf{T}^T \mathbf{T})^{-1} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} \mathbf{T}^T \mathbf{T} & \mathbf{T}^T \mathbf{TK} \\ (\mathbf{TK})^T \mathbf{T} & (\mathbf{TK})^T \mathbf{TK} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{T}^T \mathbf{T}(\mathbf{T}^T \mathbf{T})^{-1} & 0 \\ (\mathbf{TK})^T \mathbf{T}(\mathbf{T}^T \mathbf{T})^{-1} & 0 \end{pmatrix} \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\times \begin{pmatrix} \mathbf{T}^T \mathbf{T} & \mathbf{T}^T \mathbf{TK} \\ (\mathbf{TK})^T \mathbf{T} & (\mathbf{TK})^T \mathbf{TK} \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{T}^T \mathbf{T} & \mathbf{T}^T \mathbf{TK} \\ (\mathbf{TK})^T (\mathbf{T}^T)^{-1} \mathbf{T}^T \mathbf{T} & (\mathbf{TK})^T (\mathbf{T}^T)^{-1} \mathbf{T}^T \mathbf{TK} \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{T}^T \mathbf{T} & \mathbf{T}^T \mathbf{TK} \\ (\mathbf{TK})^T \mathbf{T} & (\mathbf{TK})^T \mathbf{TK} \end{pmatrix} = \mathbf{X}^T \mathbf{X}. \end{aligned}$$

Полученная матрица $\mathbf{A}$ обладает следующими свойствами [4, 5].

1. Она является ненулевой частью матрицы $\mathbf{H}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{X} = \\ &= \begin{pmatrix} (\mathbf{T}^T \mathbf{T})^{-1} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \mathbf{T}^T \mathbf{T} & \mathbf{T}^T \mathbf{TK} \\ (\mathbf{TK})^T \mathbf{T} & (\mathbf{TK})^T \mathbf{TK} \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{K} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ 0 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

а это означает, что ее строки содержат коэффициенты базисных линейных форм пространства ЛОФ.

2. В случае полного ранга матрицы $\mathbf{X}$ базисные линейные формы представляют собой сравнения, относительно которых традиционно проверяются гипотезы в ДА. Следовательно, если число строк матрицы $\mathbf{A}$ равно полному столбцовому рангу матрицы $\mathbf{X}$ (см. формулу (4)), то нет сомнения в том, что основную гипотезу о значимости факторов можно проверить, записав ее через сравнения.

В рассматриваемом примере компоненты вектора $\boldsymbol{\psi}$ определяются как

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \mu + \alpha_2 + \beta_3, \quad \psi_2 = \alpha_1 - \alpha_2, \\ \psi_3 &= \beta_1 - \beta_3, \quad \psi_4 = \beta_2 - \beta_3. \end{aligned}$$

Модель ДА, представленная в виде (8), позволяет определить МНК-оценки вектора сравнений $\boldsymbol{\psi}$ по обычной формуле Гаусса – Маркова как

$$\hat{\boldsymbol{\psi}} = (\mathbf{T}^T \mathbf{T})^{-1} \mathbf{T}^T \mathbf{Y}, \quad (9)$$

при этом $\hat{\psi}_1 = \hat{m} = \bar{\mathbf{Y}}$ — среднее значение вектора $\mathbf{Y}$.

Критерии проверки значимости дисперсионной модели и ее факторов

После вычисления вектора МНК-оценок неизвестных параметров модели (8) следует перейти к процедуре проверки значимости построенной модели. Для этого введем некоторые обозначения [1]: $SSP = \mathbf{Y}^T \mathbf{Y} = |\mathbf{Y}|^2$ — полная сумма квадратов модели, где $|\mathbf{Y}|$ — длина вектора; $\hat{\mathbf{Y}}$ — оценка вектора $\mathbf{Y}$, полученная по формуле $\hat{\mathbf{Y}} = \mathbf{T} \hat{\boldsymbol{\psi}}$. С геометрической точки зрения вектор $\hat{\mathbf{Y}}$ является ортогональной проекцией вектора $\mathbf{Y}$ на пространство линейных оцениваемых форм, т.е. $\hat{\mathbf{Y}} = \mathbf{T}(\mathbf{T}^T \mathbf{T})^{-1} \mathbf{T}^T \mathbf{Y}$, а $\mathbf{T}(\mathbf{T}^T \mathbf{T})^{-1} \mathbf{T}^T$ — ортогональный

проектор на пространство ЛОФ. Покажем, что $\hat{\mathbf{Y}}^T \hat{\mathbf{Y}} = \hat{\Psi}^T \mathbf{T}^T \mathbf{T} \hat{\Psi}$.

Квадратичная форма в этом выражении численно равна той части суммы SSP , которая обуславливается моделью, обозначим ее через SS , т.е.

$$SS = \hat{\Psi}^T \mathbf{T}^T \mathbf{T} \hat{\Psi} = \hat{\mathbf{Y}}^T \hat{\mathbf{Y}} = |\hat{\mathbf{Y}}|^2. \quad (10)$$

Квадрат длины вектора остатков $\hat{\mathbf{e}} = (\mathbf{Y} - \hat{\mathbf{Y}})$, ортогонального пространству ЛОФ, обозначим через $SSO = (\mathbf{Y} - \hat{\mathbf{Y}})^T (\mathbf{Y} - \hat{\mathbf{Y}}) = |\mathbf{Y} - \hat{\mathbf{Y}}|^2$. Условия, определяющие векторы $\hat{\mathbf{Y}}$ и $(\mathbf{Y} - \hat{\mathbf{Y}})$, позволяют записать выражение, связывающее рассматриваемые суммы квадратов:

$$SSP = SS + SSO. \quad (11)$$

Согласно [1] основная гипотеза о значимости факторов модели ДА может быть записана в виде

$$H_0: \Psi = 0. \quad (12)$$

Статистика, используемая для проверки гипотезы (12), вычисляется как

$$F = \frac{\hat{\Psi}^T (\mathbf{T}^T \mathbf{T}) \hat{\Psi} / r}{SSO / (n - r)} = \frac{n - r}{r} \frac{SS}{SSO}. \quad (13)$$

Она имеет распределение Снедекора – Фишера с r и $n - r$ степенями свободы. Тогда критерием проверки гипотезы (12) является неравенство

$$F > F_{\alpha; r; n-r}, \quad (14)$$

где $F_{\alpha; r; n-r}$ — α -квантиль распределения Снедекора – Фишера, $\alpha \in (0; 1)$ — выбираемый уровень значимости. Если неравенство (14) верно, то гипотеза H_0 отвергается, в противном случае можно утверждать, что основная гипотеза не отвергается. При отклонении гипотезы (12) модель (8) признается значимой, однако это совсем не означает, что все входные факторы, содержащиеся в модели, оказывают значимое влияние на отклик. Поэтому с практической точки зрения, например, для повышения интерпретационных свойств модели, имеет смысл проверять на значимость не только модель целиком, но и каждый включаемый в нее входной фактор в отдельности.

С этой целью приведенная выше вычислительная схема может быть применена для каждого входного фактора по отдельности. Тогда (13) преобразуется к виду

$$F_k = \frac{\hat{\Psi}_k^T (\mathbf{T}_k^T \mathbf{T}_k) \hat{\Psi}_k / q_k}{SSO / (n - r)}, \quad (15)$$

где $\mathbf{T}_k$ — часть матрицы $\mathbf{T}$, соответствующая k -му фактору, $k = \overline{1, m}$; $q_k = s_k - 1$ — число степеней свободы квадратичной формы числителя.

Аналогично можно проверять на значимость и каждое сравнение каждого фактора. В этом случае в (15) следует положить $q_k = 1$, а в качестве $\mathbf{T}_k$ будем рассматривать один из столбцов матрицы $\mathbf{T}$, соответствующий проверяемому сравнению, обозначим его $\mathbf{t}^{(l)}$, $l = \overline{1, r}$.

Как с вычислительной точки зрения, так и для целей интерпретации получаемых результатов идеальным был бы случай, когда сумма квадратов, обусловленная моделью, могла бы быть представлена в виде

$$SS = SS_1 + SS_2 + \dots + SS_r, \quad (16)$$

где SS_l — сумма квадратов, вносимая в SS каждым l -м сравнением, $l = \overline{1, r}$.

Ортогонализация столбцов матрицы $\mathbf{T}$

В критерии (14) используются статистики (13) и (15), определяемые суммами квадратов SS_k , однако для них равенство (16) не имеет место. Это означает, что входные факторы в модели (8) зависимы, причем форма зависимости может быть как линейной, так и нелинейной. От линейной зависимости факторов можно избавиться путем ортогонализации столбцов матрицы $\mathbf{T}$ методом Грама – Шмидта [8, 9].

Результатом ортогонализации матрицы $\mathbf{T}$ будет матрица $\tilde{\mathbf{T}}$. Тогда модель (8) примет вид

$$\mathbf{Y} = \tilde{\mathbf{T}} \boldsymbol{\Phi} + \mathbf{e}, \quad (17)$$

где векторы параметров моделей (8) и (17) связаны соотношением

$$\boldsymbol{\Psi} = \mathbf{P} \boldsymbol{\Phi}, \quad (18)$$

а $\mathbf{P}$ — матрица перехода от базиса $\boldsymbol{\Psi}$ к базису $\boldsymbol{\Phi}$ в пространстве ЛОФ. Основная гипотеза в этом случае будет записана как $H_0: \mathbf{P} \boldsymbol{\Phi} = 0$, что при условии невырожденности матрицы $\mathbf{P}$ равносильно

$$H_0: \boldsymbol{\Phi} = 0. \quad (19)$$

В предположении (2) векторы оценок $\hat{\boldsymbol{\Psi}}$ и $\hat{\boldsymbol{\Phi}}$ нормально распределены $\hat{\boldsymbol{\Psi}} \sim N(\mathbf{T} \boldsymbol{\Psi}, \sigma^2 (\mathbf{T}^T \mathbf{T})^{-1})$, $\hat{\boldsymbol{\Phi}} \sim N(\tilde{\mathbf{T}} \boldsymbol{\Phi}, \sigma^2 (\tilde{\mathbf{T}}^T \tilde{\mathbf{T}})^{-1})$. Из курса теории вероятностей [10] известно, что ковариационные матрицы оценок $\hat{\boldsymbol{\Psi}}$ и $\hat{\boldsymbol{\Phi}}$, обозначаемые $\mathbf{\Gamma}_{\hat{\boldsymbol{\Psi}}}$ и $\mathbf{\Gamma}_{\hat{\boldsymbol{\Phi}}}$, вследствие (18) связаны соотношением $\mathbf{\Gamma}_{\hat{\boldsymbol{\Psi}}} = \mathbf{P} \mathbf{\Gamma}_{\hat{\boldsymbol{\Phi}}} \mathbf{P}^T$ или, что то же самое, $\sigma^2 (\mathbf{T}^T \mathbf{T})^{-1} = \sigma^2 \mathbf{P}^T (\tilde{\mathbf{T}}^T \tilde{\mathbf{T}})^{-1} \mathbf{P}$.

Отсюда $((\mathbf{T}^T \mathbf{T})^{-1})^{-1} = (\mathbf{P}^T (\tilde{\mathbf{T}}^T \tilde{\mathbf{T}})^{-1} \mathbf{P})^{-1}$ или $\mathbf{T}^T \mathbf{T} = (\mathbf{P}^T (\tilde{\mathbf{T}}^T \tilde{\mathbf{T}})^{-1} \mathbf{P})^{-1}$. Тогда квадратичная форма в (10) может быть представлена следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{\boldsymbol{\Phi}}^T (\mathbf{T}^T \mathbf{T}) \hat{\boldsymbol{\Phi}} &= (\mathbf{P} \hat{\boldsymbol{\Phi}})^T (\mathbf{P}^T (\tilde{\mathbf{T}}^T \tilde{\mathbf{T}})^{-1} \mathbf{P})^{-1} (\mathbf{P} \hat{\boldsymbol{\Phi}}) = \\ &= \hat{\boldsymbol{\Phi}}^T \mathbf{P}^T (\mathbf{P}^T)^{-1} (\tilde{\mathbf{T}}^T \tilde{\mathbf{T}})^{-1} \mathbf{P} \hat{\boldsymbol{\Phi}} = \hat{\boldsymbol{\Phi}}^T (\tilde{\mathbf{T}}^T \tilde{\mathbf{T}}) \hat{\boldsymbol{\Phi}}. \end{aligned}$$

Последнее равенство означает, что квадратичные формы $\hat{\Phi}^T(\mathbf{T}^T\mathbf{T})\hat{\Phi}$ и $\hat{\Phi}^T(\tilde{\mathbf{T}}^T\tilde{\mathbf{T}})\hat{\Phi}$ численно равны, следовательно, статистики критериев проверки гипотез (12) и (19) совпадают. Тогда очевидно, что (12) и (19) — это одна и та же гипотеза, определяемая разными равенствами. Поэтому все выводы относительно вектора параметров Φ с соответствующей матрицей $\tilde{\mathbf{T}}$ могут быть однозначно перенесены относительно вектора параметров Ψ с соответствующей матрицей $\mathbf{T}$.

Введение процедуры ортогонализации существенно упрощает вычислительную схему: матрица $\mathbf{T}^T\mathbf{T}$ становится диагональной, отпадает необходимость вычисления обратной к ней матрицы для нахождения оценок параметров или сравнений, поскольку в этом случае достаточно просто заменить ее диагональные элементы обратными к ним величинами. Обозначим диагональ такой обратной матрицы через вектор $\mathbf{d} = (d_1, d_2, \dots, d_r)$.

Обращаясь к (8) и (9), заметим, что, вычислив вектор $\mathbf{T}^T\mathbf{Y}$, можно получить оценки вектора сравнений $\hat{\Psi}$ как слагаемые скалярного произведения $(\mathbf{d}, \mathbf{T}^T\mathbf{Y})$. Поскольку в условиях ортогональности $\mathbf{T}$ равенство (16) выполняется, то сначала можно вычислять суммы SS_l , $l = \overline{1, r}$, а затем, объединяя их по признаку принадлежности к одному и тому же фактору и суммируя, определить суммы квадратов, обусловленные каждым входным фактором в отдельности.

Это позволяет изменить всю вычислительную схему метода в принципе. Дело в том, что из-за особенностей моделей ДА сами по себе оценки вектора сравнений $\hat{\Psi}$ при исследовании моделей не используются, важны лишь значения соответствующих сумм квадратов, которые вносятся в общую сумму каждым отдельным фактором (или соответствующим сравнением).

После проведения ортогонализации матрицы $\mathbf{T}$ ее столбцы $\mathbf{t}^{(l)}$, $l = \overline{1, r}$, образуют ортогональный базис пространства ЛОФ. Геометрически это означает, что все пространство ЛОФ можно представить в виде прямой суммы ортогональных подпространств, а следовательно, вектор прогнозов — в виде $\hat{\mathbf{Y}} = \bigoplus_{l=1}^r \mathbf{Z}_l$, где $\mathbf{Z}_l$ — проекция вектора $\mathbf{Y}$ на соответствующий вектор ортогонального базиса $\mathbf{t}^{(l)}$. Отсюда следует справедливость равенства (16). Известно, что поочередно вычисляемые проекции можно рассчитать по формулам [1, 8]

$$\mathbf{Z}_l = \frac{(\mathbf{Y}_l, \mathbf{t}^{(l)})}{|\mathbf{Y}_l|^2} \cdot \mathbf{t}^{(l)}, \quad l = \overline{1, r}, \quad (20)$$

где $\mathbf{Y}_l = \mathbf{Y} - \sum_{i=1}^l \mathbf{Z}_i$. При этом несложно заметить,

что

$$SS_l = |\mathbf{Z}_l|^2, \quad (21)$$

а сама величина $|\mathbf{Z}_l|$ есть l -я координата вектора $\hat{\mathbf{Y}}$ в ортогональном базисе, состоящем из столбцов матрицы $\mathbf{T}$. В результате для вычисления сумм SS_l можно применить следующую простую схему.

Шаг 0. Положить $\mathbf{Y}_1 = \mathbf{Y}$, $l = 1$.

Шаг 1. Определить очередную проекцию $\mathbf{Z}_l$ по формуле (20).

Шаг 2. Вычислить сумму квадратов (21).

Шаг 3. Вычислить остаток от проектирования вектора $\mathbf{Y}$ на $\mathbf{t}^{(l)}$:

$$\mathbf{Y}_{l+1} = \mathbf{Y}_l - \mathbf{Z}_l.$$

Шаг 4. Если $l < r$, то положить $l = l + 1$ и перейти на Шаг 1, иначе закончить.

Заметим, что по окончании схемы последнее значение остаточной суммы совпадает с SSO , т.е. $SSO = |\mathbf{Y}_r - \mathbf{Z}_r|^2$.

Как будет показано ниже, результаты исследования моделей ДА при помощи разработанной вычислительной схемы неоднозначны: в моделях неполного факторного эксперимента (НФЭ) на значимость уровней факторов могут оказать влияние порядок следования факторов и их уровней, вследствие чего изменяется базис пространства ЛОФ. В целях снижения уровня неопределенности выводов относительно моделей ДА авторы предлагают использовать регуляризационный подход.

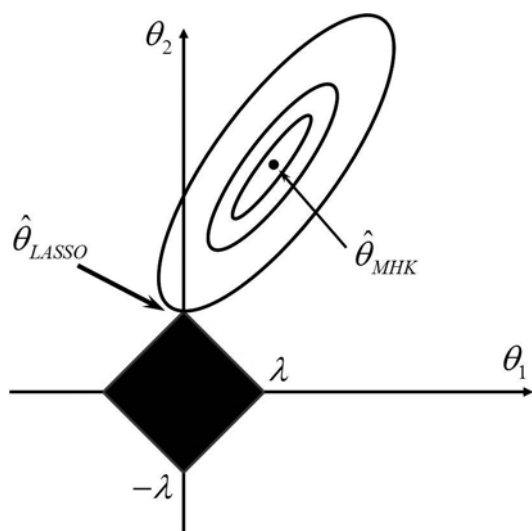
Метод LASSO для выявления значимых факторов в моделях ДА

Изначально метод LASSO был разработан Р. Тибширани [11] в целях решения проблемы плохой обусловленности информационной матрицы, однако позже обнаружили дополнительные полезные свойства метода, позволившие существенно расширить его возможности. В начале XXI века в зарубежной литературе появилось множество публикаций, посвященных разработке разнообразных версий метода LASSO, которые не прекращаются и в настоящее время [12]. В отечественной литературе метод LASSO упоминается выборочно и, как правило, в методической литературе на практике активно не используется.

Кратко изложим идеи метода LASSO. Пусть за основу взята линейная по параметрам регрессионная модель

$$\mathbf{Y} = \theta_0 + \theta_1 x_1 + \dots + \theta_m x_m + \mathbf{e}, \quad (22)$$

где $x_1, x_2, \dots, x_m$ — заданные входные переменные, $\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_m$ — неизвестные параметры мо-



Графическая интерпретация метода LASSO

дели, $\mathbf{e}$ — аддитивная случайная составляющая. Для устранения эффекта масштаба обычно рекомендуется проводить центрирование и нормирование входных переменных. Тогда модель (22) будет лишена свободного члена и, с точностью до обозначений, может быть переписана как

$$\mathbf{Y} = \theta_1 x_1 + \dots + \theta_m x_m + \mathbf{e} = \mathbf{x}\boldsymbol{\theta} + \mathbf{e}. \quad (23)$$

В рамках решаемой задачи осуществлять указанное преобразование нет необходимости, поскольку заранее известно, что в моделях ДА все элементы матрицы наблюдений $\mathbf{X}$ могут принимать только значения 0 или 1, т.е. масштабирование не требуется.

При оценивании параметров модели (23) при плохой обусловленности матрицы $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ как значения получаемых оценок, так и их дисперсия могут быть достаточно большими. Это негативно сказывается на результатах проводимого статистического анализа, поскольку появляются существенные ошибки в прогнозировании значений отклика [11, 12]. Для контроля таких ошибок предложено решать задачу условной оптимизации

$$(\mathbf{Y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\theta})^T(\mathbf{Y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\theta}) \rightarrow \min_{\boldsymbol{\theta}}, Pe(\boldsymbol{\theta}) \leq \lambda, \quad (24)$$

где $Pe(\boldsymbol{\theta})$ — функция штрафа (penalty function); λ — некоторый параметр регуляризации. Если в задаче (24) штрафная функция есть сумма квадратов оценок параметров модели (23), то получится известная задача оценивания ридж-регрессии, а если $Pe(\boldsymbol{\theta}) = |\theta_1| + \dots + |\theta_m|$, то возникает метод LASSO.

Несмотря на внешнюю схожесть ридж- и LASSO-регрессий, получаемые на их основе результаты будут иметь существенные различия. Полезно следующее свойство оценок LASSO: если при некотором значении параметра регуля-

ризации $\lambda = \lambda_0$ какой-либо из параметров регрессии обращается в нуль, то для всех значений $\lambda < \lambda_0$ этот параметр также остается равным нулю, что несвойственно ридж-регрессии [11, 12]. А поскольку нулевое значение параметра автоматически означает незначимость соответствующего ему фактора, то, уменьшая величину параметра регуляризации, можно наблюдать постепенное исключение из исходной модели малозначимых входных факторов и сохранения в ней тех, которые даже при наличии внешних ограничений принимают ненулевые значения. Тогда, решая последовательно задачи типа (24) с разными значениями λ , можно проранжировать входные факторы, не прибегая к стандартным статистическим критериям типа Стьюдента, Фишера или Пирсона [13].

Идею метода LASSO удобно проинтерпретировать графически на примере модели с двумя параметрами. На рисунке изображены линии уровня функции, представляющей собой сумму квадратов отклонений исходных и прогнозных значений отклика в зависимости от параметров модели. Стрелками указаны оценки параметров по МНК и методу LASSO, черным выделена область допустимых решений при $Pe(\boldsymbol{\theta}) \leq \lambda$ — ромб с диагоналями 2λ . Видно, что оптимальное решение задачи (24) лежит на границе ромба и при уменьшении его площади (параметра регуляризации) оно будет по-прежнему находиться на оси θ_2 , т.е. соответствовать ситуации, когда $\theta_1 = 0$.

Результаты вычислительных экспериментов

Корректность разработанного в работе подхода и изучения построения моделей ДА проверена при помощи метода статистического моделирования. Процесс вычислений был условно разбит на три этапа.

Этап 1. Для проверки того, что в ПФЭ порядок следования факторов (и их уровней) не играет роли, рассмотрен эксперимент с двумя факторами — с двумя и тремя уровнями соответственно. Для обеспечения полноты ранга матрицы $\mathbf{X}$ из нее были удалены столбцы, соответствующие второму уровню первого фактора и третьему уровню второго. Значения отклика были зашумлены случайной ошибкой с нормальным распределением, $e \sim N(0,2)$. Отметим, что для обеспечения достаточного числа степеней свободы вектор откликов $\mathbf{Y}$ представляет собой результат усреднения двух наблюдений, проведенных в каждой точке плана.

Результаты вычислений по предложенной схеме представлены в табл. 1. Жирным шрифтом выделены значения тех статистик, которые оказались выше критических значений распределе-

ния Фишера, следовательно, соответствующие им уровни факторов являются значимыми. Полная и остаточная суммы квадратов в обоих случаях были одинаковыми. Полученные результаты подтверждают тот факт, что ПФЭ инвариантен порядку извлечения факторов.

Этап 2. Возможности предложенного в работе подхода были продемонстрированы на примере анализа модели ДА в условиях НФЭ. Для этого из ПФЭ было удалено первое наблюдение (без потери общности можно было выбрать любое другое) и рассмотрены различные случаи последовательного извлечения факторов и их уровней, т.е. процесс проектирования вектора $\mathbf{Y}$ на столбцы ортогональной матрицы $\tilde{\mathbf{T}}$. Рассмотрены шесть схем. Схема 1 — с прямым порядком извлечения факторов (сначала уровни первого фактора, потом — уровни второго); схема 2 — с обратным порядком извлечения факторов (сначала — уровни второго фактора, потом — первого); схема 3 — с прямым порядком извлечения факторов с условием, что для обеспечения полноты ранга матрицы наблюдений вместо уровня β_3 удален уровень β_1 ; схема 4 — то же самое, что и схема 3, но удален уровень β_2 ; схемы 5 и 6 аналогичны схемам 3 и 4, но при обратном порядке извлечения факторов. Результаты представлены в табл. 2–4. Здесь жирным шрифтом выделены значения статистики Фишера, оказавшиеся зна-

чимыми, т.е. соответствующие значимым уровням факторов.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что изменение схемы проведения эксперимента позволяет выделять уровни входных факторов с различной значимостью. Это означает, что существует возможность планирования экспериментов для получения факторов (или их уровней) с наибольшей значимостью. В рассмотренном примере такую значимость обеспечивают эксперименты, проведенные по схемам 1 или 4.

Этап 3. Для проверки корректности выделения значимых факторов в моделях ДА был применен метод LASSO. В качестве базовой рассматривалась модель ДА без генерального среднего, поскольку в методе LASSO необходимо, чтобы средние значения переменных были нулевыми [11]. В используемой схеме НФЭ считается, что из схемы ПФЭ удалено первое наблюдение. Для обеспечения полноты ранга матрицы наблюдений был удален второй уровень первого фактора, поэтому в модели присутствуют параметры $\alpha_1 - \alpha_2, \beta_1, \beta_2, \beta_3$. В табл. 5 приведены результаты применения метода LASSO для эксперимента, проведенного по схеме 1 из этапа 2. Жирным шрифтом выделены ненулевые значения оценок параметров: чем их больше в столбце, тем более значимое влияние на отклик оказывает соответствующий уровень фактора или сравнение. Видно, что метод LASSO предлагает следующий способ ранжирования уровней второго фактора от самого сильного (по степени влияния на отклик) до самого слабого: $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$. Как видно из табл. 2, рассмотренная схема 1 дает значимость сравнения $\psi_3 = \beta_1 - \beta_3$ (на основе сравнения зна-

Таблица 1. Результаты моделирования в случае ПФЭ

Шаги схемы, l	Объясненная сумма, SS_l	Значение статистики, F_l	Остаточная сумма, SSY_l
Прямой порядок факторов			
1	206,930	532,911	54,923
2	1,252	3,225	53,671
3	47,360	121,967	6,311
4	3,981	10,253	2,330
Обратный порядок факторов			
1	206,930	532,911	54,923
2	47,360	121,967	7,563
3	3,981	10,253	3,582
4	1,252	3,225	2,330

Таблица 2. Схемы с прямым и обратным порядком извлечения факторов

l	Схема 1			Схема 2		
	SS_l	F_l	SSY_l	SS_l	F_l	SSY_l
1	51,200	136,533	8,800	51,200	136,533	8,800
2	0,300	0,800	8,500	4,050	10,800	4,750
3	6,000	16,000	2,500	0,250	0,667	4,500
4	0,250	0,667	2,250	2,250	6,000	2,250

Таблица 3. Схемы с прямым порядком извлечения факторов при отсутствии уровней второго фактора β_1 и β_2

l	Схема 3			Схема 4		
	SS_l	F_l	SSY_l	SS_l	F_l	SSY_l
1	51,200	136,533	8,800	51,200	136,533	8,800
2	0,300	0,800	8,500	0,300	0,800	8,500
3	1,929	5,143	6,571	6,000	16,000	2,500
4	4,321	11,524	2,250	0,250	0,667	2,250

Таблица 4. Схемы с обратным порядком извлечения факторов при отсутствии уровней второго фактора β_1 и β_2

l	Схема 5			Схема 6		
	SS_l	F_l	SSY_l	SS_l	F_l	SSY_l
1	51,200	136,533	8,800	51,200	136,533	8,800
2	1,633	4,356	7,167	4,050	10,800	4,750
3	2,667	7,111	4,500	0,250	0,667	4,500
4	2,250	6,000	2,250	2,250	6,000	2,250

Таблица 5. Оценки параметров метода LASSO

Параметр регуляри- зации λ	Оценки параметров			
	$\alpha_1 - \alpha_2$	β_1	β_2	β_3
3,300	0,300	1,800	1,000	-0,200
3,135	0,281	1,763	0,926	-0,163
2,970	0,263	1,727	0,853	-0,127
2,805	0,245	1,690	0,780	-0,090
2,640	0,227	1,653	0,707	-0,053
2,475	0,208	1,617	0,633	-0,017
2,310	0,187	1,574	0,548	0,000
2,145	0,163	1,527	0,454	0,000
1,980	0,140	1,480	0,360	0,000
1,815	0,116	1,433	0,266	0,000
1,650	0,093	1,386	0,171	0,000
1,485	0,069	1,339	0,077	0,000
1,320	0,000	1,307	0,013	0,000
1,155	0,000	1,154	0,001	0,000
0,990	0,000	0,990	0,000	0,000
0,825	0,000	0,825	0,000	0,000
0,660	0,000	0,660	0,000	0,000
0,495	0,000	0,495	0,000	0,000
0,330	0,000	0,330	0,000	0,000
0,165	0,000	0,165	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

чений F -статистик). Сопоставляя этот вывод с результатом применения метода LASSO, заключаем, что из двух уровней второго фактора (β_1 и β_3) большую значимость имеет уровень β_1 .

Таким образом, проведенное моделирование позволило определить, что в схемах неполного факторного эксперимента порядок извлечения факторов и их уровней оказывает значимое влияние на получаемые результаты, т.е. приводит к изменению значимости этих уровней и, возможно, самих факторов.

Предложенная вычислительная схема анализа моделей ДА свободна от недостатков схем, в которых используют другие способы получения обобщенных обратных матриц, а применение процедуры ортогонализации позволяет устранить линейную зависимость входных факторов. В целях планирования экспериментов разработанный подход позволяет определять такую схему проведения эксперимента, при которой обеспечивается выделение наиболее значимых факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шеффе Г. Дисперсионный анализ. — М.: Физматлит, 1980. — 512 с.

2. Маркова Е. В., Грошовый Т. А., Головкин В. А. Математическое моделирование эксперимента в фармацевтической технологии: планы дисперсионного анализа. — Киев: Высшая школа, 1992. — 187 с.
3. Холлендер М., Вулф Д. А. Непараметрические методы статистики. — М.: Финансы и статистика, 1983. — 518 с.
4. Бекарева Н. Д. Анализ и планирование ковариационного эксперимента / Автореферат дис. ... канд. техн. наук. — Новосибирск, 1981. — 24 с.
5. Бекарева Н. Д., Денисов В. И., Попов А. А. Оптимальное планирование дисперсионного и ковариационного экспериментов / Заводская лаборатория. 1986. Т. 52. № 5. С. 60 – 63.
6. Рао С. Р. Линейные статистические методы и их применения. — М.: Наука, 1968. — 548 с.
7. Сирл С., Госман У. Матричная алгебра в экономике. — М.: Статистика, 1974. — 375 с.
8. Гантмахер Ф. Теория матриц. — М.: Физматлит, 2004. — 560 с.
9. Бекарева Н. Д., Раскосова М. А. Статистическая обработка моделей дисперсионного анализа / Сборник научных трудов Новосибирского государственного технического университета. 2012. № 4. С. 73 – 78.
10. Гнеденко Б. В. Курс теории вероятностей. — М.: Едиториал УРСС, 2005. — 448 с.
11. Tibshirani R. Regression shrinkage and selection via the LASSO / Journal of the Royal Statistical Society. 1996. N 58(1). P. 267 – 288.
12. Hastie T., Tibshirani R., Friedman J. The elements of statistical learning: data mining, inference, and prediction. — Springer-Verlag, 2009. — 746 p.
13. Мельников В. В., Усманов Т. Б., Щеколдин В. Ю. Факторы государственных закупок: оценка влияния в рамках международных сопоставлений / Вопросы регулирования экономики. 2016. Т. 7. № 2. С. 82 – 93.

REFERENCES

1. Sheffe G. Analysis of variance. — Moscow: Fizmatlit, 1980. — 512 p. [in Russian].
2. Markova E., Groshevyi T., Golovkin V. Mathematical modeling of the experiment in pharmaceutical technology: designs analysis of variance. — Kiev: Vysshaya shkola, 1992. — 187 p. [in Russian].
3. Hollender M., Wolfe D. Nonparametrical methods of statistics. — Moscow: Finansy i statistika, 1983. — 518 p. [in Russian].
4. Bekareva N. Analysis and planning for covariance experiment: author's abstract of candidate's thesis. — Novosibirsk, 1981. — 24 p. [in Russian].
5. Bekareva N., Denisov V., Popov A. Optimal planning for variance and covariance experimental design / Zavod. Lab. 1986. Vol. 52. N 5. P. 60 – 63 [in Russian].
6. Rao S. Linear statistical inference and its applications. — Moscow: Nauka, 1968. — 548 p. [in Russian].
7. Searle S., Hausman W. Matrix algebra for business and economics. — Moscow: Statistika, 1974. — 375 p. [in Russian].
8. Gantmakher F. Matrix theory. — Moscow: Fizmatlit, 2004. — 560 p. [in Russian].
9. Bekareva N., Raskosova M. Statistical processing for models of analysis of variance / Sb. Nauch. Tr. Novosib. Gos. Tekhn. Univ. 2012. N 4. P. 73 – 78 [in Russian].
10. Gnedenko B. Course in probability theory. — Moscow: Editorial URSS, 2005. — 448 p. [in Russian].
11. Tibshirani R. Regression shrinkage and selection via the LASSO / Journal of the Royal Statistical Society. 1996. N 58(1). P. 267 – 288.
12. Hastie T., Tibshirani R., Friedman J. The elements of statistical learning: data mining, inference, and prediction. — Springer-Verlag, 2009. — 746 p.
13. Melnikov V., Usmanov T., Shchekoldin V. Factors of public procurement: evaluation of an influence into the international comparison / Vopr. Regulir. Ekon. 2016. Vol. 7. N 2. P. 82 – 93 [in Russian].