

УДК 519.87, 544.35

Идентификация и информативность моделей количественного анализа многокомпонентных смесей

© С. И. Спивак¹, О. Г. Кантор², Д. С. Юнусова³

Аннотация. Продукты радикальной полимеризации мономеров в присутствии фуллерена, в зависимости от степени конверсии мономера, могут содержать широкий набор соединений. В их числе могут присутствовать свободный фуллерен, ряд продуктов его присоединения и не функционализированные фуллереном макромолекулы. Поэтому количественное определение состава смесей, получающихся в результате химических реакций фуллерена C_{60} , представляет собой достаточно сложную задачу. Один из подходов связан с определением концентраций фуллерена и его производных в смеси на основе системы уравнений Фирорда. Эти уравнения записываются для оптических плотностей раствора при длинах волн, характеризующих максимумы поглощения. Непосредственное решение системы уравнений Фирорда может приводить к противоречивым результатам в силу того, что некоторые концентрации могут получаться отрицательными. Помимо этого, могут возникать проблемы, связанные с погрешностями в экспериментальных данных коэффициентов экстинкции. В работе представлен метод определения концентраций компонент в фуллеренсодержащих смесях на основе данных УФ спектрометрического анализа, нивелирующий названные проблемы. Методологическую основу разработанного подхода составили методы линейного программирования. Это позволило использовать основные положения теории двойственности для анализа информативности построенных моделей. Представлены результаты апробации разработанного подхода на примере модельной смеси фуллеренсодержащих компонент и раствора полистирола. Полученные результаты соответствуют требованиям, предъявляемым к значениям концентраций компонент смеси, и характеризуются высокой точностью.

Ключевые слова: многокомпонентные смеси, молярные концентрации, погрешность измерений, предельно допустимая погрешность, информативность моделей.

1. Введение

Задачи анализа состава многокомпонентных смесей широко применяются в различных областях науки и на практике. При этом для целей исследования используется разнообразный математический и модельный инструментарий [1]. Большое значение при этом имеет качество применяемых математических моделей, в связи с чем актуальной является разработка методов идентификации математических моделей [6], [8] и анализа их информативности [7].

Примером задач такого рода является задача УФ спектроскопического анализа состава многокомпонентных смесей по показателям поглощения компонент. К таким задачам, в частности, относится задача количественного определения содержания фрагментов фуллерена и его производных в фуллеренсодержащих продуктах. Один из подходов связан с определением концентраций фуллерена и его производных в смеси на основе системы уравнений Фирорда, записанной для оптических плотностей раствора при длинах волн, характеризующих максимумы поглощения [2], [3], [10]:

¹ Заведующий кафедрой математического моделирования, Башкирский государственный университет, г. Уфа; semen.spivak@mail.ru

² Старший научный сотрудник, Институт социально-экономических исследований Уфимского научного центра РАН, г. Уфа; o_kantor@mail.ru

³ Ассистент кафедры информационной безопасности, Башкирский государственный университет, г. Уфа; kazakova_d_s@mail.ru

$$A_\lambda = \sum_{i=0}^4 \epsilon_i^\lambda \cdot x_i \cdot l, \quad (1.1)$$

где A_λ – измеряемое значение оптической плотности раствора при длине волны λ (280, 290, 315, 326, 330 нм); ϵ_i^λ – молярные экстинкции ядер несвязанного фуллерена (при $i = 0$) и ядер, связанных с одним, двумя, тремя и четырьмя аддендами (при $i = \bar{1}, \bar{4}$, соответственно) при длине волны λ ; $x_0 - x_4$ – молярные концентрации соответствующих ядер фуллерена C_{60} ; l – толщина кюветы.

На практике при решении системы (1.1) возникают проблемы, связанные с точностью определения экспериментальных значений коэффициентов экстинкции. В частности, это связано с допущением о том, что коэффициенты экстинкций производных фуллерена не зависят от вида адденда, а зависят только от их числа. Обоснованность такого допущения в случае фуллеренсодержащих полимерных продуктов объясняется сложностью как процессов их образования, так и структуры.

2. Постановка задачи

Для определения погрешности экспериментальных данных в описанной задаче проводилось исследование растворов трех модельных смесей с известным молярным соотношением компонент. Первый раствор представлял собой эквимольную смесь низкомолекулярных индивидуальных продуктов моно- (I), ди- (II), три- (III) и тетра- (IV) присоединения диаллилмаллонового эфира к фуллерену C_{60} с известными концентрациями при длинах волн 280, 290, 315 и 326 нм, второй – неэквимольную смесь тех же продуктов присоединения к фуллерену при аналогичных длинах волн, третий – эквимольную смесь C_{60} и продуктов присоединения к фуллерену I–IV при длинах волн 280, 290, 315, 326 и 330 нм с заданными концентрациями.

По результатам проведенных наблюдений были сформированы необходимые массивы данных: значения коэффициентов молярного поглощения, на основании которых была построена матрица A [5] (ее элементы представляют собой коэффициенты при молярных концентрациях, стоящие в правых частях соотношений (1.1)), и величины измеренных оптических плотностей раствора, используемые для формирования вектор-столбца B , стоящего в левой части (1.1). Матрица A имеет следующий вид:

$$A = \begin{pmatrix} 54000 & 30800 & 35800 & 28500 & 30900 \\ 30900 & 22800 & 28300 & 27900 & 28800 \\ 19600 & 21000 & 21800 & 18500 & 16050 \\ 50500 & 24370 & 17630 & 15070 & 11800 \\ 60780 & 24150 & 15350 & 13000 & 11700 \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Для первых двух модельных смесей матрица A коэффициентов экстинкции получается путем вычеркивания из матрицы (2.1) первого столбца и последней строки. Элементами вектора-столбца B для первой, второй и третьей модельных смесей являются соответственно следующие величины оптических плотностей: $\{1.23, 1.01, 0.70, 0.59\}$, $\{1.48, 1.25, 0.90, 0.72\}$ и $\{1.62, 1.24, 0.85, 0.99, 1.03\}$. На основании введенных обозначений система (1.1) принимает вид $AX = B$. Имея экспериментальные данные для матрицы A и векторов B , методами линейной алгебры могут быть определены молярные концентрации – компоненты вектора X (табл. 8). В качестве критерия, характеризующего соответствие расчетных и экспериментальных значений концентраций, использовалась величина сред-

ней относительной погрешности описания

$$\bar{A} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{x_i^{exp} - x_i^{calc}}{x_i^{exp}} \right| \cdot 100\%,$$

где x_i^{exp} и x_i^{calc} – известные концентрации компонент модельных смесей и рассчитанные согласно уравнению $AX = B$, соответственно, m – число компонентов смеси.

Таблица 8: Решение уравнений Фирорда

Номер модельной смеси	Концентрации компонент, M		Погрешность описания \bar{A} , %
	экспериментальные x_i^{exp}	расчетные x_i^{calc}	
1	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$-1.13 \cdot 10^{-6}$	127
	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$2.97 \cdot 10^{-5}$	
	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$1.13 \cdot 10^{-5}$	
	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$4.15 \cdot 10^{-6}$	
2	$3.82 \cdot 10^{-6}$	$6.82 \cdot 10^{-6}$	104
	$7.62 \cdot 10^{-6}$	$1.74 \cdot 10^{-5}$	
	$11.36 \cdot 10^{-6}$	$-8.31 \cdot 10^{-6}$	
	$14.97 \cdot 10^{-6}$	$2.05 \cdot 10^{-5}$	
3	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$8.43 \cdot 10^{-6}$	71
	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$3.11 \cdot 10^{-6}$	
	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$1.81 \cdot 10^{-5}$	
	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$1.64 \cdot 10^{-6}$	
	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$1.22 \cdot 10^{-5}$	

3. Описание концептуального подхода

Как следует из приведенных результатов, полученные решения далеки от истинных, и, более того, часть из них противоречат физическому смыслу концентраций в силу того, что некоторые их компоненты отрицательны.

Такого рода проблемы могут быть обусловлены погрешностями в экспериментальных данных, на основании которых и были сформированы матрицы A и B . Это, в свою очередь, обусловило целесообразность постановки задачи определения приближенных значений концентраций, отвечающих требованиям исследователя относительно качественных характеристик.

Применительно к математическим моделям категория «качество» может трактоваться двояко: в обычном понимании – это принципиальная способность модели описывать исследуемый объект («да» – описывает, «нет» – не описывает); в расширенном – «качество» модели определяется некоторой числовой величиной, принимающей значения в определенном интервале. Под задачей определения качества модели в настоящей работе будем подразумевать задание некоторого числового критерия и алгоритм его идентификации, позволяющий ответить на вопрос, описывает ли модель изучаемую систему с требуемым уровнем качества, что в нашем понимании соответствует попаданию значений введенного критерия внутрь заданного интервала.

Одной из важных характеристик модели является точность, под которой понимают степень соответствия расчетных и экспериментальных значений. Непосредственный вид критерия, характеризующего точность математического описания экспериментальных

данных, определяется исследователем, и зависит от совокупности параметров, задействованных в формализованном представлении модели.

Развиваемый авторами подход для определения множества параметров, обеспечивающих требуемое качество математических моделей, базируется на использовании идеи задачи чебышевского приближения и метода определения областей неопределенности [4], автором которого является Л.В. Канторович. Суть этого подхода состоит в следующем. Модель описывает измерения в пределах их точности, если выполняется следующая система неравенств:

$$|x_l^{exp} - x_l^{calc}| \leq \xi, l = \overline{1, L}, \quad (3.1)$$

где x_l^{exp} и x_l^{calc} , $l = \overline{1, L}$ — экспериментальные и расчетные значения наблюдаемой величины x (x_l^{calc} зависят от некоторых параметров a_p , $p = \overline{1, P}$), ξ — предельно допустимая погрешность описания экспериментальных данных.

По каждому из параметров a_p , $p = \overline{1, P}$ определим интервал неопределенности как некоторый отрезок, внутри которого сохраняется совместность системы (3):

$$A^p = [\min a_p, \max a_p], p = \overline{1, P}. \quad (3.2)$$

Интервалы A^p , по сути, характеризуют вариацию значений параметров, а их объединение будем трактовать как область неопределенности параметров модели. (В некоторых задачах интервалы (3.2) могут «стягиваться» в точку.) Учитывая, что информация о величине ξ , как правило, присутствует, выполнение условий (3.1) означает, что модель описывает измерения в пределах, обусловленных величиной предельно допустимой погрешности, что совершенно естественно. В случае линейного вида модели решение задачи (3.1)–(3.2) сводится к задачам линейного программирования.

4. Модель определения погрешности экспериментальных данных

С описанных позиций постановка задачи определения концентраций была формализована в виде следующей задачи линейного программирования [5], [7]–[9]:

$$\begin{aligned} \xi &\rightarrow \min, \\ |AX - B| &\leq \xi, \\ X &\geq 0. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Заметим, что если существует решение упомянутой выше системы линейных уравнений $AX = B$, компоненты которого являются неотрицательными, то оно автоматически (в силу того, что $\xi = 0$) будет являться и оптимальным решением модели (4.1). Однако, как следует из представленных расчетов (табл. 8), использование методов линейной алгебры для определения концентраций не всегда позволяет получить приемлемые результаты.

Решая задачу (4.1) для пятикомпонентной смеси неизвестного состава с матрицей коэффициентов экстинкций вида (2.1) и вектором $B = \{0.703, 0.537, 0.376, 0.374, 0.370\}$ было получено решение с неотрицательными значениями концентраций $X = \{2.20 \cdot 10^{-6}, 0, 1.23 \cdot 10^{-5}, 0, 4.38 \cdot 10^{-6}\}$, при этом величина предельно допустимой погрешности описания измерений составила $\xi = 6.65 \cdot 10^{-3}$.

Несмотря на то, что модель (4.1) позволяет определять компоненты вектора X , удовлетворяющие условию неотрицательности, в подобных задачах необходимо принимать

во внимание тот факт, что экспериментальные данные могут быть получены с некоторой погрешностью, и учитывать его при определении концентраций.

Авторами было выдвинуто предположение о наличии погрешностей в измерениях оптических плотностей и молярных экстинкций ядер фуллерена, участвующих в формировании вектора B и матрицы коэффициентов экстинкций A . Для определения этих погрешностей была разработана следующая модель [8]:

$$\begin{aligned} \xi &\rightarrow \min, \\ |A'X - B'| &\leq \tau, \\ |\delta_i - 1| &\leq \xi, \forall i = 1, \dots, m, \\ |\gamma_{ij} - 1| &\leq \xi, \forall i = 1, \dots, m, \forall j = 1, \dots, n, \\ X &\geq 0, \end{aligned} \quad (4.2)$$

где матрица A' – матрица, получается путем внесения погрешности γ_{ij} в каждый элемент матрицы A : $A' = (\gamma_{ij}a_{ij})$, вектор B' получается из вектора оптических плотностей B после внесения в каждый его элемент погрешности δ_i ($b'_i = \delta_i b_i$), ξ – предельно допустимая погрешность описания экспериментальных данных, которая связана с погрешностями измерений матриц A и B соотношением:

$$\xi = \max \left\{ \max_i |\delta_i - 1|; \max_{ij} |\gamma_{ij} - 1| \right\},$$

τ – заданный порог точности в уравнениях Фирорда (в расчетах τ полагалось равным 0.00001).

Переменными модели (4.2) выступили погрешности γ_{ij} , δ_i , $i = \overline{1, 5}$, $j = \overline{1, 5}$ и ξ . Расчеты по модели (4.2) проводились на основании рассмотрения совокупности экспериментальных данных по всем трем модельным смесям. По результатам численной реализации модели (4.2) были определены следующие значения величин погрешностей:

$$\begin{aligned} \gamma_{11} &= 0.7996, & \gamma_{12} &= 1.0424, & \gamma_{13} &= 1.2006, & \gamma_{14} &= 1.2006, & \gamma_{15} &= 0.8184, \\ \gamma_{21} &= 0.8108, & \gamma_{22} &= 1.0821, & \gamma_{23} &= 1.2006, & \gamma_{24} &= 0.7996, & \gamma_{25} &= 0.9097, \\ \gamma_{31} &= 0.8376, & \gamma_{32} &= 0.7996, & \gamma_{33} &= 0.7996, & \gamma_{34} &= 1.1718, & \gamma_{35} &= 1.1471, \\ \gamma_{41} &= 0.8853, & \gamma_{42} &= 0.7996, & \gamma_{43} &= 0.7996, & \gamma_{44} &= 1.2006, & \gamma_{45} &= 1.2006, \\ \gamma_{51} &= 0.7996, & \gamma_{52} &= 0.7996, & \gamma_{53} &= 0.7996, & \gamma_{54} &= 1.1907, & \gamma_{55} &= 1.2006, \\ \delta_1 &= 0.8219, & \delta_2 &= 0.7996, & \delta_3 &= 0.7996, & \delta_4 &= 0.8383, & \delta_5 &= 0.7996. \end{aligned}$$

Предельно допустимая погрешность описания экспериментальных данных составила $\xi = 0.20$.

5. Модель определения концентраций компонент смеси и анализ ее информативности

С учетом полученных оценок для погрешностей элементов матриц A и B задача определения концентраций элементов смеси (4.1) была преобразована к виду:

$$\begin{aligned} \xi &\rightarrow \min, \\ |A'X - B'| &\leq \xi, \\ X &\geq 0. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Результаты расчетов концентраций компонент модельных смесей (табл. 9) подтвердили целесообразность учета предположения о наличии погрешности в экспериментальных данных и адекватность модели (5.1). В приведенных расчетах ξ – оптимальные значения целевых функций соответствующих задач, а \bar{A} – значения средних относительных погрешностей описания экспериментальных значений концентраций.

Таблица 9: Сравнительный анализ подходов к моделированию

Номер модельной смеси	Расчетные концентрации компонент x_i^{calc} , М	
	согласно модели (4.1)	согласно модели (5.1)
1	$2.70 \cdot 10^{-6}$	$7.5 \cdot 10^{-6}$
	$1.99 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-6}$
	0	$7.5 \cdot 10^{-6}$
	$1.36 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-6}$
	$\xi = 0.0119, \bar{A} = 103\%$	$\xi = 0, \bar{A} = 0\%$
2	0	$3.82 \cdot 10^{-6}$
	$2.83 \cdot 10^{-5}$	$7.62 \cdot 10^{-6}$
	$9.32 \cdot 10^{-6}$	$1.11 \cdot 10^{-6}$
	$6.58 \cdot 10^{-6}$	$1.50 \cdot 10^{-6}$
	$\xi = 0.0129, \bar{A} = 111\%$	$\xi = 0, \bar{A} = 0.14\%$
3	$8.43 \cdot 10^{-6}$	$7.54 \cdot 10^{-6}$
	$3.11 \cdot 10^{-6}$	$7.29 \cdot 10^{-6}$
	$1.81 \cdot 10^{-5}$	$7.55 \cdot 10^{-6}$
	$1.64 \cdot 10^{-6}$	$7.54 \cdot 10^{-6}$
	$1.21 \cdot 10^{-5}$	$7.57 \cdot 10^{-6}$
	$\xi = 0, \bar{A} = 70\%$	$\xi = 0, \bar{A} = 1.09\%$

При определении погрешностей в экспериментальных данных коэффициентов экстинкций индивидуальных продуктов присоединения к фуллерену и оптических плотностей при длинах волн, характеризующих максимумы поглощения для каждого продукта присоединения, предполагалось, что концентрации компонент в модельных смесях известны точно. Однако, ввиду наличия погрешности при приготовлении модельных смесей, достичь такого на практике невозможно. В связи с этим, целесообразным является оценка информативности экспериментальных данных о трех модельных смесях. Для этого авторами был использован аппарат теории двойственности [7], [9], что подразумевало решение двойственной задачи к задаче (5.1):

$$\begin{aligned} -(B', \hat{y}^1) + (B', \check{y}^1) &\rightarrow \max, \\ -(A')^T \hat{y}^1 + (A')^T \check{y}^1 &\leq 0, \\ \sum_{i=1}^m \hat{y}_i^1 + \sum_{i=1}^m \check{y}_i^1 &\leq 1, \\ \hat{y}^1 &\geq 0, \check{y}^1 \geq 0. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Здесь $\hat{y}^1 = \{\hat{y}_i^1\}$, $\check{y}^1 = \{\check{y}_i^1\}$, $i = \overline{1, m}$ – векторы оптимального решения двойственной задачи, соответствующие ограничению $|A'X - B'| \leq \xi$ в задаче (5.1). Поскольку в ограничении присутствует модуль, то каждому такому ограничению соответствует два вектора в решении двойственной задачи, \hat{y}^1 соответствует ограничению при раскрытии модуля со знаком «плюс», \check{y}^1 – со знаком «минус». Итоговая информативность ограничений $|A'X - B'| \leq \xi$ оценивалась с помощью вектора информативности, компоненты которого определялись следующим образом: $y_i^1 = \max\{\hat{y}_i^1, \check{y}_i^1\}$, $i = \overline{1, m}$ (табл. 10).

Таблица 10: Анализ информативности исходных данных задачи (5.1)

Номер модельной смеси	Двойственные оценки		Вектор информативности y^1
	\hat{y}^1	\check{y}^1	
1 и 2	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.5 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.5 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.5 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
3	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$

Анализ рассчитанных двойственных оценок (согласно модели (5.2)) показал, что для каждой из четырехкомпонентных модельных смесей наиболее неточными следует считать значения концентраций продуктов диприсоединения к фуллерену (II), причем вносимый вклад этих компонент в величину предельно допустимой погрешности описания экспериментальных данных ξ одинаков в обоих случаях. Для третьей модельной смеси наибольшее влияние на погрешность ξ оказывает концентрация тетраприсоединения диаллилмаллонового эфира к фуллерену (IV). Данная информация может быть использована для определения приоритетных направлений последующих экспериментов.

6. Апробация подхода

Апробации предложенного подхода осуществлялась на модельной смеси фуллереносодержащих компонент и раствора полистирола. Относительно приготовленной смеси было известно, что она эквимольна по фуллереносодержащим компонентам, а концентрация полистирола существенно превышала концентрацию фуллереносодержащих компонент.

Исходные данные для проведения расчетов представлены в матрице экстинций A и векторе оптических плотностей B :

$$A = \begin{pmatrix} 108500 & 53000 & 44000 & 36700 & 29300 & 175 \\ 54000 & 30800 & 35800 & 28500 & 30900 & 15 \\ 30900 & 22800 & 28300 & 27900 & 28800 & 5 \\ 19600 & 21000 & 21800 & 18500 & 16050 & 0 \\ 50500 & 24370 & 17630 & 15070 & 11800 & 0 \\ 60780 & 24150 & 15350 & 13000 & 11700 & 0 \end{pmatrix}, \quad (6.1)$$

$$B = \{2.447, 1.622, 1.240, 0.851, 0.989, 1.029\}.$$

Строки матрицы A – это коэффициенты правых частей уравнений Фирорда (1.1), выписанных при длинах волн 269, 280, 290, 315, 326, 330 нм. Элементы первых пяти столбцов

матрицы A соответствуют коэффициентам при мольных концентрациях фуллеренсодержащих компонент в уравнениях Фирорда, последнего – коэффициентам при мольных концентрациях полистирола. Элементы вектора B – это значения измеренных оптических плотностей растворов при длинах волн 269, 280, 290, 315, 326, 330 нм, соответственно.

Определение вектора концентраций $X = \{x_i | i = \overline{1, 6}\}$, в котором первые пять компонент соответствовали фуллеренсодержащим элементам смеси, а шестая – полистиролу, осуществлялось на основании задачи линейного программирования (5.1), составленной с учетом условий, учитывающих эквимольность по фуллеренсодержащим компонентам:

$$\begin{aligned} \xi &\rightarrow \min, \\ |A'X - B| &\leq \xi, \\ |x_1 - x_j| &\leq \tau, j = \overline{2, 5}, \\ X &\geq 0. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Заметим, что ограничение $|x_1 - x_j| \leq \tau$, $j = \overline{2, 5}$ (где τ – задаваемая константа) равносильно тому, что концентрации всех фуллеренсодержащих элементов смеси отличаются не более чем на 2τ , что в силу произвольности задания τ можно обеспечить на приемлемом с точки зрения исследователя уровне.

Матрица A' и вектор B' формировались на основании рассчитанных погрешностей γ_{ij} , δ_i , $i = \overline{1, 5}$, $j = \overline{1, 5}$ с учетом соответствия используемым длинам волн. Таким образом, в матрице A согласно правилу $a'_{i+1j} = (\gamma_{ij}a_{i+1j})$, $i = \overline{1, 5}$, $j = \overline{1, 5}$ изменялись элементы, стоящие на пересечении последних пяти строк и первых пяти столбцов, а в векторе B – последние пять элементов: $b'_{i+1} = \delta_i b_{i+1}$, $i = \overline{1, 5}$.

Расчеты проводились в предположении, что $\tau = 10^{-7}$. По результатам проведенных расчетов был определен следующий вектор концентрации компонент смеси (М):

$$X^{calc} = \{7.44 \cdot 10^{-6}, 7.34 \cdot 10^{-6}, 7.34 \cdot 10^{-6}, 7.34 \cdot 10^{-6}, 7.34 \cdot 10^{-6}, 2.46 \cdot 10^{-3}\}.$$

Предельно допустимая погрешность описания ξ составила 0.013, а средняя относительная погрешность описания $\bar{A} = 2.3\%$.

Все требования к полученному решению выполняются, а именно, концентрация полистирола существенно превышает концентрацию фуллеренсодержащих компонент, по которым смесь в пределах заданной погрешности τ получилась эквимольной.

Заметим, что решение задачи (4.1) при внесении ограничения, отражающего требование эквимольности по фуллеренсодержащим компонентам $|x_1 - x_j| \leq \tau$, $j = \overline{2, 5}$, при $\tau = 10^{-7}$ не позволило получить какого-либо результата, что, на взгляд авторов, доказывает целесообразность разработанного подхода к определению концентраций компонент смеси, учитывающего погрешности экспериментальных данных.

Для анализа информативности экспериментальных данных о шестикомпонентной смеси фуллеренсодержащих компонент и раствора полистирола было проведено решение задачи, двойственной к (6.2):

$$\begin{aligned}
& -(B', \hat{y}^1) + (B', \check{y}^1) - \tau \left(\sum_{i=1}^4 \hat{y}_i^2 + \sum_{i=1}^4 \check{y}_i^2 \right) \rightarrow \max, \\
& \sum_{i=1}^5 (-a_{i1} \hat{y}^1 + a_{i1} \check{y}^1) - \hat{y}_1^2 + \check{y}_1^2 \leq 0, \\
& \sum_{i=1}^5 (-a_{ij} \hat{y}^1 + a_{ij} \check{y}^1) + \hat{y}_{j-1}^2 - j \check{y}_1^2 \leq 0, j = \overline{2, 5}, \\
& \sum_{i=1}^5 \hat{y}_i^1 + \sum_{i=1}^5 \check{y}_i^1 \leq 1, \\
& \hat{y}^1 \geq 0, \check{y}^1 \geq 0, \hat{y}^2 \geq 0, \check{y}^2 \geq 0.
\end{aligned} \tag{6.3}$$

Верхние индексы двойственных переменных соответствуют группам ограничений модели (6.2): индекс «1» соответствует группе ограничений $|A'X - B'| \leq \xi$; индекс «2» – группе ограничений $|x_1 - x_j| \leq \tau$, $j = \overline{2, 5}$. \hat{y}_i^p и \check{y}_i^p ($p = 1, 2$) – переменные, используемые для одного и того же ограничения p -й группы модели (6.2), при раскрытии модуля со знаками «плюс» и «минус» соответственно.

По результатам решения задачи (6.3) были получены следующие значения двойственных переменных \hat{y}_i^p и \check{y}_i^p ($p = 1, 2$) и векторов информативности y^1 и y^2 , компоненты которых определялись согласно правилам $y_i^1 = \max\{\hat{y}_i^1, \check{y}_i^1\}$, $i = \overline{1, 5}$, $y_i^2 = \max\{\hat{y}_i^2, \check{y}_i^2\}$, $i = \overline{1, 4}$:

$$\begin{aligned}
\hat{y}^1 &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0.403 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \check{y}^1 = \begin{pmatrix} 0.035 \\ 0 \\ 0 \\ 0.563 \\ 0 \end{pmatrix}, y^1 = \begin{pmatrix} 0.035 \\ 0.403 \\ 0 \\ 0.563 \\ 0 \end{pmatrix}, \\
\hat{y}^2 &= \begin{pmatrix} 133 \\ 7850 \\ 2330 \\ 1200 \end{pmatrix}, \check{y}^2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, y^2 = \begin{pmatrix} 133 \\ 7850 \\ 2330 \\ 1200 \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

Анализ компонент векторов информативности y^1 и y^2 показал, что наибольший вклад в погрешность ξ вносят:

- концентрации второй и пятой компонент смеси (соответствующие компоненты вектора y^1 равны 0.403 и 0.563);
- условие на эквивальность 1-й и 3-й компонент смеси (что определяется второй компонентой вектора y^2).

7. Заключение

Модель (5.1), по сути, является математической постановкой задачи определения концентраций компонент смеси на основе уравнений для их оптических плотностей, составленных в предположениях выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера для каждой компоненты и принципа аддитивности для их смеси. Представленная модель допускает использование дополнительных условий, отражающих требования на количественные значения концентраций компонент смеси. Для повышения качества идентификации модели предложено осуществлять учет априорной неточности исходной экспериментальной информации, что достигается с помощью использования разработанного подхода для определения

погрешностей в измерениях молярных экстинкций ядер фуллерена, участвующих в формировании матрицы коэффициентов экстинкций A , и оптических плотностей B . Задача количественной оценки погрешности в экспериментальных данных формализована (модель (4.2)), осуществлена ее численная реализация. Принадлежность модели (5.1) к классу задач линейного программирования позволила использовать теорию двойственности для анализа информативности имеющейся экспериментальной информации. Представлены результаты апробации разработанного подхода на примере модельной смеси фуллеренсодержащих компонент и раствора полистирола. Полученные результаты соответствуют требованиям, предъявляемым к значениям концентраций компонент смеси, и характеризуются высокой точностью, выраженной критериями предельно допустимой погрешности описания ($\xi = 0.013$) и средней относительной погрешности ($\bar{A} = 2.33\%$).

Дата поступления 01.11.2016

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Я. Берштейн, Ю. А. Каминский, *Спектрофотометрический анализ в органической химии*, Химия, Л., 1986, 200 с.
2. Ю. Н. Биглова, В. А. Крайкин, В. В. Михеев, С. А. Торосян, С. В. Колесов, А. Г. Мустафин, М. С. Мифтахов, “Количественное определение методом УФ спектроскопии производных метанофуллеренов с различной степенью замещения”, *Журнал структурной химии*, **54**:4 (2013), 674–678.
3. Ю. Н. Биглова, В. А. Крайкин, С. А. Торосян, С. В. Колесов, М. С. Мифтахов, В. В. Михеев, А. Г. Мустафин, “УФ-спектроскопия производных метанофуллеренов с различной степенью замещения”, *Журнал физической химии*, **87**:10 (2013), 1705–1708.
4. Л. В. Канторович, “О некоторых новых подходах к вычислительным методам и обработке наблюдений”, *Сибирский математический журнал*, **3**:5 (1962), 701–709.
5. С. И. Кузнецов, Д. С. Юнусова, Р. Х. Юмагулова, М. С. Мифтахов, С. В. Колесов, С. И. Спивак, О. Г. Кантор, “О некоторых новых подходах к вычислительным методам и обработке наблюдений”, *Журнал прикладной спектроскопии*, **4** (2015), 608–615.
6. С. И. Спивак, А. С. Исмагилова, О. Г. Кантор, “Области неопределенности в математической теории анализа измерений”, *Системы управления и информационные технологии*, **58**:4 (2014), 17–21.
7. С. И. Спивак, О. Г. Кантор, Д. С. Юнусова, С. И. Кузнецов, С. В. Колесов, “Оценка погрешности и значимости измерений для линейных моделей”, *Информатика и ее применения*, **9**:1 (2015), 90–100.
8. С. И. Спивак, О. Г. Кантор, Д. С. Юнусова, С. И. Кузнецов, С. В. Колесов, “Предельно допустимые оценки расчета параметров физико-химических моделей”, *Доклады Академии наук*, **464**:4 (2015), 437–439.
9. С. И. Спивак, О. Г. Кантор, Д. С. Юнусова, “Предельно-допустимые оценки параметров физико-химических моделей”, *Башкирский химический журнал*, **3** (2015), 12–17.

10. Р.Х. Юмагулова, Ю.Н. Биглова, С.В. Колесов, Ю.Б. Монаков, “О радикальной (со)полимеризации аллилметакрилата в присутствии фуллерена C_{60} ”, *Доклады Академии наук*, **48**:5 (2006), 625–626.

Identification and informativity of models for quantitative analysis of multicomponent mixtures

© S. I. Spivak⁴, O. G. Kantor⁵, D. S. Yunusova⁶

Abstract. The products of radical polymerization in presence of fullerene can contain a wide variety of compounds depending on the monomer's degree of conversion. Among them free fullerene, some products of its tailing and macromolecules may exist. Therefore, quantitative determination of the mixture's composition resulting from chemical reactions of fullerene C_{60} , is a rather complicated problem. One approach involves determining concentrations of fullerene and its derivatives in a mixture on the basis of Firord equations' system. These equations are written for the optical densities of the solution at the wavelengths that characterize the absorption maximums. The direct solution of such system may lead to conflicting results due to the fact that some concentrations may be negative. In addition, problems may arise related to errors in the experimental data of the extinction coefficients. The paper presents a method for the determination of component concentrations in mixtures of fullerene based on UV spectrometric data analysis that mitigates the above mentioned problems. The methodological basis of the approach was formed by the linear programming. It permitted to use the theory of duality to analyze the models' information capability. The approbation results of this method for the model mixture of fullerene components and polystyrene are presented. Obtained results match requirements for the concentrations of mixture components, and are characterized by high accuracy.

Key Words: multicomponent mixture, molar concentration, measurement error, maximum permissible error, models' information capability

⁴ Head of Department of Mathematical Modelling, Bashkir State University, Ufa; semen.spivak@mail.ru

⁵ Senior researcher, Institute of Social and Economic Research, Ufa Research Centre of Russian Academy of Sciences, Ufa; o_kantor@mail.ru

⁶ Assistant lecturer, Department of Information Security, Bashkir State University, Ufa; kazakova_d_s@mail.ru