

О.І. Торяник, д-р хім. наук, проф.

О.Г. Дьяков, канд. техн. наук, доц.

Ж.В. Воронцова, канд. пед. наук, доц.

ВИЗНАЧЕННЯ ПОХИБКИ ПАРАМЕТРІВ НЕЛІНІЙНОЇ МОДЕЛІ

Проведено дослідження щодо визначення похибок складної нелінійної моделі, що використовується для оцінки часу спин-спінової релаксації T_2 . Аналіз похибок проводиться за даними амплітуди сигналу на виході спектрометра ЯМР із використанням програми MathCAD.

Проведено исследование определения ошибок сложной нелинейной модели, которая используется для оценки времени спин-спиновой релаксации T_2 . Анализ ошибок проводился по данным амплитуды сигнала на выходе спектрометра ЯМР с использованием программы MathCAD.

The study of error detection of a complex nonlinear model is used to estimate the spin-spin relaxation time T_2 . Error analysis was performed according to the amplitude of the signal at the output of the NMR spectrometer using the program MathCAD.

Постановка проблеми у загальному вигляді. На якість харчових продуктів суттєво впливає кількість і стан вологи у продукті. Одним із найінформативніших методів дослідження вологи в харчових продуктах є ядерний магнітний резонанс [1], одним із напрямів якого є дослідження часу спин-спінової релаксації T_2 . При вимірюванні часу спин-спінової релаксації постає проблема оцінки точності здобутих результатів. Специфіка проведення даних досліджень полягає в тому, що залежності для яких треба визначати цифрові дані є нелінійними. Для лінійних моделей ця методика визначення похибок відпрацьована, тоді як у випадку нелінійних моделей існують певні труднощі щодо оцінки параметрів моделі та визначення похибок коефіцієнтів [2]. При аналізі здобутих результатів може виникати ситуація, коли точність здобутих коефіцієнтів не дає можливість прийняти певне рішення. Розглянемо питання визначення можливих похибок часу спин-спінової релаксації T_2 під час проведення досліджень впливу харчових добавок на стан вологи під час досліджень властивостей рибного фаршу. При використанні певних добавок у готовому фарші відбуваються реакції, що можуть створити умови для більшого зв'язування вологи і, як наслідок, кращого її утримання у готовому продукті. Ця тенденція

може бути визначена шляхом обчислення часу спін-спінової релаксації T_2 для різних значень концентрацій добавки. Тому аналіз цього часу може дати відповідь яким чином впливають добавки та доцільність їхнього використання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для дослідження зміни стану вологи використовують різноманітні фізико-хімічні методи. Одним із сучасних методів є використання імпульсного спектрометра ЯМР. При проведенні таких досліджень можна визначити рухливість молекул води у речовині та зробити висновки щодо її стану. Визначивши рухливість молекул води у зразках із різними концентраціями добавок можна визначити тенденцію її зміни і зробити відповідні висновки щодо подальшого використання добавок. У якості показника, що характеризує рухливість молекул води обрано час спін-спінової релаксації T_2 , що характеризує стан вологи у продукті [3].

Ця методика визначення зміни стану вологи у речовині шляхом дослідження зміни часу спін-спінової релаксації T_2 широко використовується під час досліджень харчових продуктів. Змінюючи концентрацію добавки та визначаючи зміну часу спін-спінової релаксації T_2 можна оцінити вплив цих добавок на стан вологи готового продукту як до обробки, так і за подальшої технологічної обробки [4].

Проте під час визначення значення T_2 менша увага приділяється питанням визначення похибок знайдених невідомих. Враховуючи, що вимірювання можуть відбуватися за високого рівня перешкод, доцільно провести аналіз похибок щодо визначених невідомих. Особливо це має рацію коли сигнал спектрометра ЯМР невеликий і його необхідно визначати на фоні перешкод.

Мета та завдання статті. Метою даної роботи є обґрунтування підходу щодо точності визначення межі похибок часу спін-спінової релаксації T_2 , який характеризує стан вологи у продукті. Це зумовлено тим, що під час проведення цих досліджень основна увага приділяється визначенню тенденцій зміни часу T_2 при дослідженні різних типів речовин. У випадку, коли похибка перевищує половину знайденого значення зробити певні висновки неможливо. У даному випадку досліджувалася кінетика зміни стану вологи рибного фаршу в залежності від концентрації добавки.

Основна увага даної роботи буде приділена питанням аналізу та обчислення меж похибок із використанням пакету MathCAD [5].

Виклад основного матеріалу дослідження. Визначення часу спін-спінової релаксації здійснюється за загальною формулою[2]:

$$A(t_i) = A_0 \exp\left(-\frac{2t_i}{T_2}\right), \quad (1)$$

де $A(t_i)$ – амплітуда імпульсу на виході спектрометра за часу між зондувальними імпульсами t_i , A_0 – амплітуда імпульсу за часу $t_i=0$, T_2 – час спин-спінової релаксації.

Змінюючи значення часу t_i і вимірюючи амплітуду $A(t_i)$ можна за допомогою (1) визначити коефіцієнти A_0 , T_2 методом найменших квадратів. Під оцінкою параметрів за допомогою методу найменших квадратів мають на увазі оцінки, що відповідають наступному рівнянню

$$S = \sum_{i=1}^N \left(\tilde{A}(t^i) - f(A_0, T_2, t^i) \right)^2 \rightarrow \min, \quad (2)$$

де $\tilde{A}(t^i)$ – амплітуда сигналу на виході спектрометра, що знайдена з експерименту, t_i – час між зондуючими імпульсами, $f(A_0, T_2, t^i)$ – значення амплітуди, що знайдено з виразу (1).

Відомо, що для того, щоб знайти оцінку параметрів із рівняння (2) необхідно диференціювати (2) по A_0 та T_2 . Це дає можливість отримати p нормальних рівнянь, які треба розв'язати відносно A_0 та T_2 щоб знайти їх оцінки.

Тоді система нормальних рівнянь буде являти собою матрицю, кожна строчка якої буде відповідати точці проведення експерименту і мати наступний вигляд:

$$\frac{d}{dA_0} A(A_0, T_2, t^i) = \exp\left(\frac{2}{T_2} t^i\right), \quad (4)$$

$$\frac{d}{dT_2} A(A_0, T_2, t^i) = -\frac{2}{(T_2)^2} A t^i \exp\left(\frac{2}{T_2} t^i\right), \quad (5)$$

де i – порядковий номер точки проведення експерименту.

Якби $A(A_0, 2/T^2, t^i)$ була лінійною функцією, то всі похідні залежали від A_0 та T_2 . Знаходження аналітичного рішення системи (2) можливе лише за відносно простого вигляду $A(A_0, 2/T^2, t^i)$ і у даному випадку неможливе. Найбільша складність знаходження рішення (2) полягає у тому, що попередньо треба знати істинне значення параметрів A_0 та T_2 , яке невідомо. Для визначення невідомих коефіцієнтів було використано стандартну програму GENFIT пакету MathCAD.

Після проведення експериментальних досліджень за концентрації добавки у кількості 15% було знайдено наступні значення (оцінки) $\hat{A}_0 = 69,8$; $\hat{T}_2 = 0,05$ с. У даному випадку у разі проведення досліджень було використано шість точок. У кожній точці було проведено по два вимірювання. Далі було створено матрицю Z , яка складалася з шести рядків, кожний із яких складався з похідних виду (4), (5), в яких замість A_0 та T_2 було підставлено знайдені числові значення. Далі було знайдено матрицю $(Z^T Z)^{-1}$, яка має наступні числові значення:

$$\hat{Z}^T Z^{-1} = \begin{vmatrix} 0,1267 & 1,2409 \cdot 10^{-5} \\ 1,2409 \cdot 10^{-5} & 1,541 \cdot 10^{-9} \end{vmatrix}. \quad (6)$$

Далі було визначено оцінку похибки спостережень s^2 за формулою:

$$s^2 = \sum_{i=1}^6 \left(\tilde{A}(t^i) - A_0 \exp\left(-\frac{2t_i}{T_2}\right) \right)^2 / (N - p), \quad (7)$$

де N – кількість точок вимірювання ($N=6$); p – кількість коефіцієнтів, що було визначено ($p=2$).

Знайдене числове значення для похибки спостереження дорівнює $s^2 = 0,182$. Довірчі межі відхилення значення коефіцієнтів від їх істинних значень знаходяться на основі лінеаризованого наближення до значень коефіцієнтів, що були визначені за результатами експерименту. Межі коефіцієнтів обчислюються за формулою $a = \hat{a} \pm 2$ (стандартної похибки (\hat{a})).

Стандартна похибка ($\hat{\epsilon}$) знаходиться з рівняння $(Z^T Z)^{-1} s^2 T^{1/2}$ (відповідний діагональний елемент матриці) [6].

У загальному випадку це дорівнює приблизно 95% меж коливання значень коефіцієнтів. Остаточні значення коефіцієнтів дорівнюють:

$$A_0 = 69,7 \pm 0,6; \quad T_2 = 0,045 \pm 3,3 \cdot 10^{-5}.$$

Далі доцільно провести перевірку зумовленості даної моделі процесу. Вона відбувається шляхом обчислення сингулярних значень матриці $(Z^T Z)^{-1}$ і визначення їх співвідношення [6]. Сингулярні значення обчислюються як квадратні корені із власних значень матриці $(Z^T Z)^{-1}$. Відносно даного приклада маємо наступні сингулярні значення: 0,356; 1,805E-5. Їх відношення велике, що свідчить про відносно погану зумовленість задачі. Рівняння (1) відносять до задач, які погано зумовлені, що відмічено у [6]. Це потребує ретельних вимірювань під час проведення експериментів. Також доцільно обчислити коефіцієнти кореляції між параметрами математичної моделі. Вони також обчислюються на основі матриці $(Z^T Z)^{-1}$ і остаточно кореляційна матриця C має вигляд:

$$C = \begin{vmatrix} 1 & 0,888 \\ 0,888 & 1 \end{vmatrix}. \quad (8)$$

Кореляція між коефіцієнтами моделі має бути додатною. Це означає, що такі відхилення (A_0, T_2) від їх оцінок (\hat{A}_0, \hat{T}_2), за яких обидва коефіцієнта збільшуються або зменшуються дають приблизно однакові значення суми квадратів відхилення відносно середнього значення. Коефіцієнт кореляції 0,888 є відносно великим, але він ще недостатній, щоб вважати дану модель перепараметризованою [6]. Це означає, що модель не містить більше параметрів ніж треба для опису даного процесу.

Більш детальну уяву про співвідношення між коефіцієнтами моделі дає аналіз довірчих областей. Їх можна обчислити як 100(1-q)% довірчі контури визначивши точки (A_0, T_2), що задовольняють рівняння:

$$S(A_0, T_2) = S(A_0, T_2) \left(1 + \frac{p}{N-p} F(p; N-p; 1-q) \right) = 0,73 \left(1 + F(2; 4; 1-q) \right) = S_q, \quad (9)$$

де $F(p; N-p; 1-q)$ — розподіл Фішера з відповідними степенями вільності та значенням коефіцієнта довіри q .

Враховуючи (2) даний вираз можна записати у вигляді:

$$\sum_{i=1}^6 \left\{ \tilde{A}(t^i) - A_0 \exp\left(-\frac{2}{T_2} t^i\right) \right\}^2 = S_q. \quad (10)$$

Даний вираз можна переписати у вигляді:

$$a^2 A + 2Ba + C - S_q = 0, \quad (11)$$

де $a = A_0$;

$$A = \sum_{i=1}^6 \exp\left(-\frac{2}{T_2} t^i\right)^2; \quad B = \sum_{i=1}^6 \exp\left(-\frac{2}{T_2} t^i\right) \cdot \tilde{A}(t^i); \quad C = \sum_{i=1}^6 \tilde{A}(t^i)^2.$$

Величини A та B є функціями, що залежать тільки від T_2 і якщо задати значення q можна оцінити зміну A_0 в залежності від T_2 за формулою

$$A_0 = \frac{\left\{ -B \pm \sqrt{B^2 - A(C - S_q)} \right\}^{1/2}}{A}, \quad (12)$$

для деякого значення діапазону T_2 , щоб знайти граничні точки областей для заданих значень коефіцієнтів довіри.

За формулою (12) можна побудувати довірчі області, що відтворюють можливі зміни коефіцієнтів моделі за різних коефіцієнтів довіри.

Висновки. Розглянуто складну нелінійну модель та на її основі запропоновано методу визначення похибок вимірювання часу спін-

спінової релаксації в харчових продуктах із урахуванням структури моделі.

Даний підхід можна використати і для дослідження більш складної моделі, що складається з трьох коефіцієнтів і яка використовується під час проведення досліджень на спектрометрі ЯМР для визначення часу спін-спінової релаксації.

Дослідження моделі з метою встановлення її адекватності показало, що не зважаючи на відносно великі значення коефіцієнтів кореляції дану модель можна використовувати для подальших досліджень.

Проведені розрахунки показали також доцільність використання програми MathCAD при дослідженні складних нелінійних моделей, що використовуються під час дослідження складних об'єктів, до яких відносяться харчові речовини.

Робота була проведена у рамках держбюджетної теми 2–11 ФБ «Дослідження стану та структури вологи в харчових продуктах методами ЯМР та ЕПР спектроскопії», яка виконується в Харківському державному університеті харчування та торгівлі.

Список літератури

1. Харчова хімія / В. В. Євлаш [та ін.]. – Х. : Світ книг, 2012. – 504 с.
2. Торяник О. І. Застосування MathCAD для визначення параметрів складної нелінійної моделі / О. І. Торяник, О. Г. Дьяков, Ж. В. Воронцова // Вісник Національного технічного університету “ХПІ” : зб. наук. пр. Тематичний випуск : Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків : НТУ “ХПІ”, 2012. – № 26. – С. 61–67.
3. Фаррар Т. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР / Т. Фаррар, Э. Беккер. – М. : Мир, 1973. – С. 299.
4. ЯМР-дослідження зміну стану вологи в культивованих грибах під час теплової обробки / О. Г. Дьяков [та ін.] // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. пр. – Харків : ХДУХТ, 2011. – Вип. 1 (13). – С. 316–323.
5. Дьяконов В. П. Mathcad 11/12/13 в математике : справочник / В. П. Дьяконов. – М. : Горячая линия – Телеком, 2007. – 928 с.
6. Дрейпер Н. Прикладной регрессионный анализ / Н. Дрейпер, Г. Смит. – М. : Вильямс, 2007. – 912 с.

Отримано 01.05.2013. ХДУХТ, Харків.

© О.І Торяник., О.Г Дьяков, Ж.В Воронцова. 2013.