

# VYUŽITÍ METODY PLÁNOVÁNÍ EXPERIMENTŮ PŘI OPTIMALIZACI ANALYTICKÉ METODY STANOVENÍ ADSORBOVATELNÝCH ORGANICKY VÁZANÝCH HALOGENŮ COULOMETRICKY

KLIMEŠOVÁ E.<sup>1</sup>, TOŠENOVSKÝ J.<sup>2</sup>

1. ArcelorMittal Ostrava

2. VŠB-TU Ostrava, josef.tosenovsky@vsb.cz

V rámci diplomové práce na katedře Kontroly a řízení jakosti VŠB-TU Ostrava byly testovány možnosti využití metody plánování průmyslových experimentů (Design of experiments, DOE) ke snižování nákladů a zlepšování kvality laboratorní metody stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX) coulometricky. Jelikož náklady i kvalita jsou všeobecně sledované parametry, domníváme se, že jak použitá metodika, tak získané poznatky mohou být pro řadu laboratoří zajímavé.

## Plánování experimentů v laboratorní praxi

Metoda plánování experimentů nabízí nebyvalé množství možností k poznání a zlepšování technologických i laboratorních procesů. Hlavní cíle jsou však dva:

- zjistit, které z faktorů, vstupujících do procesu, jsou pro sledovaný výstup rozhodující,
- nalézt optimální nastavení klíčových vstupů.

DOE vychází ze známého poznatku, že teprve při různém nastavení vstupů a pozorováním příslušné odezvy na výstupu, je možné proces poznat a poté zlepšovat. Nastavení vstupních parametrů (faktorů) je v DOE prováděno plánovitě a tvoří tzv. *plán experimentu*.

Na počátku plánování experimentu se stanoví sledované výstupy procesu  $Y_i$ , jejich cílové hodnoty  $T_i$  a vstupy (A, B, C, ...), které dle uvážení laboranta (technologa) mohou mít vliv na sledované výstupy. V našem případě je sledovaným výstupem  $Y$  obsah AOX ve vodných vzorcích a cílem je dosáhnout referenční hodnoty.

Na základě zkušeností pracovníků laboratoře byly vybrány jako faktory, které mohou ovlivnit kvalitu AOX, tyto vstupy: doba třepání, typ třepačky, zdroj kyslíku a navážka aktivního uhlí. Vstupy jsou v prvním sloupci tab. 1. V dalších sloupcích jsou postupně uvedeny tyto povinné údaje: jednotky, symbolické značení, dolní a horní úroveň v reálných hodnotách. Jelikož faktory B a C jsou *kvalitativní*, nejsou zde jednotky.

Tab. 1 – Vstupní faktory a jejich úrovně

Faktor	Jedn.	Označení faktoru	Dolní úroveň (symbolicky -1)	Horní úroveň (symbolicky +1)
Doba třepání	min	A	40	60
Typ třepačky	–	B	Laboratorní třepačka Kavalier	Heidolph Pro-max 1200
Zdroj kyslíku	–	C	Tlaková láhev	Centrální rozvod
Navážka aktivního uhlí	g	D	0,030	0,050

Faktory se při spuštění procesu mění jen na dvou úrovních: dolní, značené symbolicky -1 a horní, označované +1. Jsou to tzv. *kódované hodnoty* faktorů. V plánu experimentu (tab. 2) jsou v každém řádku, který představuje pokus, předepsány v kódovaných hodnotách podmínky, za kterých proces (pokus) proběhne. Soubor všech pokusů tvoří plán experimentu. Je to návod na spuštění procesu postupně od pokusu č. 1 po 16, zpravidla ve znárodněném pořadí.

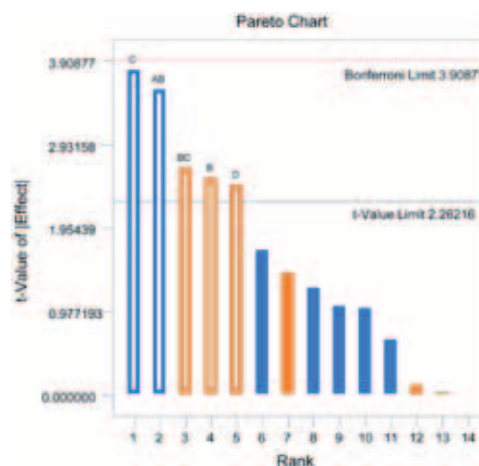
Počet možností spuštění je  $2^4$ , obecně  $2^k$ , kde  $k$  je počet vstupů;  $2^k$  je také způsob značení plánu experimentu. Kromě plánovaných změn u jednotlivých pokusů musí být vše ostatní shodné. Nelze-li pokusy provést například během jedné směny, jednoho dne, z jedné dávky apod., rozdělí se do bloků a je potřeba prověřit, zda např. v našem případě provedení pokusů během dvou dnů neovlivnilo výsledky. Bloky jsou vyznačeny ve 3. sloupci tab. 2. Každý pokus se opakoval třikrát ( $Y_1, Y_2, Y_3$ ). Opakování pokusů umožňuje výpočet rozptylu jednotlivých pokusů, který je také důležitý pro volbu nastavení vstupních faktorů: hledá se nejen nastavení, které vede k optimálnímu AOX a nejlevnějšímu provozu laboratoře, ale také ke stabilitě výsledků, tj. minimálnímu rozptylu (tab. 5). Z ekonomického hlediska by pro laboratoř byla optimální volba A- (dolní úroveň A, tedy kratší doba třepání), B- (levnější třepačka), C+ (horní úroveň C, tj. centrální rozvod – je levnější), D- (menší množství aktivního uhlí). Při posuzování nastavení vstupů se bere v úvahu kvalita i ekonomika provozu laboratoře, přičemž prioritou je kvalita. O konečné volbě úrovní těchto vstupů rozhodnou až výpočty.

## Nalezení vlivných faktorů

Po naplánování a provedení pokusů je možné počítat vliv (efekt) jednotlivých faktorů, ale také jejich interakcí. Značí se  $ef(A)$ ,  $ef(AB)$  atp. Zkoumání efektu interakcí je zvláště u chemických procesů velmi důležité; běžně se stává, že faktory jednotlivě nemají vliv na výstup  $Y$ , zatímco jejich interakce, např. AB, může zásadně  $Y$  ovlivnit. Naopak interakce tří a více faktorů jsou v DOE považovány za bezvýznamné a nesledují se.

V našem případě je vliv jednotlivých faktorů znázorněn na obr. 1. Statisticky významné jsou ty faktory a interakce, které přesahují kritickou hodnotu, znázorněnou vodorovnou čarou.

Obr. 1 – Grafické nalezení vlivných faktorů



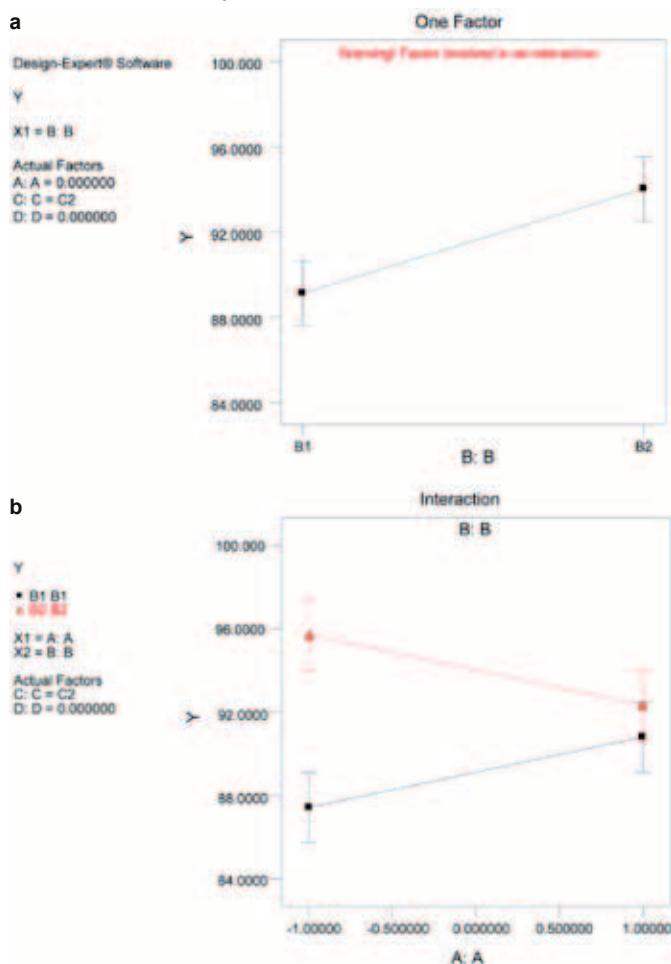
Tab. 2 – Plán experimentu 2<sup>4</sup>

Poř. pokusu	Pokus číslo	Blok	Blok. prom.	A	B	C	D	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	$\bar{Y}$	s <sup>2</sup>
1	12	I	-1	1	1	-1	1	95,80	98,20	97,10	97,03	1,44
2	9	I	-1	-1	-1	-1	1	95,90	96,00	95,00	95,63	0,30
3	15	I	-1	-1	1	1	1	95,10	97,50	96,30	96,30	1,44
4	3	I	-1	-1	1	-1	-1	97,00	95,90	94,60	95,83	1,44
5	5	I	-1	-1	-1	1	-1	92,60	83,80	77,10	84,50	60,43
6	2	I	-1	1	-1	-1	-1	95,80	95,00	94,40	95,07	0,49
7	14	I	-1	1	-1	1	1	94,40	94,30	92,70	93,80	0,91
8	18	I	-1	1	1	1	-1	96,00	95,80	90,70	94,17	9,02
9	1	II	+1	-1	-1	-1	-1	93,70	88,60	91,00	91,10	6,51
10	11	II	+1	-1	1	-1	1	96,00	95,80	94,60	95,47	0,57
11	10	II	+1	1	-1	-1	1	98,20	96,00	103,0	99,07	12,81
12	6	II	+1	1	-1	1	-1	93,20	86,80	90,50	90,17	10,32
13	13	II	+1	-1	-1	1	1	88,10	88,10	87,80	88,00	0,03
14	16	II	+1	1	1	1	1	92,30	90,80	89,60	90,90	1,83
15	7	II	+1	-1	1	1	-1	102,0	88,60	93,60	94,73	45,85
16	4	II	+1	1	1	-1	-1	89,10	92,70	94,50	92,10	7,56

V tab. 3 jsou uvedeny hodnoty efektů vlivných faktorů, procentuální příspěvek na změnu Y a hodnoty p-val z testu významnosti efektů; p-val je počítáno v rámci analýzy rozptylu (ANOVA) při zpracování DOE na PC. Součástí výpočtu je také p-val pro proměnnou „blok“ (čtvrtý sloupec tab. 2); p-val zde vychází 0,17, což znamená, že předpoklad o bezvýznamnosti bloků se potvrzuje.

Ostatní faktory a interakce jsou bezvýznamné. Např.  $ef(A) = 1,34$  a podíl na Y tvoří 3,63%.

Obr. 2 a, b – Určení optimální úrovně faktoru B a interakce AB



Pro významné faktory je možné grafické určení optimální úrovně pomocí jednoduchých úsečkových grafů (obr. 2a). Na vodorovné ose je dolní a horní úroveň faktoru B, na svislé je příslušné  $\bar{Y}$  resp.  $\bar{Y}$ . Jsou to průměrné hodnoty Y, když je B– resp. B+. Vlevo v legendě k obrázku je uvedena volba ostatních faktorů: kvalitativní faktor C je na horní (žádoucí) úrovni (C2 = C+), A na průměru dolní a horní úrovně (v kódovaném značení 0). Z obr. 2a vychází jako optimální nastavení faktoru B na jeho horní úrovni, tedy B+, neboť při této volbě je hodnota AOX maximální. Podobně se postupuje u všech faktorů.

Jelikož jsou zde významné také některé interakce, je potřeba sestavit tzv. grafy interakcí, které rovněž určují optimální úroveň faktoru, ale s uvážením příslušného faktoru z interakce. Např. pro dvojici AB je graf interakce na obr. 2b. Dolní úsečka odpovídá nastavení B–, horní je pro B+. Z grafu je vidět, že maximální hodnoty AOX je dosaženo v levém krajním bodě horní úsečky; ten odpovídá nastavení A

na dolní úrovni (A–) a B na horní úrovni B+ (v legendě vlevo B2).

Provedeme-li grafické vyhodnocení grafů pro významné faktory a interakce, dostáváme toto konečné nastavení laboratorního procesu.

Tab. 3 – Významné faktory vzhledem k AOX a jejich charakteristiky

Faktory	efekt	% podíl na Y	p-val.
B	2,39	11,57	0,030
C	-3,59	25,93	0,004
D	2,31	10,78	0,036
AB	-3,37	22,91	0,006
BC	2,50	12,65	0,026

Tab. 4 – Volba optimálních úrovní u faktorů významných pro AOX

Faktor	Úroveň	Reálné nastavení vstupu
A: doba třepání	-1	40 min
B: typ třepačky	1	Heidolph Promax 1200
C: zdroj kyslíku	-1	Tlaková láhev
D: navážka uhlí	1	0,050 g

Naprostoj stejně je vyhodnocen druhý sledovaný výstup, variabilita laboratorní metody, s tím, že se hledá takové nastavení vstupních parametrů, při kterých je variabilita minimální.

Tab. 5 – Významné faktory vzhledem k variabilitě a jejich charakteristiky

Faktory	efekt	% podíl na Y	p-val.
D: navážka uhlí	-2,15	28,61	0,020
CD	-1,92	22,66	0,035

Tab. 6 – Volba optimálních úrovní u faktorů, významných pro variabilitu procesu

Faktor	Úroveň	Reálné nastavení vstupu
D: navážka uhlí	+1	0,050 g
C: zdroj kyslíku	+1	Centrální rozvod

Ostatní faktory a interakce neovlivňují variabilitu laboratorního procesu.

Po nalezení faktorů, které významně ovlivňují variabilitu procesu, byly pomocí uvedených grafických metod určeny jejich opti-

*Dokončení na další straně*

mální úrovně. Faktor C samostatně nevyhází jako významný, má  $ef(C) = 1,29$  a podíl na Y je 10,24%; přesto je zahrnut do procesu optimalizace a to proto, že je významná interakce CD.

### Závěr

Z hlediska časových úspor (zkrácení doby analýzy) se uvažovalo o zkrácení doby třepání z 60 minut na 40 minut. Bylo potvrzeno, že toto zkrácení je možné, optimální doba třepání byla prokázána 40 minut; optimální pro daný proces je třepačka Heidolph Promax 1200. V tab. 4 a tab. 6 vychází různé nastavení C. Po hlubší analýze bylo rozhodnuto, že není vhodné nahradit tlakovou láhev jako stávající zdroj kyslíku jiným zdrojem – v tomto případě kyslíkem z podnikového kyslíkového řádu. Je tedy nutné akceptovat vyšší cenu kyslíku včetně složitější manipulace s tlakovou láhví. Úvaha snížit množství použitého aktivního uhlí se v DOE nepotvrdila, naopak bylo prokázáno, že je nutné zachovat stávající navážku 0,050 g uhlí na jeden vzorek.

Při realizaci laboratorního měření s volbou vstupů dle provedených výpočtů se zvýšila výtěžnost z 96,1% na 98,4%.

### Literatura

- [1] Tošenovský, J., Noskiewičová, D.: Statistické metody pro zlepšování jakosti. Ostrava, Montanex 2000, s. 362, ISBN 80-7225-040-X

### Abstract

USE OF THE DESIGN OF EXPERIMENT FOR OPTIMIZATION OF AN ANALYTICAL METHOD WHICH DETERMINES ADSORBABLE ORGANICALLY BOUND HALOGENS BY COULOMETRIC TITRATION.

**Summary:** *The main purpose of this work was to verify a possible practical usage of the method of Design of Experiments (DOE) for optimization of the analytical method (determination of AOX) in the water laboratory.*

**Key words:** Design of Experiments, Analytical Method