

## Планирование эксперимента при исследовании загрязнения воздушной среды производственных помещений

Т. Н. ШВЕЦОВА-ШИЛОВСКАЯ<sup>†</sup>, О. В. ПОЛЕХИНА, Д. Е. ИВАНОВ, Ф. И. СКВОРЦОВ  
Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии,  
Москва, Россия

<sup>†</sup>Контактный автор: Швецова-Шиловская Татьяна Н., e-mail: tn56@narod.ru

Поступила 10 марта 2020 г., доработана 19 марта 2020 г., принята в печать 15 апреля 2020 г.

Отмечена роль ведущих отечественных ученых В.И. Денисова и В.Г. Горского в становлении и развитии теории планирования эксперимента и прикладных статистических методов анализа данных. На основе математической теории планирования эксперимента исследовано влияние параметров воздушной среды рабочих помещений на интенсивность испарения опасных химических веществ с поверхности пролива. Создана математическая модель, описывающая этот процесс. Данные исследования необходимы для оценки профессионального риска на химических производствах.

*Ключевые слова:* планирование эксперимента, математическая модель, диаграмма параметр — свойство, технологический процесс, статистический анализ.

*Цитирование:* Швецова-Шиловская Т.Н., Полехина О.В., Иванов Д.Е., Скворцов Ф.И. Планирование эксперимента при исследовании загрязнения воздушной среды производственных помещений. Вычислительные технологии. 2020; 25(3): 152–159.

### Введение

Мысль о том, что эксперимент можно планировать, восходит к глубокой древности. Однако только в начале XX в. были заложены методологические основы научной организации экспериментальных исследований. Планирование эксперимента как научная проблема и практическая задача зародилось в агробиологии и связано с именем английского статистика и биолога сэра Рональда Эйлмера Фишера. В конце 20-х гг. прошлого века Р. Фишер впервые доказал целесообразность одновременного варьирования всеми переменными, существенно влияющими на конечный результат экспериментального исследования. Вышедшая в 1935 г. монография Р. Фишера “The Design of Experiments” дала название всему научному направлению [1]. Теоретические основы планирования эксперимента были заложены в 40–60-х годах XX века. Особенно быстрыми темпами теория планирования эксперимента стала развиваться после появления работ Д. Бокса и К. Уилсона в 1951 г. [2]. Работы этих исследователей получили в дальнейшем активное развитие во всех странах.

Большой вклад в развитие методов оптимального планирования эксперимента внесли отечественные исследователи. В СССР одним из первых ученых, развивавших

общую методологию планирования эксперимента (ПЭ) и ее конкретную реализацию в различных областях науки, был профессор В.В. Налимов, вокруг которого сформировались научные школы [3–6]. Методологическое развитие и практическое внедрение методов ПЭ и статистического анализа результатов эксперимента в лабораторных исследованиях и промышленных производствах связано с работами таких выдающихся ученых-математиков, как В.И. Денисов и В.Г. Горский.

Профессор Денисов Владимир Иванович внес существенный вклад в развитие математической теории анализа и планирования эксперимента [7–17], создал новое научное направление — анализ и планирование экспериментов при группированном и негруппированном отклике. Важное направление исследований школы В.И. Денисова — совершенствование методов статистического анализа экспериментальных данных и построение математических моделей, описывающих различные химические и физико-химические процессы [7, 10–13]. Разработаны статистические методы, пакеты прикладных программ и экспертные системы для ЭВМ различных классов, которые применялись при решении прикладных задач, связанных с построением планов эксперимента, анализом и моделированием технологических процессов, при исследовании новых материалов и технологических процессов в радиодеталестроении, исследовании человеко-машинных систем, а также в решении других важных научных, технических и производственных задач [14–17].

Теоретические исследования профессора В.Г. Горского были направлены на разработку алгоритмов построения планов эксперимента при исследовании химических и химико-технологических процессов, а также на совершенствование математического аппарата статистического анализа результатов экспериментальных исследований. Развита методология планирования эксперимента в промышленных условиях. Разработаны новые подходы к математическому описанию кинетики сложных химических реакций, а также новые методы обработки и планирования кинетических экспериментов [16, 18, 19]. Профессор В.Г. Горский является создателем и руководителем отечественной научной школы по статистическим методам планирования и обработки экспериментов в области химии. Он внес существенный вклад в изучение химической кинетики методами планирования эксперимента для большого числа процессов, внедренных в промышленность (производства трибутилфосфата, хлорофоса, хлорциана, симазина, ацетонанила, фенолформальдегидных смол и др.).

Плодотворное сотрудничество двух научных школ В.И. Денисова и В.Г. Горского позволило разработать и внедрить в практику научных и инженерных исследований новейшие алгоритмы и программные средства для идентификации математических моделей химико-технологических процессов и сложных технических систем. К настоящему времени планирование эксперимента превратилось в широко разветвленную и самостоятельную область знаний, которая включает разнообразные направления. Изданы учебные пособия, помогающие современным исследователям осваивать это важное научное направление как в теоретическом плане, так и в практическом применении [20–25]. И сейчас роль методов ПЭ и прикладной математической статистики, разработанных в трудах В.И. Денисова, В.Г. Горского, их учеников и последователей, невозможно переоценить. Для успешного решения научных, производственных и технологических проблем и задач современному инженеру-исследователю необходимо обладать компетенциями в области теории математической статистики, практических навыков планирования эксперимента и методов статистической обработки экспериментальных данных.

## 1. Основные направления в теории планирования эксперимента

В практическом приложении планирование эксперимента — это процедура выбора числа и условий проведения опытов (физических или расчетных), необходимых и достаточных для решения поставленной задачи с требуемой точностью [20]. Среди многообразия научных и практических инженерных задач, где планирование эксперимента играет важную роль, можно отметить следующие:

- поиск оптимальных условий проведения технологических процессов в лаборатории и на производстве [18, 19, 23, 25];
- использование методов планирования экспериментов в практике полевых и лабораторных агробиологических и медико-биологических исследований [26, 27];
- построение интерполяционных математических моделей, описывающих сложные технологические системы [10–12, 25, 28];
- исследование диаграмм параметр — свойство [29].

В настоящее время методы планирования эксперимента и статистического анализа данных реализованы в специализированных компьютерных пакетах программ, широко представленных на рынке программных продуктов, например Excel, StatGraphics, Statistica, SPSS и др. Планирование эксперимента позволяет повысить эффективность исследований сложных физических, физико-химических, биологических процессов. Одна из наиболее распространенных практических научных задач, где ПЭ позволяет достичь результат с наименьшими затратами на проведение работ, это построение математической модели исследуемого процесса. Применение аппарата планирования экспериментов позволяет значительно сократить количество проводимых измерений и повысить точность определения параметров модели.

## 2. Планирование эксперимента при изучении испарения опасных веществ с поверхности аварийного пролива

В качестве примера использования аппарата планирования эксперимента рассмотрим результаты исследования, целью которых являлась оценка влияния параметров воздушной среды рабочего помещения (температуры, влажности) на интенсивность испарения пролива опасного химического вещества (ОХВ).

Эксперимент проводился на установке, позволяющей варьировать температуру и влажность воздуха. Кратность воздухообмена в установке соответствовала показателям для промышленных помещений по СНиП 2.04.05-91. Замеры концентрации паров ОХВ в воздухе производились согласно с разработанному плану эксперимента. Предполагался учет двух факторов: температуры ( $X_1$ , °С) и влажности ( $X_2$ , г/м<sup>3</sup>) воздуха. В соответствии с полным факторным экспериментом варьирование факторов осуществлялось на трех уровнях (табл. 1). В качестве ОХВ использовался изопропиловый спирт. Зависимость концентрации паров ОХВ от температуры и влажности воздуха в помещении описывали регрессионной моделью общего вида  $Y(X_i, X_j) = b_0 + \sum b_i \cdot X_i + \sum b_{(ij)} \cdot X_i \cdot X_j + \sum b_{(ii)} \cdot X_i$ .

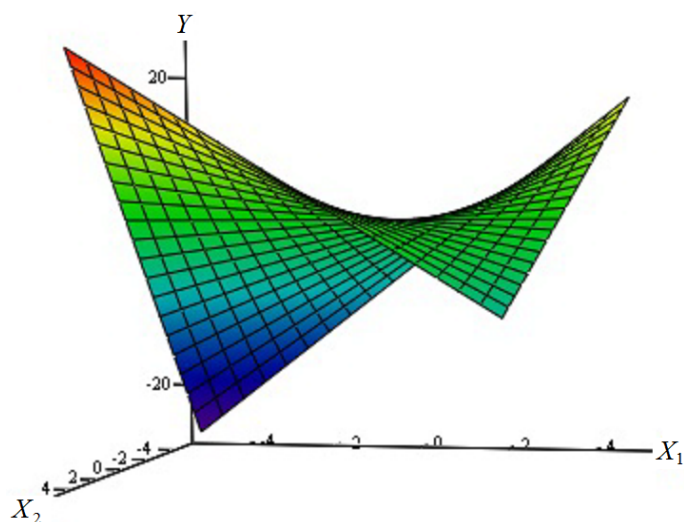
Реализация плана эксперимента, представленного в табл. 1, приведена в табл. 2, где  $Y$  — измеренное значение концентрации ОХВ в воздухе,  $Y'$  — его расчетное значение. По результатам статистического анализа представленных данных адекватной оказалась модель, учитывающая взаимодействие двух факторов.

Т а б л и ц а 1. План эксперимента  
Table. 1. Plan of the experiment

№	$X_1$	$X_2$
1	30	9.121
2	30	15.202
3	30	21.283
4	45	9.121
5	45	15.202
6	45	21.283
7	60	9.121
8	60	15.202
9	60	21.283

Т а б л и ц а 2. Реализация плана эксперимента  
Table. 2. Implementation for the plan of the experiment

№	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_1 \cdot X_2$	$Y$	$Y'$
1	1	-1	-1	1	0.777	1.940
2	1	1	-1	-1	7.054	6.954
3	1	0	-1	0	6.396	4.447
4	1	-1	1	-1	6.396	4.539
5	1	1	1	1	9.522	6.399
6	1	0	1	0	1.371	5.468
7	1	-1	0	0	2.592	3.238
8	1	1	0	0	3.504	6.677
9	1	0	0	0	7.008	4.958



Поверхность отклика / Response surface

Математическая модель процесса испарения ОХВ, описывающая зависимость концентрации паров ОХВ от температуры и влажности в помещении, имеет следующий вид:  $Y(X_i, X_j) = 4.96 + 1.72 \cdot X_1 + 0.51 \cdot X_2 - 0.79 \cdot X_1 \cdot X_2$ .

На рисунке представлена поверхность отклика, построенная по результатам обработки экспериментальных данных.

Полученная зависимость позволяет оценить уровень загрязнения воздушной среды ОХВ в интервале температур и влажности, характерных для рабочих помещений. Сопоставление рассчитанных по модели концентраций с допустимым уровнем загрязнения воздушной среды (ПДК воздуха рабочей зоны) позволит оценить риск ингаляционных воздействий ОХВ на работающий персонал при локальных аварийных ситуациях.

## Заключение

Отмечена роль ведущих отечественных ученых В.И. Денисова и В.Г. Горского в становлении и развитии в нашей стране математической теории планирования эксперимента и прикладных статистических методов анализа данных. Результаты научных исследова-

ний В.И. Денисова и его учеников востребованы и сегодня. Исследования научной школы, созданной В.И. Денисовым, позволили разработать и внедрить в практику научных и инженерных исследований математические алгоритмы и программные комплексы для планирования эксперимента в химической отрасли. В статье представлены результаты использования методов планирования экспериментов для оценки уровня загрязнения воздушной среды в производственных помещениях. Эти результаты необходимы для обоснованной оценки профессионального риска на химических производствах.

## Список литературы

- [1] **Fisher R.A.** The design of experiments. 6-th ed. London: Oliver and Boyd; 1951: 998.
- [2] **Box G.E.P.** On the experimental attainment of optimum conditions. Journal of the Royal Statistical Society: Series B. 1951; (13):1–45.
- [3] **Налимов В.В.** Теория эксперимента. М.: Наука; 1971: 207.
- [4] **Налимов В.В.** Логические основания планирования эксперимента. 2-е изд. М.: Металлургия; 1981: 152.
- [5] **Федоров В.В.** Теория оптимального планирования эксперимента. М.: Наука; 1971: 312.
- [6] **Бродский В.З.** Введение в факторное планирование эксперимента. М.: Наука, 1976: 224.
- [7] **Денисов В.И., Черникова О.С., Чубич В.М., Бобылева Д.И.** Активная параметрическая идентификация стохастических линейных систем. Новосибирск: Изд-во НГТУ; 2009: 190.
- [8] **Денисов В.И.** Математическое обеспечение системы ЭВМ — экспериментатор (регрессионный и дисперсионный анализы). М.: Наука; 1977: 251.
- [9] **Денисов В.И., Тимофеева А.Ю., Хайленко Е.А.** Оценивание полиномиальных моделей с ошибками в переменных без дополнительной информации. Сиб. журн. индустр. матем. 2016; 19(3):15–27.
- [10] **Денисов В.И., Иткина Н.Б., Горский В.Г.** Планирование экспериментов для процессов, описываемых дифференциальными уравнениями в частных производных. Заводская лаборатория. 1992; 58(1):64–67.
- [11] **Денисов В.И., Иткина Н.Б., Горский В.Г.** Алгоритмы планирования эксперимента для моделей, описываемых линейными дифференциальными уравнениями в частных производных. Заводская лаборатория. 1988; 54(5):107–112.
- [12] **Денисов В.И., Еланцева И.Л., Чубич В.М.** Активная идентификация стохастических линейных дискретных систем, описываемых моделями в пространстве состояния и ARMAX-моделями. Сиб. журн. индустр. математики. 2000; 3(1):87–100.
- [13] **Денисов В.И., Лисицин Д.В., Гаврилов К.В.** Планирование эксперимента при оценивании параметров многофакторной модели по неоднородным наблюдениям. Сиб. журн. индустр. математики. 2002; 5(4):14–28.
- [14] **Денисов В.И., Чубич В.М., Черникова О.С.** Активная параметрическая идентификация стохастических линейных дискретных систем во временной области. Сиб. журн. индустр. математики. 2003; 6(3):70–87.
- [15] **Денисов В.И., Тимофеев В.С., Каменев П.А.** Построение D-оптимальных планов эксперимента для непараметрических регрессионных моделей. Сиб. журн. индустр. математики. 2018; 21(2):46–55.
- [16] **Авдеенко Т.В., Горский В.Г.** Построение динамических моделей в пространстве состояний: анализ структурной идентифицируемости. Новосибирск: Изд-во НГТУ; 2007: 291.

- [17] Губинский А.И., Денисов В.И., Гречко Ю.П., Лемешко Б.Ю., Цой Е.Б. Методические рекомендации по планированию экспериментов и обработке экспериментальных данных при исследовании надежности и качества функционирования систем “человек–техника”. Л.: Изд-во ЛЭТИ; 1978: 46.
- [18] Горский В.Г., Адлер Ю.П., Талалай А.М. Планирование промышленных экспериментов (Модели динамики). М.: Металлургия; 1978: 112.
- [19] Горский В.Г. Планирование кинетических экспериментов. М.: Наука; 1984: 241.
- [20] Макаричев Ю.А., Иванников Ю.Н. Методы планирования эксперимента и обработки данных: учеб. пособие. Самара: Самар. гос. техн. ун-т; 2016: 131.
- [21] Радченко С.Г. Устойчивые методы оценивания статистических моделей. Киев: ПП Санс-парель; 2010: 504.
- [22] Бахарев Н.П. Планирование эксперимента: учеб. пособие. Самара: Самар. гос. техн. ун-т; 2013: 77.
- [23] Гринфельд Г.М. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО КнАГТУ; 2014: 76.
- [24] Лунев В.А. Математическое моделирование и планирование эксперимента: учеб. пособие. СПб.: Изд-во Политехн.; 2012: 153.
- [25] Семенов С.А. Планирование эксперимента в химии и химической технологии: учебно-методическое пособие. М.: ИПЦ МИТХТ; 2001: 93.
- [26] Векслер М.А. Новая идеология химико-фармацевтических исследований. Журн. Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1980; 25(1):54–61.
- [27] Максимов В.Н. Планирование эксперимента в биологии и сельском хозяйстве: учеб. пособие для слушателей ФПК. М.: МГУ; 1991: 222.
- [28] Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа; 1985: 319.
- [29] Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. М.: Наука; 1976: 390.
- 

### Planning an experiment in the study of air pollution in industrial premises

SHVETSOVA-SHILOVSKAYA TATYANA N.\*, POLEKHINA OLGA V., IVANOV DMITRY E., SKVORTSOV FEDOR I.

<sup>1</sup>State Scientific and Research Institute of Organic Chemistry and Technology (GosNIIOKhT), 111024, Moscow, Russia

\*Corresponding author: Shvetsova-Shilovskaya Tatyana N., e-mail: [tn56@narod.ru](mailto:tn56@narod.ru)

Received March 10, 2020, revised March 19, 2020, accepted April 15, 2020

### Abstract

The article addresses the important problem of assessing the professional risk of workers in industries where the chemical factor is possible, as well as the role of the mathematical theory of experimental design in conducting of experimental research.

The role of leading Russian scientists Denisov Vladimir Ivanovich and Gorsky Vladimir Grigoryevich in the establishment and development of experimental design theory and applied statistical data analysis methods is noted in the work. It is noted that in order to successfully solve scientific, industrial, and technological problems, modern research engineer must have competencies in the field of the theory of mathematical statistics, practical skills in planning an experiment, and methods for statistical processing of experimental data.

The aim of the studies presented in this paper is to assess the influence of the air environment of the working room (temperature, humidity) on the rate of evaporation of a hazardous chemical from the spill. The experiment was carried out on a facility that allowed varying over a wide range the temperature and humidity. The experiment was carried out in accordance with the plan developed on the basis of the mathematical theory of experimental design.

The obtained mathematical model allows estimating the level of air pollution by hazardous chemicals in the temperature and humidity range typical of workrooms. A comparison of the concentrations calculated according to the model with the permissible level of air pollution (MPC of the working zone air) will allow assessing the risk of inhalation exposure to hazardous chemicals on working personnel in local emergency situations. Conducted research is necessary to assess occupational risk in chemical industries.

*Keywords:* experiment planning, mathematical model, parameter-property diagram, technological process, statistical analysis.

*Citation:* Shvetsova-Shilovskaya T.N., Polekhina O.V., Ivanov D.E., Skvortsov F.I. Planning an experiment in the study of air pollution in industrial premises. *Computational Technologies*. 2020; 25(3):152–159. (In Russ.)

## References

1. Fisher R.A. The design of experiments. 6th ed. London: Oliver and Boyd; 1951: 998.
2. Box G.E.P. On the experimental attainment of optimum conditions. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B*. 1951; (13):1–45.
3. Nalimov V.V. *Teoriya eksperimenta [Theory of the experiment]*. Moscow: Nauka; 1971: 207. (In Russ.)
4. Nalimov V.V. *Logicheskie osnovaniya planirovaniya eksperimenta [Logical fundamentals for designing of experiment]*. 2nd ed. Moscow: Metallurgiya; 1981: 152. (In Russ.)
5. Fedorov V.V. *Teoriya optimal'nogo planirovaniya eksperimenta [Theory of optimal design of experiment]*. Moscow: Nauka; 1971: 312. (In Russ.)
6. Brodskiy V.Z. *Vvedenie v faktornoe planirovanie eksperimenta [Introduction to factorial design of an experiment]*. Moscow: Nauka; 1976: 224. (In Russ.)
7. Denisov V.I., Chernikova O.S., Chubich V.M., Bobyleva D.I. *Aktivnaya parametricheskaya identifikatsiya stokhasticheskikh lineynykh system [Active parametric identification of stochastic linear systems]*. Novosibirsk: Izdatel'stvo NGTU; 2009: 190. (In Russ.)
8. Denisov V.I. *Matematicheskoe obespechenie sistemy EVM-eksperimentator (regressionnyy i disperсионnyy analizy) [Software of the computer-experimenter system (regression and analysis of variance)]*. Moscow: Nauka; 1977: 251. (In Russ.)
9. Denisov V.I., Timofeeva A.Yu., Haylenko E.A. Estimation of polynomial model problems with errors in variables without additional information. *Siberian Journal of Industrial Mathematics*. 2016; 10(3):322–332. DOI: <https://doi.org/10.17377/sibjim.2016.19.302>
10. Denisov V.I., Itkina N.B., Gorskiy V.G. Design of experiments for processes described by differential equations in partial derivatives. *Industrial Laboratory*. 1992; 58(1):64–67. (In Russ.)
11. Denisov V.I., Itkina N.B., Gorskiy V.G. Algorithms for design of experimental models described by linear partial differential equations. *Industrial Laboratory*. 1988; 54(5):107–112. (In Russ.)
12. Denisov V.I., Elantseva I.L., Chubich V.M. Active identification of stochastic linear discrete systems described by models in the state space and by ARMAX models. *Sibirskii Zhurnal Industrial'noi Matematiki*. 2000; 3(1):87–100. (In Russ.)
13. Denisov V.I., Lisitsin D.V., Gavrilov K.V. The design of an experiment in estimating the parameters of a multifactor model from nonhomogeneous observations. *Sibirskii Zhurnal Industrial'noi Matematiki*. 2002; 5(4):14–28. (In Russ.)

14. Denisov V.I., Chubich V.M., Chernikova O.S. Active parametric identification of stochastic linear discrete systems in the time domain. *Sibirskii Zhurnal Industrial'noi Matematiki*. 2003; 6(3):70–87. (In Russ.)
15. Denisov V.I., Timofeev V.S., Kamenev P.A. Construction of D-optimal experimental designs for nonparametric regression models. *J. of Applied and Industrial Mathematics*. 2018; 12(2):234–242. DOI: <https://doi.org/10.17377/sibjim.2018.21.204>
16. Avdeenko T.V., Gorskiy V.G. Postroenie dinamicheskikh modeley v prostranstve sostoyaniy: analiz strukturnoy identifikatsionnosti [The construction of dynamic models in the state space: analysis of structural identifiability]. Novosibirsk: Izd-vo NGTU; 2007: 291. (In Russ.)
17. Gubinskiy A.I., Denisov V.I., Grechko Yu.P., Lemeshko B.Yu., Choi E.B. Metodicheskie rekomendatsii po planirovaniyu eksperimentov i obrabotke eksperimental'nykh dannykh pri issledovanii nadezhnosti i kachestva funktsionirovaniya sistem "chelovek–tekhnika" [Guidelines for the design of experiments and processing experimental data for studying the reliability and quality of functioning for the "man-equipment" systems]. Leningrad: Izd-vo LETI; 1978: 46. (In Russ.)
18. Gorskiy V.G., Adler Yu.P., Talalay A.M. Planirovanie promyshlennykh eksperimentov (modeli dinamiki) [Design of industrial experiments (Dynamics models)]. Moscow: Metallurgiya; 1978: 112. (In Russ.)
19. Gorskiy V.G. Planirovanie kineticheskikh eksperimentov [Design of kinetic experiments]. Moscow: Nauka; 1984: 241. (In Russ.)
20. Makarichev Yu.A., Ivannikov Yu.N. Metody planirovanie eksperimenta i obrabotki dannykh. Uchebnoe posobie [Methods for design of experiment and data processing]. Samara: SGTU; 2016: 131. (In Russ.)
21. Radchenko S.G. Ustoychivye metody otsenivaniya statisticheskikh modeley [Sustainable methods for assessing of statistical models]. Kiev: PP Sansparel; 2010: 504. (In Russ.)
22. Bakharev N.P. Planirovanie eksperimenta. Uchebnoe posobie [Design of experiment]. Samara: Samar. Gos. Tekhn. Univ.; 2013: 77. (In Russ.)
23. Grinfeld G.M. Metody optimizatsii eksperimenta v khimicheskoy tekhnologii [Methods for optimization of experiment in chemical technology]. Komsomolsk-na-Amure: FGBOU BPO KnAGTU; 2014: 76. (In Russ.)
24. Lunev V.A. Matematicheskoe modelirovanie i planirovanie eksperimenta. Uchebnoe posobie [Mathematical modelling and design of experiment]. SPb.: Izd-vo Polytechnic.; 2012: 153. (In Russ.)
25. Semenov S.A. Planirovanie eksperimenta v khimii i khimicheskoy tekhnologii. Uchebno-metodicheskoe posobie [Design of experiment in chemistry and chemical technology]. Moscow: IPTs MITKhT; 2001: 93. (In Russ.)
26. Vexler M.A. On a new ideology of chemical-pharmaceutical research. *Zhurnal Vsesoyuznogo Khimicheskogo Obshchestva im. D.I. Mendeleeva*. 1980; 25(1):54–61. (In Russ.)
27. Maksimov V.N. Planirovanie eksperimenta v biologii i sel'skom khozyaystve. Uchebnoe posobie dlya slushateley FPK [Design of experiment in biology and agriculture: a manual for students of the FPK]. Moscow: MGU; 1991: 222. (In Russ.)
28. Akhnazarova S.L., Kafarov V.V. Metody optimizatsii eksperimenta v khimicheskoy tekhnologii. Ucheb. posobie dlya VUZOV [Methods of optimization of experiment in chemical technology]. Moscow: Vysshaya Shkola; 1985: 319. (In Russ.)
29. Zedginidze I.G. Planirovanie eksperimenta dlya issledovaniya mnogokomponentnykh sistem [Design of experiment for the study of multicomponent systems]. Moscow: Nauka; 1976: 390. (In Russ.)