

П  
Р 24

ISSN 0235-0106

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

---

# ***РАСПЛАВЫ***

## **3**

**Май - Июнь**



**“НАУКА”**

---

**2010**

---

Центральная научная  
Уральского отделения РАН

*Журнал издается под руководством  
Отделения химии и наук о материалах РАН*

**Редакционная коллегия**

**Н.М. БАРБИН, Н.М. БАУМ, А.Н. ВАТОЛИН, Г.П. ВЯТКИН, Б.Р. ГЕЛЬЧИНСКИЙ,  
К.В. ГРИГОРОВИЧ, В.А. ГРИГОРЯН, Ю.П. ЗАЙКОВ, Х.Б. КУШХОВ, В.И. ЛАДЬЯНОВ,  
Л.И. ЛЕОНТЬЕВ, Н.А. ЛОГИНОВ (ответственный секретарь),  
А.Г. МОРАЧЕВСКИЙ, Э.А. ПАСТУХОВ (зам. главного редактора),  
В.А. ПОЛУХИН, П.С. ПОПЕЛЬ, С.П. РАСПОПИН,  
В.П. СТЕПАНОВ, В.А. ХОХЛОВ (зам. главного редактора)**

**Главный редактор Н.А. ВАТОЛИН**

**Заведующий редакцией Э.П. Молчанов**

УДК 669.154+519.234

© 2010 г. С. И. Кумков

## ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ РАСПЛАВЛЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДАМИ ИНТЕРВАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Рассматривается применение методов интервального анализа для оценивания параметров процесса ионной проводимости расплавленного электролита. Использование процедур интервального анализа позволяет преодолеть условия неопределенности ошибок измерений и помех, затрудняющих применение обычных статистических методов обработки экспериментальных данных ввиду малости длины выборки замеров и отсутствия вероятностных характеристик ошибок и помех в замерах. Результатом обработки является трехмерное множество допустимых значений параметров процесса (начальное значение проводимости, показатель экспоненты проводимости и уровень фоновой компоненты процесса). Построена трубка допустимых значений исследуемой зависимости. Подход иллюстрируется примером обработки экспериментальных данных зависимости проводимости от температуры для расплавленного электролита  $0.5\text{MLi}^+\text{BF}_4$  в  $\text{EMIBF}_4$ .

*Ключевые слова:* ионная проводимость, расплавленный электролит, зашумленные экспериментальные данные, обработка, интервальный анализ.

### 1. ВВЕДЕНИЕ И АНАЛИЗ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕРА

Производится обработка экспериментальных данных исследования температурной зависимости ионной проводимости расплавленного электролита  $0.5\text{MLi}^+\text{BF}_4$  в  $\text{EMIBF}_4$  [1]. Данные представлены короткой выборкой замеров, содержащих ошибки измерений. Из эксперимента можно указать лишь уровень измерительных ошибок, а структура и вероятностные характеристики ошибок измерений неизвестны. (Функциональный вид исследуемой зависимости находится из теоретических исследований).

В таких условиях применение стандартных статистических методов обработки крайне затруднено. Как следствие, исследователи вынуждены обрабатывать данные упрощенным способом [1], а получаемые результаты не полны и носят скорее качественный, чем количественный характер.

Например, из рисунков [1, Figures 2–4, page 843] видно, что авторы придерживаются обычного эмпирического метода обработки: сначала прямо логарифмируют выборку замеров, а затем выполняют линейную аппроксимацию полученных значений для оценивания параметров, исходной экспоненциальной функции. Это – важные для практических выводов начальное значение ионной проводимости и показатель экспоненты.

Линейная аппроксимация выполняется стандартным методом наименьших квадратов (МНК). Однако практически невозможно найти точность полученных *точечных оценок* этих параметров, поскольку: а) выборка короткая, например выборка для электролита  $0.5\text{MLi}^+\text{BF}_4$  в  $\text{EMIBF}_4$  [Fig. 2B, page 843], содержит всего 8 замеров; б) вероятностные характеристики суммарных ошибок неизвестны как в первичных замерах, так и, тем более, после их нелинейного преобразования – логарифмирования.

В таких условиях применение численных методов интервального анализа [2–4] и ограничивающей идентификации [5] может дать более тонкую и более полную ин-

формацию об исследуемом процессе. Выполним ряд шагов анализа входных данных и результатов примера из [1].

**Уточнение функции**, описывающей зависимость ионной проводимости от основного аргумента  $x = (T/K)^{-1}$ . Детальный анализ данных, представленных в цитируемом источнике [1, page 843, Fig. 2 A, B, C и Fig. 3 A, B, D], убеждает, что в выборках существуют характерный “почти линейный” наклон последовательности замеров (в приведенном десятичном логарифмическом масштабе проводимости) в левой части графиков и “выполаживание” графиков в правой части выборок. Это позволяет сделать вывод, что исходная функция, описывающая изменение проводимости от температуры  $T$ , является суммой экспоненциальной зависимости и фоновой компоненты существенной величины. Поэтому будем описывать исходную зависимость в следующем виде:

$$S(x) = V \exp(\alpha x) + BG, \quad (1)$$

где  $x$  – основной аргумент  $(T/K)^{-1}$ , связанный с температурой  $T$  расплавленного электролита ( $K$  – известная константа);  $S(x)$  – зависимость проводимости в естественном масштабе,  $\text{cm}^{-1}$ ;  $V$  – неизвестная величина начального значения экспоненциальной компоненты (константа,  $V > 0$ ) – подлежит оцениванию,  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\alpha$  – неизвестная величина показателя экспоненты (константа,  $\alpha < 0$ , размерности  $T/K$ ), подлежит оцениванию;  $BG$  – неизвестная величина фоновой компоненты в данном эксперименте (константа), подлежит оцениванию,  $\text{cm}^{-1}$ . (В ссылках на источник [1] и его рисунки сохранены обозначения величин и их размерностей.)

**Формализация структуры ошибки измерений.** В широком классе практических исследований [5–8] модель ошибки (возмущения) содержит аддитивную компоненту (независящую от измеряемой величины) и представляется в виде

$$S = S_{\text{тр}} + a, \quad |a| \leq E, \quad (2)$$

где  $S$  – замеренное значение;  $S_{\text{тр}}$  – неизвестное истинное значение измеряемой величины;  $a$  – суммарная аддитивная ошибка измерения;  $E$  – ограничение (по модулю) на максимальное значение суммарной ошибки.

**Преобразование результатов эксперимента** зависимости “В” в [1, Fig. 2, page 843]. Выборка имеет длину  $N = 8$  замеров. Эта кривая характеризуется значениями аргумента  $x = (T/K)^{-1}$

$$\{x_i, i = 1, 8\} = \{0.002481, 0.002544, 0.002583, 0.002658, \\ 0.002785, 0.002915, 0.003002, 0.003124\} \quad (3)$$

и проводимости в десятичном логарифмическом масштаб  $\lg(\text{cm}^{-1}) \times 10^{-1}$

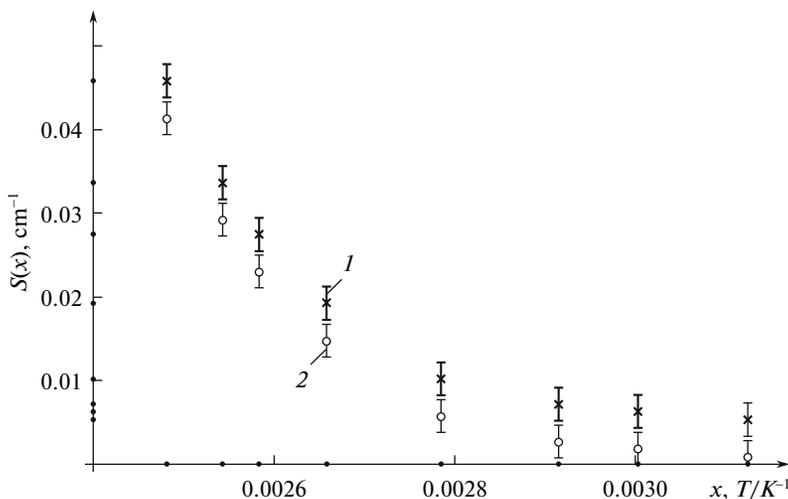
$$\{F_i, i = 1, 8\} = \{-1.339, -1.473, -1.561, -1.715, -1.994, \\ -2.149, -2.205, -2.275\}. \quad (4)$$

Выполнив потенцирование этих данных, получаем выборку исходных значений проводимости в естественном масштабе,  $\text{cm}^{-1}$ :

$$\{S_i, i = 1, 8\} = \{0.0458149, 0.03365115, 0.02624219, 0.01927525, \\ 0.010139912, 0.007095779, 0.006237349, 0.005308843\}. \quad (5)$$

**Прямой учет ограничения** (2) на ошибку при построении (в естественном масштабе) интервала неопределенности замера (ИНЗ)  $H_i$  для каждого замера из выборки (5) выполняется следующим образом:

$$H_i = [S_i - E, S_i + E], \quad i = 1, N, \quad (6)$$



**Рис. 1.** Исходные данные; выборка замеров в естественном масштабе – крестики, ИНЗ – жирные вертикальные отрезки  $I$ ; замеры с компенсацией фоновой компоненты – белые кружки, ИНЗ с компенсацией фона – тонкие линии  $2$ .

где  $S_i$  – замер;  $E$  – ограничение на ошибку. Смысл ИНЗ состоит в том, что оно содержит возможные значения (неизвестной) измеряемой величины, совместные с этим замером.

Выбор модели ошибки и ограничения на ее величину должен быть, разумеется, согласован с точностью измерительной аппаратуры, используемой исследователем.

Рис. 1 в естественном масштабе показывает выборку (5) замеров (крестики) и их ИНЗ (6)  $H_i$  (вертикальные жирные отрезки  $I$ ); черные точки на осях абсциссы  $x$  и ординаты  $S(x)$  отмечают значения аргумента (3) и проводимости (5). Рис. 1 подтверждает предположение о экспоненциальном характере основной зависимости и наличии существенного фона  $BG$ . Другие элементы рис. 1 поясняются ниже.

**Проверка корректности** выполнения авторами [1] линейной аппроксимации этих данных после приведения в логарифмический масштаб. Перевод границ ИНЗ  $H_i$  (6) в логарифмический масштаб формирует ИНЗ в виде  $[\lg(H_i)]$ . Нанесение этих ИНЗ на соответствующий исходный график [1, Fig. 2B] дает картину, представленную на рис. 2. Отметим важный факт: интервалы  $[\lg(H_i)]$ , в отличие от интервалов  $H_i$ , *несимметричны* относительно логарифмированных величин замеров (крестики).

Видно, что аппроксимирующая линия  $I$ , построенная авторами в [1], несовместна с выборкой замеров (даже при заведомо завышенном эмпирическом ограничении на ошибку  $E = 0.002 \text{ cm}^{-1}$ ), так как эта линия не проходит через ИНЗ замеров с номерами  $I$ ,  $2$  и  $5$ .

Это позволяет заключить, что упрощенная обработка, применяемая в [1], дает неточные результаты. Так, наклон этой прямой, т.е. оценка показателя экспоненты (находится формально по МНК), равен  $\alpha_{\text{appr}} = -1501.6 \text{ T/K}$ , но практически невозможно оценить точность этого результата: во-первых, в указанном смысле выборка оказывается несовместной; во-вторых, остающийся объем замеров – 5 – слишком мал для применения метода наименьших квадратов; в-третьих, закон распределения ошибок

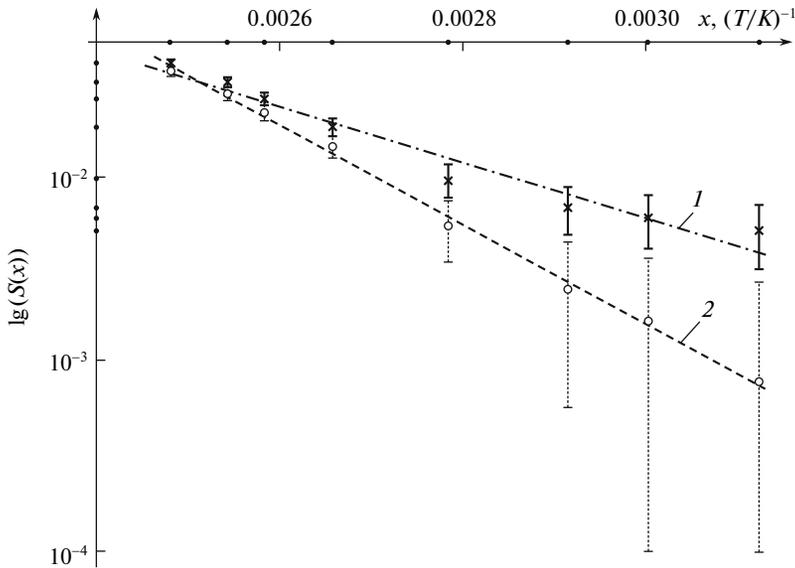
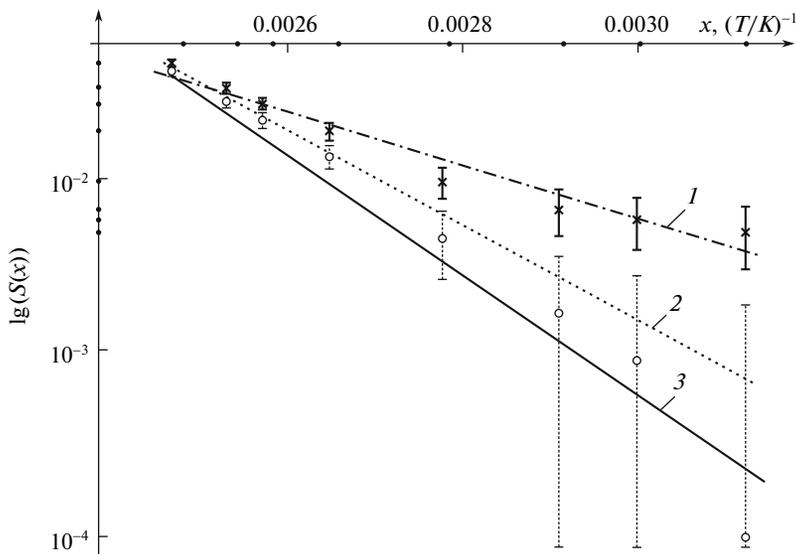


Рис. 2. Данные в логарифмическом масштабе; исходная выборка замеров – крестики, ИНЗ – вертикальные жирные отрезки, линейная аппроксимация по [1] – штрих-пунктир 1; замеры с компенсацией фоновой компоненты – кружки; ИНЗ с компенсацией фона – вертикальные пунктирные отрезки, линейная аппроксимация компенсированных замеров – жирная штриховая линия 2.

не известен и бессмысленно характеризовать точность полученной оценки  $\alpha_{\text{appr}}$ , например, обычным стандартным отклонением.

Отметим важное свойство функции (1). Выполним компенсацию фоновой компоненты величиной  $BG = 0.0045$ . На рис. 1 компенсированные замеры отмечены белыми кружочками, а их компенсированные интервалы неопределенности – тонкими вертикальными линиями. На рис. 2 показан перевод этих замеров (белые кружки) и их интервалов неопределенности (вертикальные пунктирные линии) в логарифмический масштаб, аппроксимация компенсированной выборки отмечена жирной штриховой линией с коэффициентом наклона  $\alpha_{\text{comp}} = -2656.7 \text{ T/K}$ . Компенсированная выборка является совместной, так как аппроксимирующая прямая проходит через *все* интервалы неопределенности (рис. 2). Характер рассеяния компенсированных замеров относительно данной прямой подтверждает обоснованность выбора описывающей функции в виде (1) с существенной фоновой компонентой  $BG$ .

Пусть теперь при фиксированной величине ограничения на ошибку измерения  $E = 0.002$  увеличиваем значение неизвестного фона от  $BG = 0.0045$  до  $BG = 0.0052$ . Такое увеличение приводит к очевидной перекомпенсации выборки (рис. 3). Здесь, последовательность замеров (кружки) с перекомпенсацией становится выпуклой вверх, что принципиально противоречит физической сути исследуемого процесса. Кроме того, их линейная аппроксимация 3 (рис. 3, сплошная наклонная линия, значение показателя  $\alpha_{\text{appr}} = -2865.3$ ) также оказывается несовместной с заданной выборкой: эта линия *не проходит* через некоторые перекомпенсированные ИНЗ (рис. 3, вертикальные пунктирные линии). Для сравнения на этом рисунке жирной штриховой наклонной линией 2 отмечена линейная аппроксимация для компенсирующей величины  $BG = 0.0045$  (как и на рис. 2).



**Рис. 3.** Исходная выборка: замеры – крестики (эти и все остальные приводимые величины отображаются в логарифмическом масштабе), ИНЗ – жирные вертикальные отрезки, аппроксимирующая прямая – штрихпунктирная линия 1; аппроксимирующая прямая при компенсации  $BG = 0.0045 \text{ см}^{-1}$  – жирная штриховая линия 2; при перекомпенсации  $BG = 0.0052 \text{ см}^{-1}$ : замеры – кружки, ИНЗ – вертикальные пунктирные отрезки; аппроксимирующая прямая – наклонная сплошная линия 3.

Из сравнения перекомпенсированной выборки замеров (рис. 3, кружки) с исходной [1] (крестики) и с компенсированной при  $BG = 0.0045$  (рис. 2, кружки) отмечается изменение типа выпуклости последовательности замеров. Отсюда следует важный вывод о существовании некоторой области допустимых значений  $BG$  фона, при которых преобразованная выборка оказывается совместной.

## 2. ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ. ПРОЦЕДУРЫ ИНТЕРВАЛЬНОГО ОЦЕНИВАНИЯ

Предлагаемый подход к обработке экспериментальных данных в условиях неопределенности заключается в *прямом построении всего множества значений* параметров  $V$ ,  $\alpha$  и  $BG$ , совместных с набором экспериментальных данных. Задача оценивания формулируется следующим образом.

**Формулировка задачи.** Для заданной описывающей функции (1), выбранной модели зашумления (2) с ограничением  $E$  и заданной выборки замеров (3) и (5) требуется построить множество  $I(\ln V, \alpha, BG)$  допустимых значений параметров, т.е. совместных с заданной выборкой и заданной величиной  $E$  на измерительную ошибку.

Указанное множество параметров в зарубежной литературе называется “множеством совместных значений” (the membership set) [2–4], а в российской литературе – “информационным множеством” (ИМН) [5–8].

Рассмотрим теоретическую суть процедур интервального оценивания и используемый математический аппарат. В описанной задаче исследования ионной проводимости расплавленного электролита применяется следующий алгоритм построения указанного информационного множества.

1. Выбирается модель зашумления (2); приближенно оценивается (см. п. 3) уровень ограничения  $E$  на ошибку (в естественном масштабе); задается ориентировочный ин-

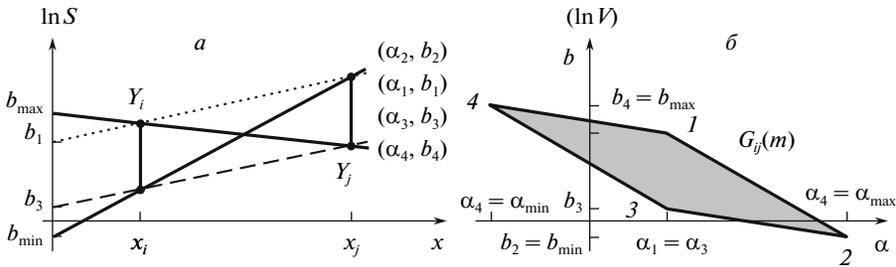


Рис. 4. Построение множества  $G_{ij}(m)$  допустимых значений параметров  $\ln V$  и  $\alpha$  для пары множеств неопределенности  $Y_i$  и  $Y_j$ .

тервал значений  $[BG_{\min}, BG_{\max}]$  фоновой компоненты, и на этом интервале вводится сетка  $\{BG_m, m = 1, M\}$  с достаточно малым шагом.

2. Для каждого узла  $BG_m$  строится набор (6) исходных ИНЗ  $\{H_i, i = 1, N\}$  и набор компенсированных ИНЗ  $H_{im}$  с соответствующими границами

$$H_{im} = H_i - BG_m, \quad i = 1, N. \quad (6a)$$

3. Описывающая функция (1) переводится к логарифмическому виду (здесь и далее для простоты расчетов используется натуральное логарифмирование)

$$y = \ln V + \alpha x. \quad (7a)$$

По (7a) при каждом значении узла  $BG_m$  компенсированные ИНЗ (6a) переводятся в логарифмический масштаб  $Y_i$

$$Y_i = [\ln(H_{im})] = [\ln(H_i - BG_m)], \quad i = 1, N, \quad (7б)$$

где  $Y_i$  – преобразованное ИНЗ (здесь и далее по тексту для упрощения обозначений второй индекс “ $m$ ” опускается). В (7) операция логарифмирования понимается в интервальном смысле, т.е. границы ИНЗ  $Y_i$  находятся логарифмированием нижней и верхней границ компенсированного интервала  $H_{im} = H_i - BG_m$ .

Назовем *допустимой* двойку параметров  $\ln V$  и  $\alpha$  (или, аналогично, тройку параметров  $\ln V$ ,  $\alpha$ ,  $BG$ ), значения которых дают прямую (7a), проходящую через *все* ИНЗ (7б), как прямая 2 на рис. 2.

4. При зафиксированном значении параметра  $BG_m$  возьмем пару преобразованных (7б) ИНЗ:  $Y_i$  и  $Y_j$ ,  $i < j$  (рис. 4a) – и построим множество  $G_{ij}(m)$  допустимых значений параметров  $\ln V$  и  $\alpha$  для этой пары ИНЗ.

Из рис. 4a видно, как два интервала неопределенности  $Y_i$  и  $Y_j$  для значений аргумента  $x_i$  и  $x_j$  ограничивают пучок допустимых прямых, проходящих одновременно через оба эти интервала. При этом находятся соответствующие пары значений параметров  $\alpha$ ,  $\ln V$  как для прямых 2 и 4 с экстремальными значениями параметров  $\alpha_2$ ,  $b_2$  и  $\alpha_4$ ,  $b_4$ , так и для прямых 1 и 3 с промежуточными значениями параметров  $\alpha_1$ ,  $b_1$  и  $\alpha_3$ ,  $b_3$ . На рис. 4a для упрощения обозначений точек вместо символа  $\ln V$  использован символ  $b$ .

На плоскости параметров (рис. 4б) эти точки ограничивают *парциальное информационное множество*  $G_{ij}(m)$  параметров (серая заливка), совместных с интервалами неопределенности  $Y_i$  и  $Y_j$ .

Пересечение двух парциальных информационных множеств  $G_{ij}$  и  $G_{kl}$  позволяет выделить множество параметров, совместных уже с четверкой множеств неопределенности  $Y_i$ ,  $Y_j$ ,  $Y_k$  и  $Y_l$ , и, соответственно, пучок допустимых прямых (7a), проходящих одно-

временно через эти множества неопределенности. Пересечение всех парциальных множеств  $G_{ij}(m)$ ,  $i = 1, N - 1$  и  $j = i + 1, N$ , набора преобразованных ИНЗ (7б) дает искомое информационное множество параметров  $I(\ln V, \alpha, BG_m)$

$$I(\ln V, \alpha, BG_m) = \bigcap_{i=1, N-1, j=i+1, N} G_{ij}(m), \quad (7в)$$

и соответственно определяет пучок — трубку — допустимых траекторий, проходящих через *все* множества неопределенности выборки замеров (5). Множество (7в) имеет вид неправильного *выпуклого* многоугольника.

Выпуклость парциальных множеств  $G_{ij}(m)$  (рис. 4б) и линейность их границ позволяет эффективно работать с выпуклыми многоугольниками, имеющими линейные границы, использовать быстрые процедуры для расчетов *только вершинных точек* и создавать быстрые вычислительные программы.

Описанные алгоритмы развивают и конкретизируют общие идеи [2–4] интервальных вычислений применительно к рассматриваемому типу задачи. На их основе в Институте математики и механики УрО РАН (kumkov@imm.uran.ru) разработана серия вычислительных программ [5–8] для персональной ЭВМ.

Если множество  $I(\ln V, \alpha, BG_m)$  по (7в) оказывается *пустым*, то это является указанием на недопустимость значения параметра  $BG_m$  при условии предварительного отсева явных выбросов и разумно больших значениях ограничения  $E$ , заданного на суммарную измерительную ошибку. Аналогично, значения параметра  $BG$ , или параметра  $\ln V$ , или параметра  $\alpha$  считаются *недопустимыми*, если множество  $I(\ln V, \alpha, BG_m)$  пусто (не существует).

Отметим два важных факта. Во-первых, при линейной структуре описывающей функции (7а) каждое множество  $I(\ln V, \alpha, BG_m)$  строится *точно* в виде выпуклого многоугольника на плоскости  $\ln V, \alpha$ , с *точным* описанием его вершин и сторон. Искомое информационное множество  $I(\ln V, \alpha, BG)$  в трехмерном пространстве  $\ln V, \alpha, BG$  параметров строится как объединение сечений по допустимым узлам сетки  $\{BG_m\}$  из интервала  $[BG_{\min}, BG_{\max}]$  для допустимых значений этого параметра

$$I(\ln V, \alpha, BG) = \bigcup I(\ln V, \alpha, BG_m), \quad m = 1, M. \quad (8)$$

Во-вторых, представление информационного множества в виде набора плоских сечений — выпуклых многоугольников с линейными границами — позволяет точно строить в явном виде информационные множества, в целом не являющиеся выпуклыми, и использовать быстрые численные процедуры.

В отличие от стандартных статистических методов обработки зашумленной информации, применение методов интервального анализа дает возможность определять *фактический уровень измерительных ошибок, фактически присутствующих* в данной конкретной обрабатываемой выборке. Этот уровень находится по следующей процедуре. Сначала задается некоторый заведомо большой уровень ограничения  $E$  на ошибку, при котором выборка является заведомо совместной, а информационное множество (8) не пусто. Варьируя этот уровень в сторону уменьшения, находим такой его минимальный уровень  $E^*$ , при котором информационное множество (8) допустимых значений параметров вырождается в точку  $(\ln V^*, \alpha^*, BG^*)$ . Это соответствует предельному случаю, когда кривая допустимой зависимости (1) проходит через уменьшившиеся в размерах интервалы неопределенности (6) всех замеров.

На практике [5–8] часто необходимо знать не только множество (8) допустимых значений параметров, но также область допустимых значений зависимости (1) на плоскости  $x, S(x)$  в естественном масштабе. Такое множество называется *трубкой* допустимых значений зависимости. Трубка на плоскости значений зависимости на практике необходима, например, для построения номограмм, калибровочных кри-

вых, оценок возможного уточненного разброса измерений и т.п. Если информационное множество (8) построено, то становится возможным построить исковую трубку, сечение которой для каждого значения  $x$  из интервала (5) является интервалом. Границы этого сечения – интервала  $Tb(x_i) = [S_{\min}(x_i), S_{\max}(x_i)]$  – определяются следующим образом:

$$S_{\min}(x_i) = \min\{S(x_i, V, \alpha, BG)\}, \quad (9)$$

$$S_{\max}(x_i) = \max\{S(x_i, V, \alpha, BG)\}, \quad (10)$$

где операции  $\min\{\cdot\}$  и  $\max\{\cdot\}$  поиска нижней и верхней границы сечения трубки выполняются варьированием параметров  $(V, \alpha, BG)$  из построенного информационного множества  $I(\ln V, \alpha, BG)$  (8).

Таким образом, в отличие от стандартных методов, предложенный подход к обработке информации в условиях неопределенности позволяет:

- на этапе построения сечений информационного множества проверить *совместность* исходной выборки замеров;
- строить точные сечения информационного множества и в процессе их вычислений *уточнить* интервал  $[BG_{\min}, BG_{\max}]$  допустимых значений фоновой компоненты;
- получать точные безусловные оценки допустимых интервалов параметров  $\ln V, \alpha$  и  $BG$  (проекция полного информационного множества  $I(\ln V, \alpha, BG)$  на оси каждого параметра);
- оценить минимальный уровень  $E^*$  ошибки измерений, фактически присутствующий в обрабатываемой выборке замеров;
- строить трубку допустимых значений зависимости в естественном масштабе.

### 3. ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ПРИМЕРА

Важным как для практики, так и для применения рассматриваемого интервального подхода является знание (хотя бы ориентировочное) величины (2) ограничения  $E$  на суммарную ошибку в представленной выборке (5) измерений. Оценивание выполнялось в следующем порядке:

- описывающая функция (1) и выборка (5) компенсировалась величиной  $BG = 0.0045 \text{ см}^{-1}$ ;
- формальным применением метода наименьших квадратов находили оценку среднеквадратического рассеяния  $\sigma$  (с.к.о.) централизованных замеров относительно аппроксимирующей кривой; оценка составила  $\sigma \approx 0.00028 \text{ см}^{-1}$ ;
- из практических соображений величина ограничения на максимальное значение должна быть на уровне утроенного значения с.к.о.  $3\sigma \approx 0.00084 \text{ см}^{-1}$ ; для устойчивой работы рассматриваемых процедур интервального оценивания, ограничение на суммарную ошибку принималось с небольшим запасом на уровне  $E = 0.001 \text{ см}^{-1}$ .

Для исследуемой выборки (3), (5) при выбранном выше ограничении на суммарную ошибку  $E = 0.001 \text{ см}^{-1}$  получены следующие безусловные интервалы по каждому из параметров:

$$[\ln V_{\min}, \ln V_{\max}] = [-1.3877, -1.3594], \quad (11)$$

$$[\alpha_{\min}, \alpha_{\max}] = [-2911.3, -2337.4], T/K, \quad (12)$$

$$[BG_{\min}, BG_{\max}] = [0.002996, 0.005757], \text{ см}^{-1}. \quad (13)$$

Параллелепипед (11) – (13) оценивает сверху трехмерное информационное множество (8), а интервалы (11) – (13) играют роль допусков – практических “доверительных интервалов”. Сетка в интервале (13) параметра  $BG$  содержала  $M = 101$  узла, шаг по

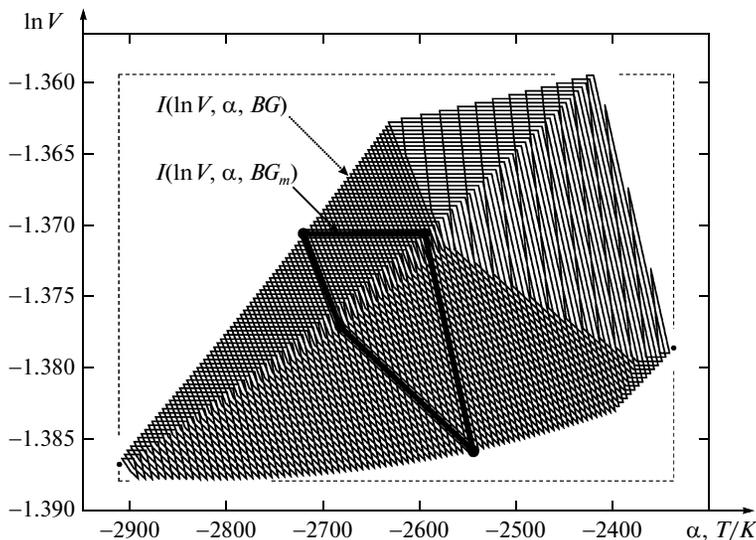


Рис. 5. Набор проекций сечений  $I(\ln V, \alpha, BG_m)$  информационного множества на плоскость  $\ln V, \alpha$ .

данному параметру составлял  $\delta_{BG} = 0.00002761 \text{ cm}^{-1}$ . Граничные точки в (11) – (13) определялись с достаточной точностью дроблением этого шага.

Структура построенного информационного множества  $I(\ln V, \alpha, BG)$  представлена на рис. 5–7. На рис. 5 показан набор проекций плоских сечений  $I(\ln V, \alpha, BG_m)$  информационного множества  $I(\ln V, \alpha, BG)$  на плоскость  $\ln V, \alpha$  (фронтальный вид с оси параметра  $BG$ ). Прямоугольник, отмеченный штриховой линией, содержит безусловные интервалы по параметрам  $\ln V$  и  $\alpha$ ; жирными граничными линиями отмечено одно из сечений  $I(\ln V, \alpha, BG_m)$  для допустимого значения параметра  $BG_m$ . Здесь и на следующих рисунках маленькие черные кружки отмечают предельные сечения полного информационного множества, вырождающиеся по сути в точки.

На рис. 6 приведен набор проекций сечений  $I(\ln V, \alpha, BG_m)$  на плоскости  $\ln V, BG$  (“вид сбоку” с оси параметра  $\alpha$ ; вертикальные сплошные отрезки являются проекциями плоских сечений с рис. 5). Прямоугольник, отмеченный штриховой линией, показывает безусловные интервалы по параметрам  $\ln V$  и  $BG$ .

На рис. 7 приведен набор проекций сечений  $I(\ln V, \alpha, BG_m)$  на плоскость  $BG, \alpha$  (“вид сверху” с оси параметра  $\ln V$ ; вертикальные сплошные отрезки являются проекциями плоских сечений с рис. 5). Прямоугольник, отмеченный штриховой линией, показывает безусловные интервалы по параметрам  $BG$  и  $\alpha$ . Из рис. 5–7 видно, что в целом полное трехмерное информационное множество  $I(\ln V, \alpha, BG)$  невыпукло, но может быть представлено набором своих плоских выпуклых сечений  $I(\ln V, \alpha, BG_m)$ , параллельных плоскости  $\ln V, \alpha$ .

Из общего вида трехмерного множества по рис. 5–7 следует важный практический вывод, что независимые оценки возможных безусловных интервалов по параметрам (оценки в виде параллелепипеда, “box-оценки”, которые обычно используют на практике) могут быть грубыми по сравнению с точными оценками, даваемыми информационным множеством и его сечениями.

В рассматриваемом примере из [1] предельная оценка уровня измерительной ошибки составила  $E^* = 0.000623 \text{ cm}^{-1}$  (в естественном масштабе), а предельные значения параметров зависимости равны  $\ln V^* = -1.3701$ ,  $\alpha^* = -2584.2 \text{ T/K}$ ,  $BG^* = 0.003769 \text{ cm}^{-1}$ . Ма-

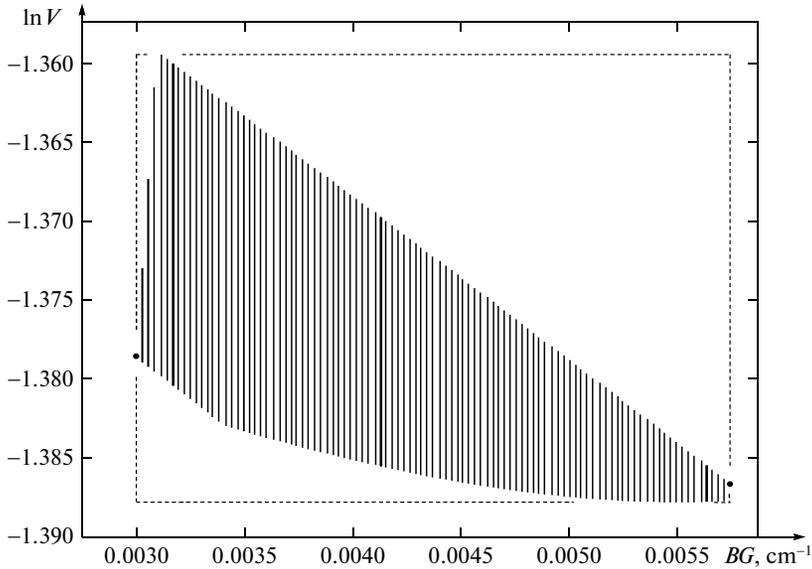


Рис. 6. Набор проекций сечений  $I(\ln V, \alpha, BG_m)$  информационного множества на плоскость  $\ln V, BG$ .

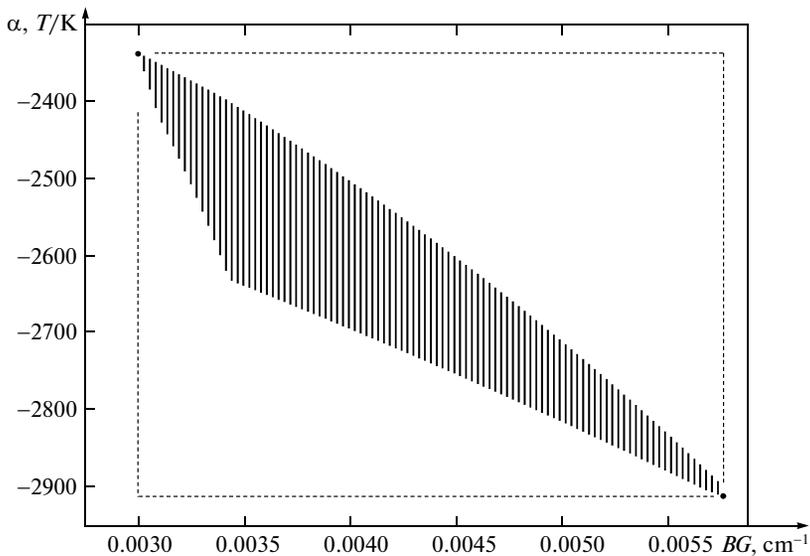


Рис. 7. Набор проекций сечений  $I(\ln V, \alpha, BG_m)$  информационного множества на плоскость  $BG, \alpha$ .

лая величина оценки  $E^*$  подтверждает хорошее качество полученных экспериментальных результатов (3) – (5) рассматриваемого примера из [1], в частности отсутствие хаотических выбросов (см. также рис. 1 и 2).

#### 4. ВЫВОДЫ

Применение методов интервального анализа дает альтернативный гибкий инструмент для получения более точного и полного анализа экспериментальных данных в

условиях неполноты входной информации, зашумления, помех, выбросов замеров, что типично при проведении исследований высокотемпературных расплавленных электролитов.

В отличие от стандартных методов обработки зашумленной экспериментальной информации, применение методов интервального анализа в рассматриваемой задаче позволяет: проверить исходную выборку на совместность; построить точное полное трехмерное информационное множество допустимых значений параметров, т.е. только их сочетаний, совместных с заданной выборкой; оценить минимальный уровень фактической ошибки, присутствующей в обрабатываемой выборке; в естественном масштабе построить трубку допустимых значений исследуемой зависимости.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН Проект 09-П-1-1015/П(29)6-2 и гранта РФФИ № 09-01-00436.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sutto T. E., De Long H. C., Trulove P. C. Physical Properties of Substituted Imidazolium Based Ionic Liquids Gel Electrolytes. – *Zeitschrift für Naturforschung A.*, 2000, 57, № 11, p. 839–846.

2. Жолен Л., Кифер М., Дидри О., Вальтер Э. Прикладной интервальный анализ: Перев. с англ. С.И. Кумкова, п/ред. Б.Т. Поляка. – Москва – Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2007. – 467 с.

3. Фидлер М., Недома Й., Рамик Я., Рон И., Циммерманн К. Задачи линейной оптимизации с неточными данными: Перев. с англ. С.И. Кумкова, п/ред. С.П. Шарого. – Москва – Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2007. – 286 с.

4. Milanese M., Norton J. P., E. Walter (Eds.) Bounding Approaches to System Identification. – London: Plenum Press, 1996. – 375 p.

5. Kumkov S. I. Method of Informational Sets in Problems of Filtration, Identification and Control. Tampere: Tampere International Center for Signal Processing, Finland, March 2001, 33 p. <http://sigwww.cs.tut.fi/TICSP/PRESENTATIONS/2001.htm>

6. Kumkov S. I. Informational Sets in Applied Problems of Evaluation. Non-smooth and Discontinuous Problems of Control and Optimization. A Proceeding volume from the IFAC Workshop. Chelyabinsk, Russia, June 17–20, 1998 / Ed. by V.D. Batukhtin et. al. – London: Pergamon Press, 1999, p. 149–154.

7. Kumkov S. I. Application of Minimax Evaluation Procedures for Expansion of the Metrological Standard on Noised Measurements Processing. – Proceedings of International Conference “SIMULATION’98”. September 30 – October 2, 1998, University of York, UK. IEE Publication Number 457, 1998, p. 162–167.

8. Kumkov S. I., Zaikov Yu. P., Arhipov P. A. et. al. Electrochemical behavior of PbO and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in molten salts. – Research Conference “Molten Salts’98”. Pourquerolles, France, June 27 – July 3, 1998. Program and Abstracts Collection, A03.

Институт математики и механики  
УрО РАН  
Екатеринбург

Поступила в редакцию  
10 сентября 2009 г.