

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. МОРACHEВСКИЙ, 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+519.4

© 2010 г. А. М. Потапов, С. И. Кумков, Ю. Сато

## ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ВЯЗКОСТИ, СОДЕРЖАЩИХ СЛУЧАЙНЫЕ ВЫБРОСЫ ОДНОГО ЗНАКА

На примере расплавленных хлоридов щелочных и редкоземельных металлов рассмотрено совместное применение методов регрессионного и интервального анализа для обработки экспериментальных данных по вязкости, содержащих, помимо обычных погрешностей малого уровня, произвольные по величине случайные погрешности положительного знака, которые делают невозможным применение стандартных статистических методов обработки данных. Разработана методика, позволяющая удалить односторонние выбросы и по очищенной выборке оценить область допустимых совместных значений  $v_0$  и  $E_A$  в уравнении температурной зависимости вязкости  $v = v_0 \exp\{E_A/(RT)\}$ . Эффективность методики продемонстрирована на реальных экспериментальных данных.

*Ключевые слова:* расплавы, хлориды редкоземельных металлов, вязкость, экспериментальные данные, погрешности измерений, обработка, оценка параметров.

### 1. ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Широко используемые методы обработки экспериментальных результатов (нахождение математического ожидания, вычисление дисперсии, расчеты методом наименьших квадратов – МНК и т.д.) основываются на допущении о том, что результаты наблюдений принадлежат нормальному распределению, распределению Стьюдента или распределены хотя бы равномерно [1–5].

Однако случаи преимущественно односторонних погрешностей измерения экспериментальных данных достаточно часты. Например, измерения электропроводности и вязкости капиллярными методами практически всегда дают смещенные результаты. Вязкость часто смещена в большую сторону, а электропроводность – в меньшую. Действительно, присутствие в расплаве любой твердой частички, рыхлой взвеси или образовавшегося пузырька завышает результаты измерения вязкости и занижает результаты измерения электропроводности. Есть и другие причины, вносящие в результат погрешности только одного знака. Уровень таких односторонних выбросов может существенно превышать величины остальных погрешностей, что делает невозможным применение стандартных статистических методов обработки результатов измерений.

На рис. 1–6 приведен ряд примеров необработанных результатов измерения вязкости расплавов, выполненных капиллярным методом.

Рис. 1 и 2 – это примеры наиболее благоприятных случаев, когда грубые односторонние выбросы явно отсутствуют.

На рис. 3 показан случай, в котором односторонние выбросы наблюдаются только при одной температуре. По своей природе (наличие пузырьков или твердых частичек) эти выбросы не могут быть отрицательными. Поэтому три точки, выделенные овалом (рис. 3), имеют иное происхождение. Это грубые промахи экспериментатора.

Рис. 4 – пример ситуации, когда большие выбросы возникают только в области высоких температур.

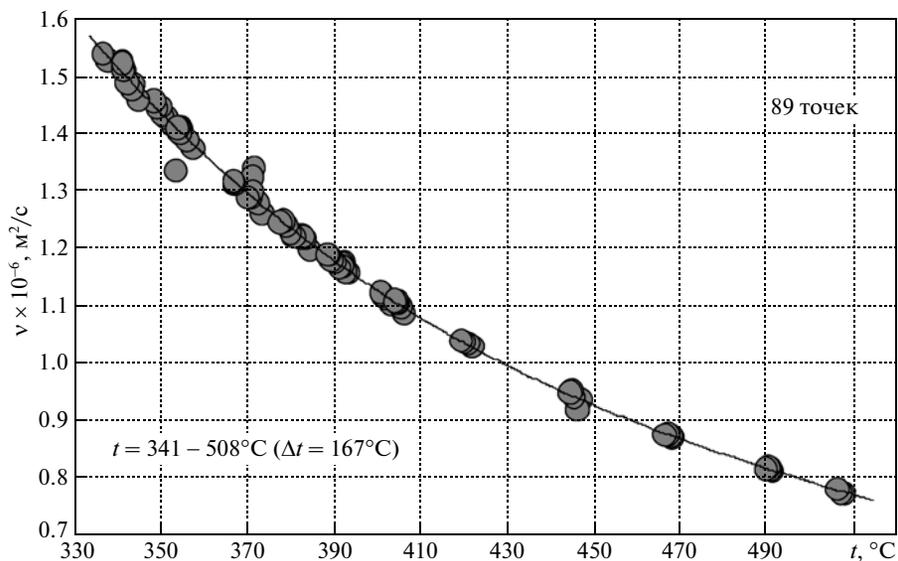


Рис. 1. Кинематическая вязкость  $\nu(T)$  расплавленного  $\text{KNO}_3$ ; показаны все экспериментальные точки.

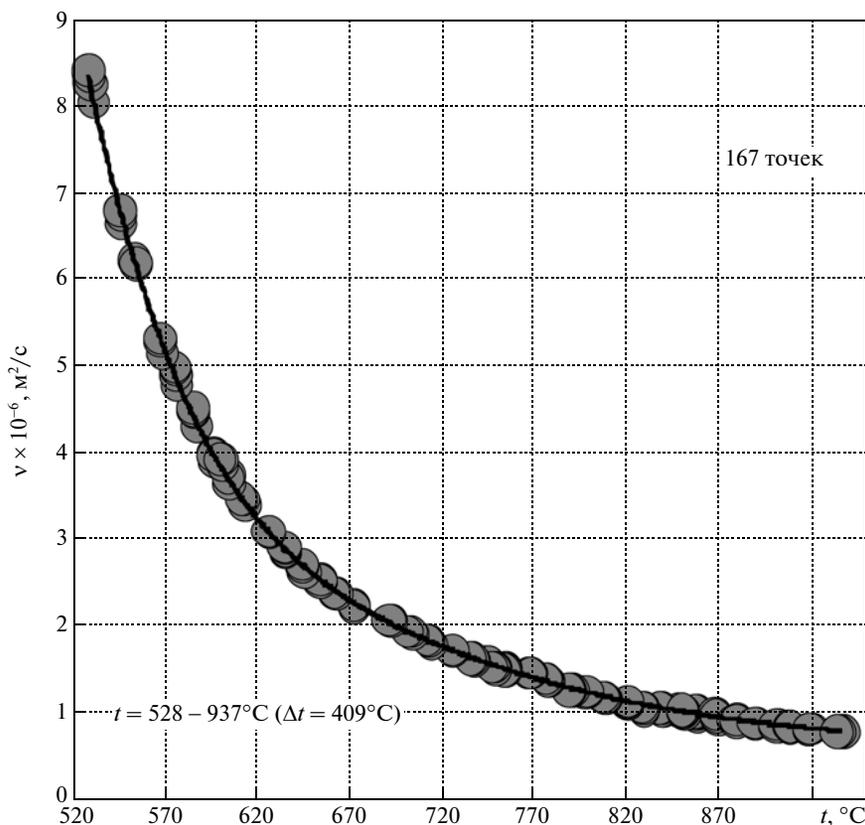


Рис. 2. Кинематическая вязкость  $\nu(T)$  расплавленной смеси  $\text{RbCl} - 50.5 \text{ мол. \% LaCl}_3$ ; показаны все экспериментальные точки.

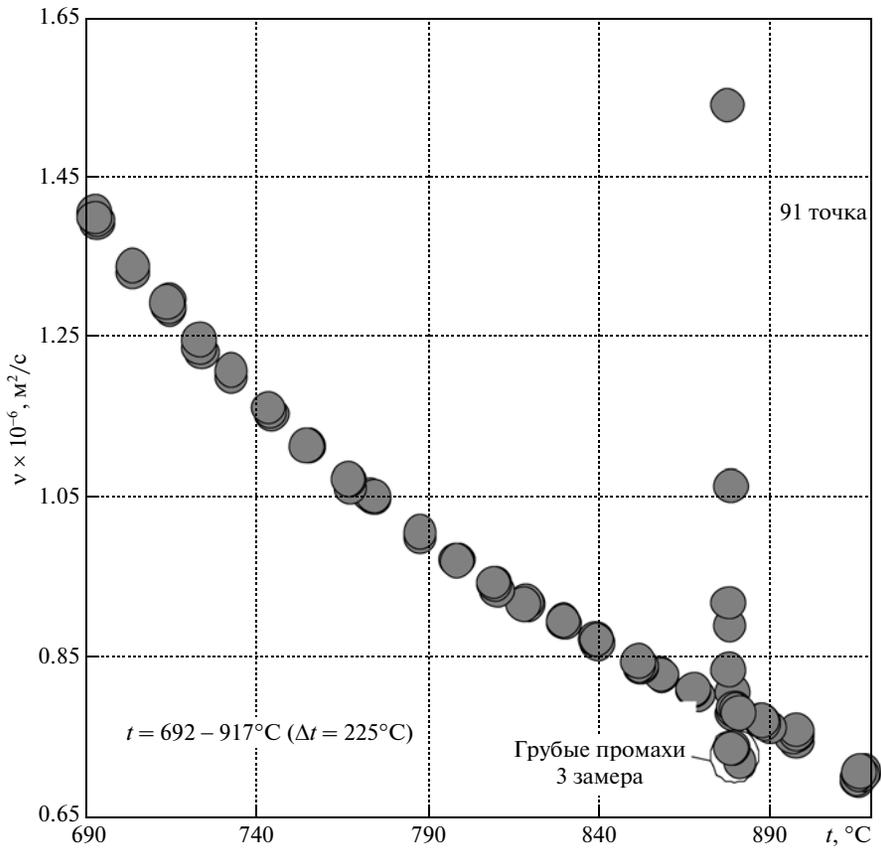


Рис. 3. Кинематическая вязкость  $\nu(T)$  расплавленной смеси  $\text{RbCl} - 29.9 \text{ мол. \% } \text{LaCl}_3$ ; показаны все экспериментальные точки.

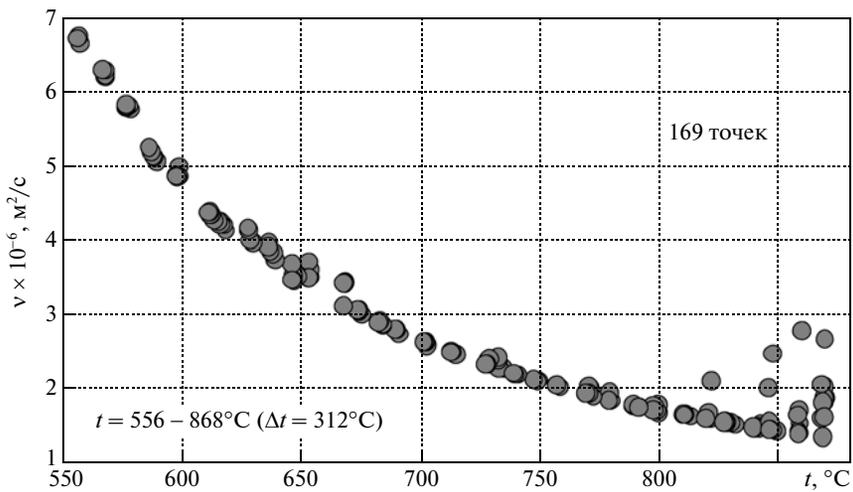


Рис. 4. Кинематическая вязкость  $\nu(T)$  расплавленного  $\text{GdCl}_3$ ; показаны все экспериментальные точки.

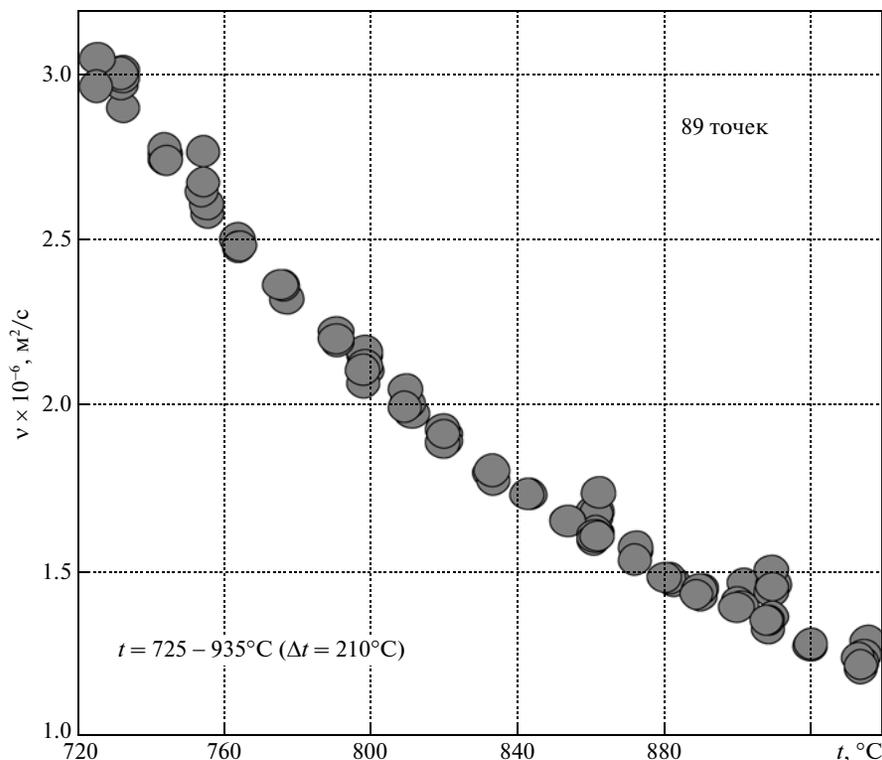


Рис. 5. Кинематическая вязкость  $\nu(T)$  расплавленного  $\text{HoCl}_3$ ; показаны все экспериментальные точки.

На рис. 5 показан пример, в котором хаотические искажения имеют малый уровень, но присутствуют практически во всем исследуемом температурном диапазоне.

Наконец, рис. 6 (расплавленный  $\text{TmCl}_3$ ) иллюстрирует тот редкий случай, когда односторонние выбросы большого уровня имеются на значительной части температурного интервала.

Выбросы, показанные на рис. 4–6, обусловлены образованием пузырьков газа в капилляре, через который протекает расплав. Методика измерений подробно описана в работах [6, 7]. Несмотря на то, что измерения проводились в вакууме, время от времени наблюдалось образование в капилляре газовых пузырьков. Природа возникновения этих пузырьков не вполне понятна, хотя сам факт их возникновения описан в литературе [8]. Предположительно – это пузырьки паров самих солей  $\text{LnCl}_3$ . В пользу этого предположения говорит тот факт, что частота их образования увеличивается с ростом температуры (рис. 4–6). Пузырьки образуются хаотично. В ряде замеров они практически не образуются, в некоторых замерах их формирование слабое, и результаты измерения искажаются мало, а в некоторых замерах один или несколько пузырьков закупоривали капилляр. В таких случаях измерение прекращалось.

С точки зрения получения достоверных данных по вязкости, разумеется, было бы желательно так модифицировать методику измерений или использовать другую методику, чтобы получать результаты, не содержащие таких выбросов. К сожалению, объекты изучения – расплавленные хлориды редкоземельных металлов ( $\text{LnCl}_3$ ) – почти не оставляют нам выбора.

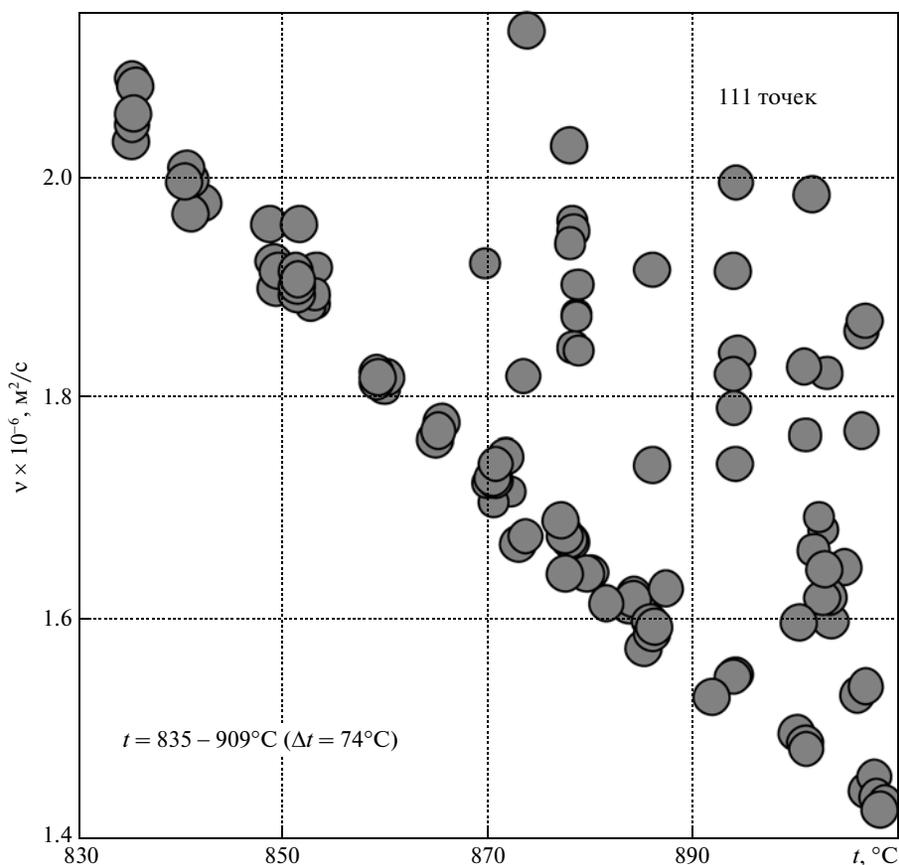


Рис. 6. Кинематическая вязкость  $\nu(T)$  расплавленного  $\text{TmCl}_3$ ; показаны все экспериментальные точки.

Безводные  $\text{LnCl}_3$  трудны в приготовлении, чрезвычайно гигроскопичны и дороги. Капиллярный метод с использованием полностью завариваемой ячейки обеспечивает надежную защиту расплава от контакта с атмосферой при любой длительности экспериментов и минимальный требуемый объем расплава для одного опыта; в нашем случае всего 2.5–4 мл в зависимости от ячейки, т.е. около 7.5–15 г хлорида  $\text{LnCl}_3$ . При этом соль после опыта остается не хуже по чистоте, чем до его начала и непосредственно пригодна для дальнейшего использования (повторные опыты, приготовление смесей). В сочетании с высокой точностью этот метод оптимален для целого ряда летучих, гигроскопичных и/или дорогих солей [6–12].

При использовании ротационных методов [13] труднее обеспечить достаточно инертную атмосферу, а требуемое для опыта количество соли многократно больше. Например, из-за технических трудностей авторы работ [14, 15] были вынуждены применять вискозиметры “открытого” типа. Ими успешно измерена вязкость галогенидов щелочных металлов, но для измерений вязкости расплавленного  $\text{LaCl}_3$  атмосфера в их приборе была, по-видимому, недостаточно инертной. Объем расплава, необходимый для измерений, составлял 100–150 мл, что для хлоридов лантанидов соответствует 400–500 г соли, расходуемых в одном эксперименте. Причем соль после опыта не могла быть использована повторно без полного цикла ее регенерации.

Для удобства дальнейших рассуждений назовем разброс точек, показанных на рис. 1 и рис. 2, *обычным*, а данные — *незашумленными*. Как видно из рис. 3–6, к обычному разбросу может добавляться значительно больший по величине и положительный по знаку разброс, который здесь назовем *дополнительным*. Данные, содержащие обычный и дополнительный разброс, назовем *зашумленными*. Случайная погрешность зашумленных данных складывается из двух составляющих — случайной погрешности малого уровня с примерно равномерным законом распределения и дополнительной также *случайной* погрешности положительного знака с хаотическим распределением. То, что дополнительная односторонняя погрешность является именно случайной, однозначно следует из определения случайной погрешности согласно стандарту РМГ 29–99 [16] (см. также “Справочное пособие по стандартизации” [3]). Тот факт, что распределение хаотично, следует из того, что результаты расчета функции распределения не сходятся, т.е. по мере увеличения выборки вид функции распределения меняется, не обнаруживая тенденции к стабилизации.

В настоящей работе предлагается методика обработки результатов измерений, содержащих случайную погрешность малого уровня с законом распределения, отличным от нормального, и случайную хаотическую погрешность положительного знака и произвольной величины.

В указанных условиях структура замеров кинематической вязкости имеет вид

$$\begin{aligned} v &= v_0 \exp\{E_A/(RT)\} + e + \chi, \\ v &> 0, |e| \leq e_{\max}, \chi \sim (\geq) 0, \{T_n, v_n, n = 1, N\}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $v$  — измеряемая кинематическая вязкость,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $v_0$  — коэффициент, подлежащий оценке;  $E_A$  — энергия активации вязкого течения, коэффициент, подлежащий оценке;  $T$  — температура (К) в каждом измерении известна точно;  $e, e_{\max}$  — обычная погрешность измерения и ограничение (по модулю) на ее максимальную величину;  $\chi$  — хаотическое искажение измерения, имеет положительный знак, а его величина может быть произвольной;  $\{T_n, v_n, n = 1, N\}$  — выборка зашумленных замеров;  $n$  — номер замера,  $N$  — объем выборки.

**Требуется:** выявить и удалить точки с хаотическими искажениями, а по оставшейся очищенной выборке оценить допустимую область совместных значений параметров  $v_0$  и  $E_A$ .

## 2. АНАЛИЗ РАБОТОСПОСОБНОСТИ СТАНДАРТНЫХ ПРОЦЕДУР

Дальнейшие рассуждения проведем на примере результатов измерения вязкости расплавленного  $\text{HоCl}_3$ , показанного на рис. 5. Данный пример интересен тем, что хаотические искажения присутствуют практически во всем температурном диапазоне, но имеют малый уровень, сравнимый с уровнем собственных погрешностей эксперимента. Это практически делает невозможным “ручной” отсев таких выбросов, и нужен строгий обоснованный подход к их анализу.

При этом широко распространенное правило “трех сигм  $\pm 3\sigma$ ” [17, 18] или аналогичные подходы (критерий Шовене, табличный метод [3–5]) оказываются неработоспособными для отсева выбросов. На рис. 7 показано, как после однократного применения это правило удаляет *только один* хаотически искаженный замер (*крестик*), после чего процедура останавливается, но явно искаженные замеры остаются в выборке.

## 3. ОБРАБОТКА НА ОСНОВЕ КОМБИНИРОВАННОГО ПОДХОДА

Для очистки выборки от односторонних хаотических искажений разработан следующий подход, опирающийся на методы регрессионного и интервального анализа.

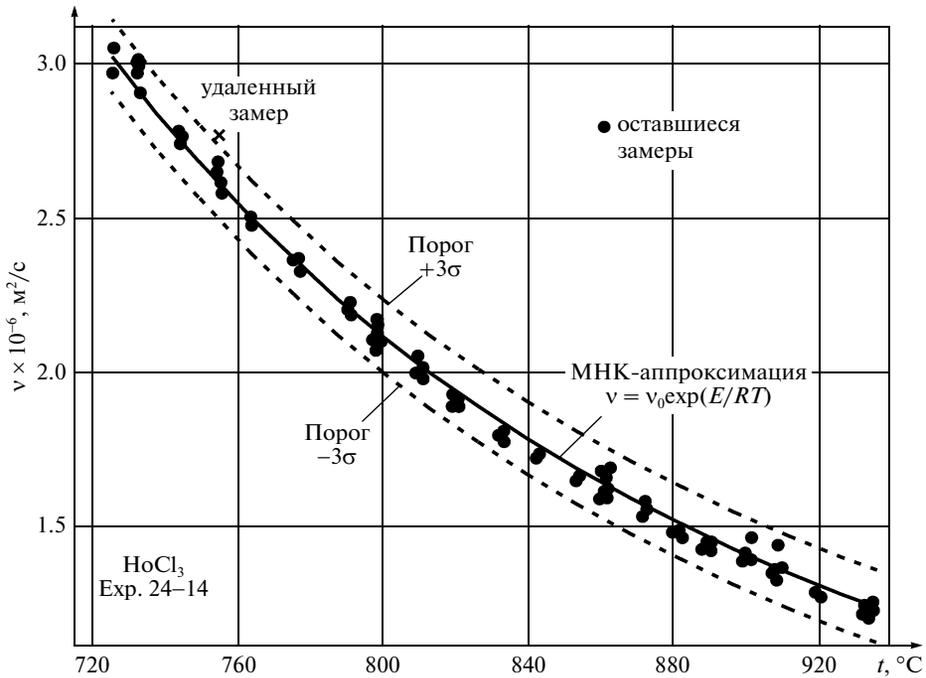


Рис. 7. Замеры кинематической вязкости  $\nu(T)$ ; несостоятельность стандартного подхода — метод “трех  $\pm 3\sigma$ ” не позволяет очистить выборку от хаотических выбросов положительного знака; удаляется только один выброс вверх (крестик), но ряд явно искаженных замеров остается в выборке.

Прежде всего необходимо оценить уровень “обычной” случайной погрешности. Один из способов — использование данных тех экспериментов, где выбросов нет (например, рис. 1 и 2) или в которых зашумлена относительно небольшая часть политермы и эту часть легко исключить из рассмотрения (например, рис. 3 и 4).

Случайную погрешность ( $\Delta\nu$ ) оцениваем по стандартной методике [1–4, 17]:

$$\Delta\nu = \frac{t\sigma}{\sqrt{n}}, \quad (2)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left( \nu_i - \left( \nu_0 \cdot e^{\frac{EA}{RT}} \right) \right)^2}{n-2}}, \quad (3)$$

здесь  $t$  — коэффициент Стьюдента;  $\sigma$  — среднее квадратическое отклонение;  $n$  — число экспериментальных точек.

Подробности расчета и примеры приведены в диссертации [19]. Максимальная абсолютная случайная погрешность составляет  $e_{\max} = 0.045 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ . При этом максимальная относительная случайная погрешность, которая достигается при максимальной температуре соответствующего опыта, равна  $\delta\nu_{\text{случ}} = \pm 1.5\%$ . Отметим, что такую погрешность имеют в небольшом числе опытов при максимальной температуре лишь несколько точек.

Далее выполняется анализ и отсев выбросов с хаотическим искажением положительного знака. Для этого стандартным методом наименьших квадратов с помощью

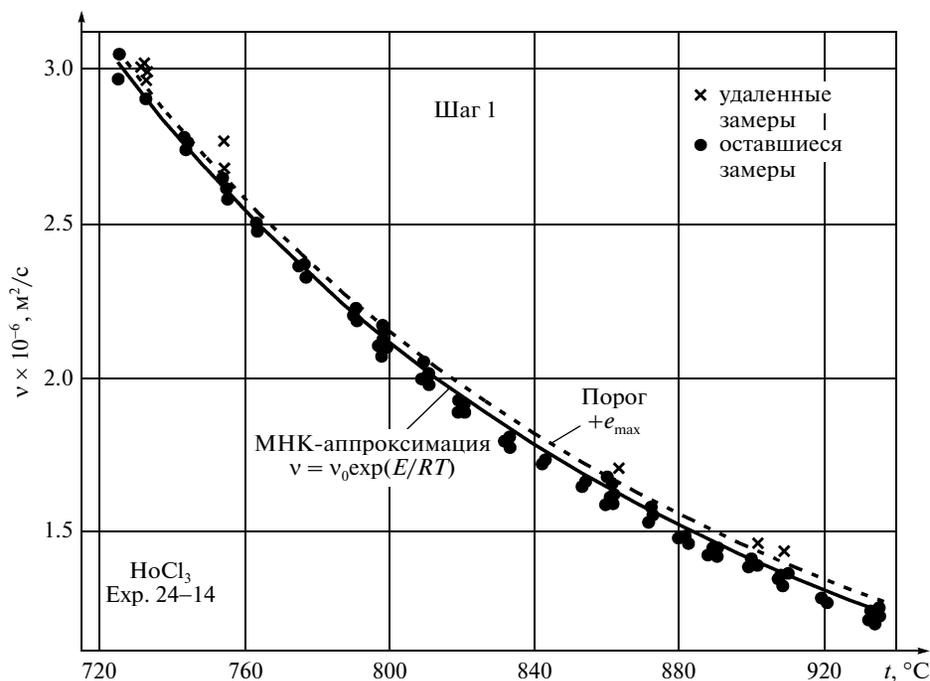


Рис. 8. Модификация правила удаления выбросов, Шаг 1; замеры – черные кружки; сплошная кривая – аппроксимация всей исходной выборки методом наименьших квадратов; штриховая – верхний допустимый порог  $+e_{\max}$  (по ограничению на погрешность замера); удаляются все искаженные замеры, лежащие выше верхнего порога.

зависимости (1) выполняется МНК-аппроксимация всей выборки. Выше аппроксимирующей МНК-кривой (рис. 8 и 9, *сплошная кривая*) вводится верхний порог (рис. 8 и 9, *штриховая кривая*), имеющий величину  $e_{\max}$ . Замеры, лежащие выше порога, полагаются выбросами и удаляются. Таким образом, для надежного выявления и удаления выбросов существенно используется положительность знака (односторонность) хаотических искажений и по сути модифицируется правило “ $3\sigma$ ”.

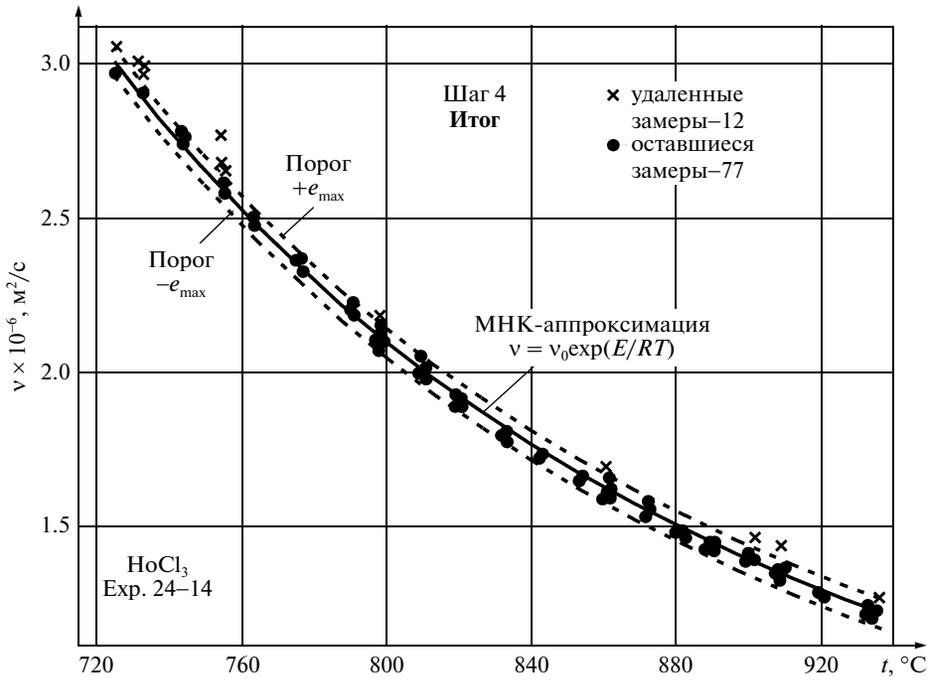
Процедура циклически повторяется (рис. 8 и 9) до удаления всех выбросов, превышающих верхний допустимый порог. Далее, по порогу, выставленному ниже аппроксимирующей кривой, аналогично удаляются выбросы с хаотическим искажением отрицательного знака. Останов процесса обработки производится при отсутствии замеров, отклоняющихся (по модулю) от аппроксимирующей кривой более, чем на величину порога. Замеры с меньшими отклонениями полагаются достоверными.

Конечный результат, показанный на рис. 9, достигнут за 4 шага; аппроксимация методом наименьших квадратов результирующей выборки отмечена сплошной кривой. Крестики, лежащие выше порога над результирующей кривой, отмечают удаленные искаженные замеры – выбросы, обусловленные хаотическими положительными искажениями  $\chi \geq 0$ . Из исходной выборки 89 замеров всего было удалено 12 выбросов, все положительного знака.

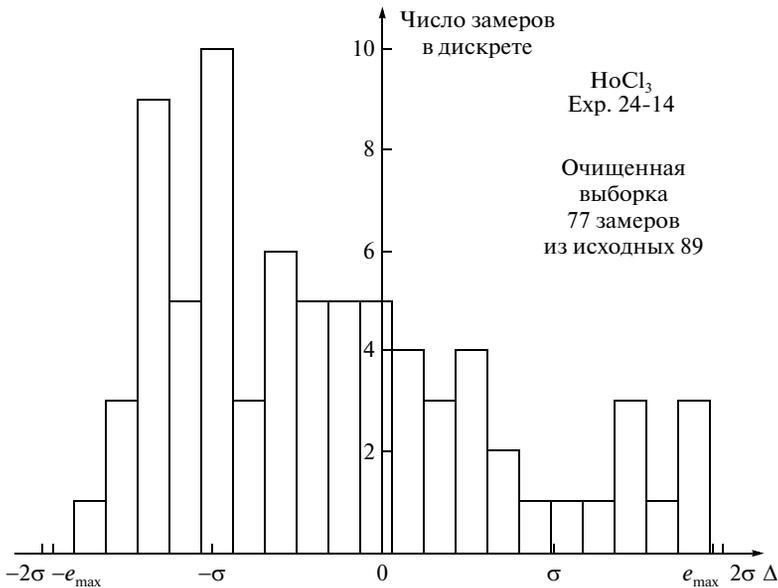
Далее уже вместо исходной искаженной выборки  $\{T_n, \nu_n, n = 1, 89\}$  рассматривается очищенная выборка

$$\{T_m, \nu_m, m = 1, 77\}, \quad (4)$$

где  $m$  – номер замера.



**Рис. 9.** Конечный результат обработки; очищенная сверху и снизу выборка, оставшаяся после 4 шагов (кружки); удаленные замеры отмечены крестиками; штриховые кривые – верхний  $+e_{\max}$  и нижний  $-e_{\max}$  допусковые пороги.



**Рис. 10.** Гистограмма распределения отклонений  $\Delta$  замеров очищенной выборки от аппроксимирующей кривой.

Отметим важный момент. После очистки выборки уровень случайной погрешности замеров не превышает уровень выставленного порога. *Суммарное зашумление* – как от обычной двухсторонней погрешности, так и от оставшихся хаотических искажений – мало, и эти компоненты *неразличимы*.

Результаты обработки подтверждают неопределенность вероятностных характеристик измерительных погрешностей. На рис. 10 показана гистограмма распределения величины отклонений  $\Delta$  замеров от аппроксимирующей МНК-кривой. Эта гистограмма явно не соответствует гистограмме нормального распределения.

#### 4. ОЦЕНИВАНИЕ ОБЛАСТИ ДОПУСТИМЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ $v_0$ И $E_A$

$v$ Разработанный подход развивает алгоритмы обработки информации [20, 21], созданные для решения практических задач обработки результатов измерений в условиях неопределенности погрешностей измерения. Теоретические и прикладные аспекты интервального анализа обстоятельно рассмотрены в [22].

По выборке (4), очищенной от хаотических выбросов, методами интервального анализа [20, 21] рассчитывается область допустимых значений коэффициентов  $v_0$  и  $E_A$ . Поясним основные процедуры этого подхода. Выполним следующие преобразования исходного описания (1) структуры замеров.

Применяя переход к натуральному логарифмическому масштабу, получаем новую вспомогательную интервальную переменную  $z$  и интервалы неопределенности ее замеров:

$$z = \ln(v) = E_A y + b, \quad (5)$$

$$[z_m] = [{}_L z_m, {}^+ z_m]; \quad {}_L z_m = \ln(v_m - e_{\max}), \quad {}^+ z_m = \ln(v_m + e_{\max}), \quad (6)$$

где  $b = \ln(v_0)$ ;  $y = 1/RT$  – новый аргумент;  $[z_m]$  – интервал неопределенности *косвенно-го* замера  $z_m$ ;  ${}_L z_m, {}^+ z_m$  – его нижняя и верхняя граница.

Набор интервалов неопределенности замеров очищенной выборки (4) от аргумента  $y = 1/RT$  показан на рис. 11. В логарифмическом масштабе размахи интервалов неопределенности замеров непостоянны.

Зависимость (5) линейна по аргументу  $y$  и вместе с набором интервалов неопределенности (6) дает систему линейных интервальных неравенств

$$[E_A] y_m + [b] \subseteq [z_m], \quad (7)$$

т.е. для каждой *допустимой пары значений*  $\ln(v_0)$ ,  $E_A$  выполняется  $E_A y_m + \ln(v_0) \in [{}_L z_m, {}^+ z_m]$  для *всех*  $y_m$ ,  $m = 1, M$ . Здесь величины  $\ln(v_0)$  и  $E_A$  – вещественные числа; а величины  $[{}_L z_m]$  и  $[E_A]$  понимаются в интервальном смысле [20–22], т.е. являются областями (множествами) совместных допустимых пар  $\ln(v_0)$ ,  $E_A$ .

Двумерное множество  $I(\ln(v_0), E_A)$  таких *допустимых совместных значений* пар называется [20–22] *информационным множеством*

$$I(\ln(v_0), E_A) = \{(\ln(v_0), E_A): E_A y_m + \ln(v_0) \in [{}_L z_m, {}^+ z_m] \text{ для всех } y_m, m = 1, M\}. \quad (8)$$

**Задача состоит в построении множества (8).**

С инженерной точки зрения условие (7) означает, что *допустимая прямая*, т.е. прямая, определяемая допустимой парой значений  $\ln(v_0)$ ,  $E_A$  (соответственно, парой  $v_0$ ,  $E_A$ ), проходит через *все* интервальные “ворота”  $[{}_L z_m, {}^+ z_m]$ .

Алгоритмы решения такой задачи для линейной зависимости (5), разработанные в [20, 21], позволяют строить *точное* множество  $I(\ln(v_0), E_A)$ . Алгоритмы содержат три основные процедуры:

– построение парциальных множеств

$$G_{ik} = G_{ik}(\ln(v_0), E_A) = G([z_i], [z_k]), \quad i = 1, M - 1, \quad k = i + 1, M, \quad (9)$$

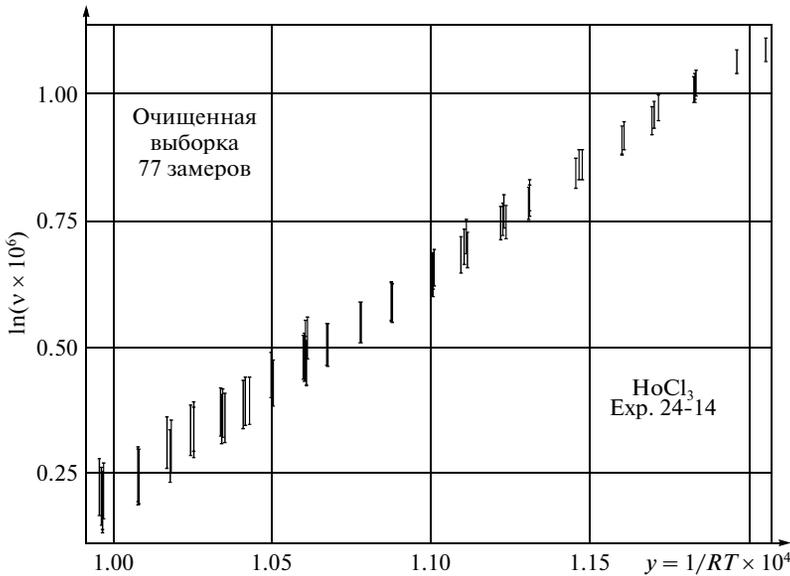


Рис. 11. Набор интервалов неопределенности замеров очищенной выборки от аргумента  $y = 1/RT$ .

значений параметров ( $b$ ,  $E_A$ ), дающих пучок прямых, одновременно проходящих через интервалы  $[z_i]$  и  $[z_k]$ ;

– построение искомого информационного множества  $I(\ln(v_0), E_A)$  пересечением парциальных информационных множеств

$$I(\ln(v_0), E_A) = \bigcap_{i=1, M-1, k=i+1, M} G_{ik}; \quad (10)$$

– выявление случая несовместности в целом очищенной выборки по условию пустоты пересечения

$$I(\ln(v_0), E_A) = \bigcap_{i=1, M-1, k=i+1, M} G_{ik} = \emptyset; \quad (11)$$

– выделение в качестве выходной совместной подвыборки максимальной длины.

Построение парциального информационного множества (9) иллюстрируется на рис. 12. На рис. 12а показано, как два интервала неопределенности  $[z_i]$  и  $[z_k]$  для значений аргумента  $y_i$  и  $y_k$  ограничивают пучок допустимых траекторий, проходящих одновременно через оба эти интервала. (На рис. 12 для упрощения изображения вместо символа  $\ln(v_0)$  использован символ  $b$ , а вместо символа  $E_A$  – символ  $E$  с номером точки.) При этом находятся соответствующие пары значений параметров  $\ln(v_0)$ ,  $E_A$  как для траекторий 2 и 4 с экстремальными значениями параметров  $b_2$ ,  $E_2$  и  $b_4$ ,  $E_4$ , так и для траекторий 1 и 3 с промежуточными значениями параметров  $b_1$ ,  $E_1$  и  $b_3$ ,  $E_3$ . На плоскости параметров (рис. 12б) эти точки ограничивают парциальное информационное множество  $G_{ik}$  параметров (серая заливка), совместных с интервалами неопределенности  $[z_i]$  и  $[z_k]$ .

Пересечение двух парциальных информационных множеств  $G_{ik}$  и  $G_{jl}$  позволяет выделить множество параметров, совместных уже с четверкой множеств неопределенности  $[z_i]$ ,  $[z_k]$ ,  $[z_j]$  и  $[z_l]$ , и соответственно пучок допустимых прямых (5), проходящих од-

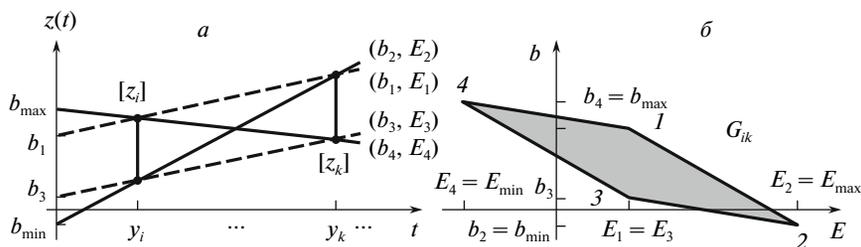


Рис. 12. Процедуры интервального подхода:  $a$  – взаимодействие пары замеров и их интервалов неопределенности для двух значений  $y_i$  и  $y_k$  аргумента  $y$ ;  $b$  – построение частичного информационного множества  $G_{ik}$  параметров  $(b, E)$ .

новремененно через эти множества неопределенности. Пересечение (10) всех (9) частичных множеств  $G_{ik}$  дает искомое информационное множество параметров  $I(\ln(v_0), E_A)$  и соответственно определяет пучок – трубку – допустимых траекторий, проходящих через *все* множества неопределенности очищенной выборки. Это множество имеет вид неправильного *выпуклого* многоугольника.

Трубка допустимых зависимостей  $\text{Tub}(T)$  вязкости для каждого значения температуры является важной для практики характеристической процессом. Она строится по найденному информационному множеству  $I(v_0, E_A)$  (в естественном масштабе коэффициентов) по следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \text{Tub}(T) &= \{ \_ \text{Tub}(T), \text{}^+ \text{Tub}(T) \}, \\ \_ \text{Tub}(T) &= \min \{ v_0 \exp(E_A/RT) \} \text{ по } v_0, E_A \in I(v_0, E_A), \\ \text{}^+ \text{Tub}(T) &= \max \{ v_0 \exp(E_A/RT) \} \text{ по } v_0, E_A \in I(v_0, E_A), \end{aligned} \quad (12)$$

где  $\_ \text{Tub}(T)$ ,  $\text{}^+ \text{Tub}(T)$  – нижняя и верхняя граница значений допустимых зависимостей при значении температуры  $T$ .

Выполненный переход к вспомогательным переменным позволяет эффективно работать с выпуклыми многоугольниками, имеющими линейные границы и использовать быстрые процедуры для расчетов *только вершинных точек*.

Наступление пустоты пересечения (11) на каком-то промежуточном этапе его выполнения означает несовместность в целом очищенной выборки. При выявлении такого случая эта выборка с помощью специальных разработанных алгоритмов разбивается на возможные подвыборки, совместные внутри себя. Из них в качестве выходного результата выбирается подвыборка максимальной длины [20] и одновременно *снизу* оценивается фактический уровень  $e_{\max}^*$  суммарной погрешности, фактически присутствующей в замерах данной выборки.

## 5. РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

В рассматриваемом примере (рис. 5, 7–9) исходная выборка содержала 89 замеров, причем хаотические искажения малого уровня имелись во всем исследованном диапазоне температур. Максимальное ограничение на суммарную измерительную погрешность в (1) оценено как  $e_{\max} = 0.045 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ .

После выполнения этапа очистки от выбросов (с использованием модифицированного регрессионного подхода) в выборке осталось 77 достоверных замеров. Метод наименьших квадратов по очищенной выборке дал следующие точечные оценки величин:  $v_{0 \text{ МНК}} = 1.849 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $E_{\text{МНК}} = 42250$ .

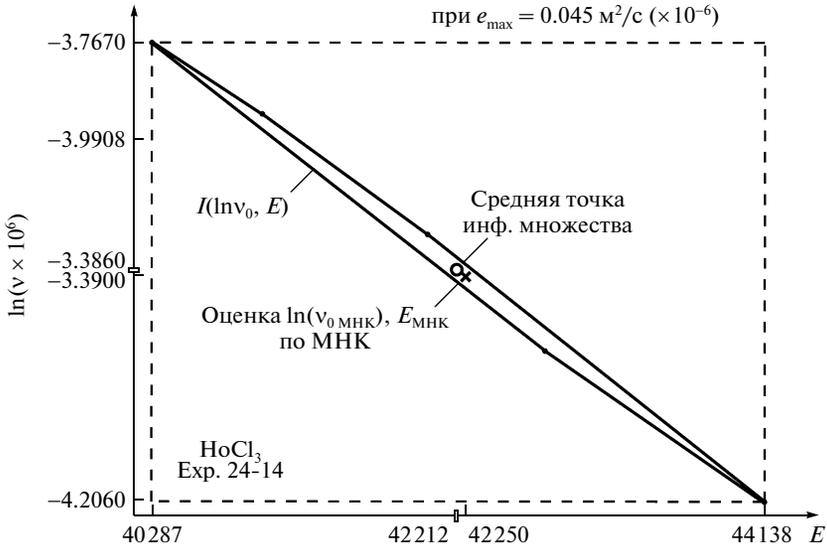


Рис. 13. Информационное множество  $I(\ln(v_0), E_A)$  искоемых коэффициентов для очищенной выборки.

При имеющемся ограничении на суммарную погрешность  $e_{\max} = 0.045 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  оставшаяся выборка совместна (в интервальном смысле). После выполнения процедур интервального оценивания было получено информационное множество  $I(\ln(v_0), E_A)$ , представленное на рис. 13. В данных масштабах коэффициентов множество имеет вид вытянутого неправильного пятиугольника; вершины отмечены жирными точками, а границы – сплошными жирными отрезками; средняя точка, рекомендуемая в качестве выходной точечной оценки, отображена белым кружком; ее значения  $v_0 = 1.856 \times 10^{-6}$  и  $E_A = 42213$ . Оценка по МНК значений  $v_{0\text{МНК}}$ ,  $E_{\text{МНК}}$  отмечена крестиком. В исходных (естественных) переменных  $v_0$  и  $E_A$  искомые безусловные интервалы, ограничивающие информационное множество, составляют:  $[1.491 \times 10^{-6}, 2.311 \times 10^{-6}]$  по параметру  $v_0$  и  $[40287, 44137]$  по параметру  $E_A$ . Этот прямоугольник дает *точную минимальную внешнюю оценку* информационного множества  $I(v_0, E_A)$ .

Отметим, что перечисленные интервальные оценки *не могут быть получены* существующими стандартными методами.

Из рис. 13 видно, что оценка по МНК принадлежит множеству  $I(\ln(v_0), E_A)$ , т.е. аппроксимирующая зависимость допустима. Это подтверждает эффективность совместного применения регрессионного и интервального подходов к обработке искаженной выборки замеров и высокое качество проведения самого эксперимента.

Интервальный анализ позволяет найти важную для практики *оценку снизу фактического уровня* измерительных погрешностей в очищенной выборке. Выполняется следующая процедура. Исходно взятый уровень ограничения  $e_{\max}$  последовательно уменьшается до предельной величины  $e_{\max}^*$ , при которой информационное множество  $I(\ln(v_0), E_A)$  вырождается в точку. В рассматриваемом примере эта оценка снизу фактического уровня измерительных погрешностей имеет величину  $e_{\max}^* = 0.038 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ , что хорошо подтверждает правильность задания  $e_{\max} = 0.045 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  исходного ограни-

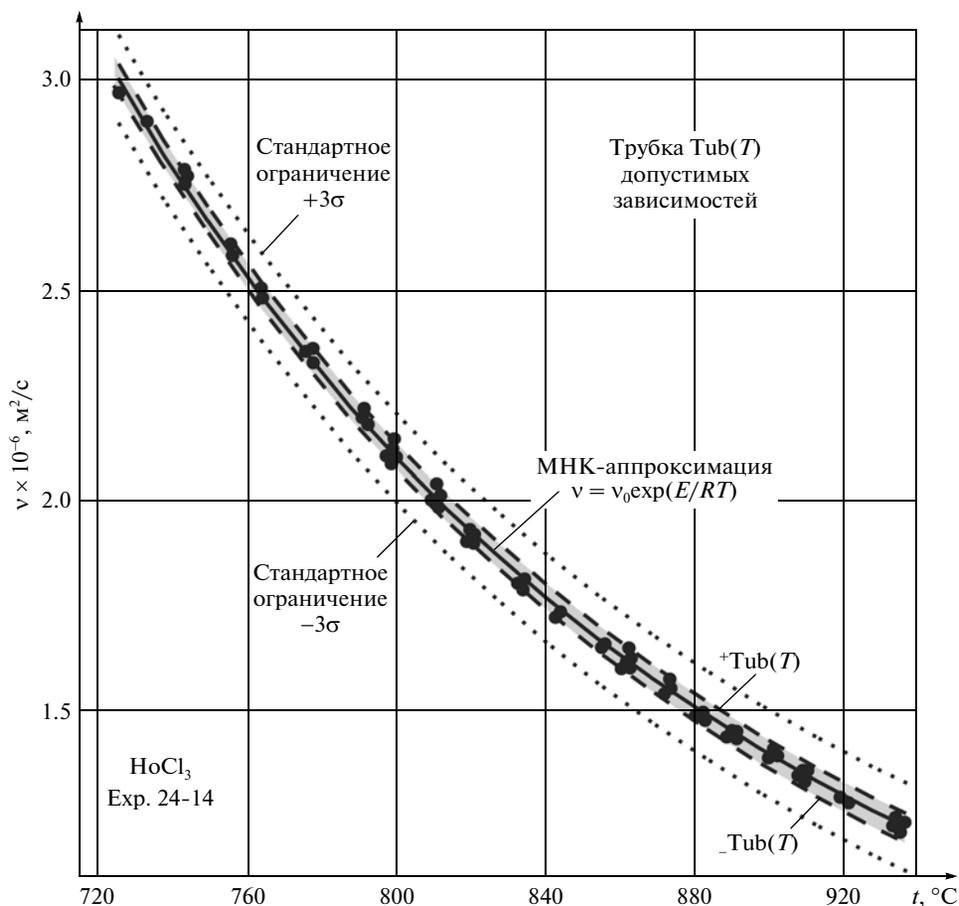


Рис. 14. Трубка  $Tub(T)$  допустимых зависимостей (серая заливка); границы отмечены штриховыми кривыми; МНК-аппроксимация – сплошная кривая; стандартные ограничения  $\pm 3\sigma$  – пунктирные кривые.

чения. Отметим, что стандартные подходы не позволяют определять оценку снизу  $e_{\max}^*$  фактического уровня измерительных погрешностей.

На рис. 14 приведена важная для практики характеристика результатов обработки – трубка  $Tub(T)$  допустимых зависимостей (серая заливка); ее нижняя  $-Tub(T)$  и верхняя  $+Tub(T)$  границы отмечены штриховыми кривыми; МНК-зависимость изображена жирной сплошной кривой; пунктирными кривыми нанесены стандартные нижнее и верхнее (по уровням  $\pm 3\sigma$ ) ограничения от МНК-кривой. Видно, что трубка, построенная на основе интервального анализа, гораздо уже обычно применяемых построений, что показывает их очевидную грубость.

Разработанная методика была опробована на большом числе реальных экспериментальных данных по вязкости расплавленных солей (преимущественно трихлоридов лантанидов) [7, 11, 12, 19], включая результаты опытов с самыми зашумленными данными из числа имеющихся в распоряжении авторов. Во всех случаях была получена узкая область (10) совместных значений параметров  $\ln(\nu_0)$ ,  $E_A$ . Это подтверждает как эффективность предложенной методики, так и заявленную точность эксперимента.

Были также разработаны вспомогательные алгоритмы, обеспечивающие устойчивость и сходимость процедур обработки, получение очищенной совместной выходной выборки максимальной длины и исключаяющие выбрасывание достоверных замеров.

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

Авторы признательны Ванюшиной Н.Г. и Малыгиной Т.М. за конструктивные консультации в области метрологии и стандартизации.

## 6. ВЫВОДЫ

На основе использования модифицированного регрессионного подхода и методов интервального анализа разработан алгоритм, позволяющий удалить из экспериментальных данных односторонние случайные выбросы, которые не удается отделить стандартными методами статистического анализа. Кроме того, в отличие от стандартных статистических подходов, применение интервального анализа позволяет определять дополнительные характеристики и показатели исследуемой зависимости. Проверка методики на реальных экспериментальных данных по вязкости расплавленных хлоридов лантанидов показала ее эффективность для данных разного вида, включая наиболее зашумленные.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 8.207–76. Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. – М.: Стандарты.
2. МИ 2083–90. Рекомендации. ГСИ. Измерения косвенные. Определение результатов измерений и оценивание из погрешностей. – М.: Стандарты.
3. Артемьев Б. Г., Лукашов Ю. Е. Справочное пособие для специалистов метрологических служб. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. – 648 с.
4. Зайдель А. Н. Ошибки измерений физических величин. – Л.: Наука, 1974. – 108 с.
5. Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок: Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 272 с.
6. Sato Y., Fukasawa M., Yamamura T. Viscosities of molten alkali–metal bromides and iodides. – *Int. J. Thermophys.*, 1997, **18**, № 5, p. 1123–1142.
7. Potapov A., Khokhlov V., Sato Y. Viscosity of Molten Rare Earth Metal Trichlorides. I. CeCl<sub>3</sub>, NdCl<sub>3</sub>, SmCl<sub>3</sub>, DyCl<sub>3</sub> and ErCl<sub>3</sub>. – *Z. Naturforsch.*, 2003, **58a**, p. 457–463.
8. Hayashi H., Okamoto Y., Ogawa T. et al. Viscosity of molten rare earth trichlorides. – *Molten Salt Forum*, 1998, **5–6**, p. 257–260.
9. Ejima T., Shimakage K., Sato Y., Okuda H. Viscosity measurements of alkali chlorides with capillary viscometer. – *Nippon Kagaku Kaishi (J. Chem. Soc. Japan, Chemistry and Industrial Chemistry)*, 1982, № 6, p. 961–968 (яп.).
10. Hayashi H., Kato Y., Ogawa T., Sato Y. Development of Viscometers for Molten Salts. – *JAERI–Tech 97–024*, 1997, **6**, 40 p.
11. Potapov A., Khokhlov V., Sato Y. Viscosity of the molten rare earth chlorides of cerium subgroup. – *EuChem 2004 Molten Salts Conference Proceedings 20–25 June 2004, Piechowice. Poland*, p. 303–310.
12. Потапов А. М., Хохлов В. А., Sato Y. Вязкость расплавленных хлоридов тяжелых редкоземельных элементов. *Металлургия цветных и редких металлов. – Материалы II Международной конференции, 9–12 сентября, Красноярск, 2003*, с. 176–178.
13. Физико-химические методы исследования металлургических процессов / Под ред. Арсентьева П. П., Яковлева В. В., Крашенинникова М. Г. и др. – М.: Metallurgia, 1988. – 511 с.
14. Антонов А. А. Вязкость расплавленных бинарных смесей галогенидов щелочных металлов; Дис. ... канд. хим. наук. – Свердловск: Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР, 1977. – 140 с.
15. Хохлов В. А. Явления переноса и ионный состав расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей: Дис. ... докт. хим. наук. – Свердловск: Ин-т электрохимии, УНЦ АН СССР, 1984. – 490 с.

16. РМГ 29–99. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения. Введен с 01.01.2001. – М.: Стандарты.
17. Миронов Э. Г., Бессонов Н. П. Метрология и технические измерения. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ – УПИ, 2005. – 299 с.
18. ГОСТ 11.002–73. Прикладная статистика. Правила оценки аномальности результатов наблюдений. – М.: Стандарты.
19. Потапов А. М. Транспортные свойства расплавленных хлоридов лантанидов и их бинарных смесей с хлоридами щелочных металлов. Дис. ... докт. хим. наук. – Екатеринбург: ИВТЭХ УрО РАН, 2009. – 467 с.
20. Кумков С. И. Разработка совместного Российского – ISO стандарта (методики) обработки измерительной информации в условиях неопределенности погрешности измерений и малого числа наблюдений (на основе методов интервального анализа). – Докл. Всерос. (с международным участием) совещания по интервальному анализу и его приложениям “ИНТЕРВАЛ-06”, 1–4 июля 2006 г., Санкт-Петербург. – С.-Пб.: С.-Пб. гос. ун-т., 2006, с. 63–67 и сайт <http://www.ict.nac.ru/interval/Conferences/Interval-06>
21. 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.
22. Жолен Л., Кифер М. и др. Прикладной интервальный анализ: Пер. с англ. С.И. Кумкова, под ред. Б.Т. Поляка. – Ижевск: Изд-во “Регулярная и хаотическая динамика”, 2007. – 468 с.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
Екатеринбург  
Институт математики и механики УрО РАН  
Екатеринбург

Поступила в редакцию  
1 февраля 2010 г.