

УДК 541.123.7

ХИМИЯ

В. И. ПОСЫПАЙКО, Н. А. ВАСИНА

**О КРИТИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ
ПО РАСПЛАВЛЕННЫМ СОЛЯМ НА ОСНОВЕ МЕТОДА
СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

(Представлено академиком И. В. Тананасевым 27 V 1974)

В настоящее время критическая оценка экспериментальных данных является одним из решающих вопросов сознательного управления технологическими процессами. В области расплавленных солей накоплен огромный экспериментальный материал ⁽¹⁾, который должен быть подвергнут критической оценке с целью выявления наиболее достоверных данных для рекомендации их промышленности.

Общих методов критической оценки экспериментальных данных в области расплавов пока не существует, за исключением некоторых попыток оценить отдельные свойства компонентов (вязкости, электропроводности ⁽²⁾). Задача состоит в разработке закономерностей, позволяющих проводить критическую оценку любых физико-химических параметров систем, включая неинвариантные точки, характер диаграмм состояния и т. д. Авторы предприняли попытку в этом направлении, применив методы математической статистики для нахождения достоверного значения температур неинвариантных точек, в частности, эвтектик.

Как известно, источниками ошибок при нахождении температур и составов неинвариантных точек служат: выбранная методика исследования (визуально-политермический метод, термография, зонная плавка), точность измерения (градуировка термометров, точность измерительных приборов и отсчетов на них), чистота реактивов, способ графической обработки и т. д. Каждый из перечисленных факторов вносит свою собственную систематическую ошибку. Суммарная ошибка может достигать 4°. При больших отклонениях методика должна считаться ненадежной.

Таблица 1

Относительная ошибка определения температуры эвтектики (Δ)

T, °C	Δ , %	T, °C	Δ , %	T, °C	Δ , %
100	4,00	400	1,00	700	0,57
150	2,67	450	0,89	750	0,53
200	2,00	500	0,80	800	0,50
250	1,60	550	0,73	850	0,47
300	1,33	600	0,67	900	0,44
350	1,11	650	0,61	950	0,42

Кроме указанных факторов, на точность измерения оказывает большое влияние температурный интервал, в котором находится измеряемая величина. В табл. 1 приводятся значения относительных ошибок определения температур эвтектик (а также любых других неинвариантных точек) в зависимости от температурного интервала. Расчеты проведены для максимальной ошибки в 4° С.

Наименьшее число опытов для получения достоверного значения температуры эвтектики

Температурный интервал, °С	Число опытов при точности измерения в °С						Температурный интервал, °С	Число опытов при точности измерения в °С					
	4	3	2	1	0,5	0,1		4	3	2	1	0,5	0,1
до 100	770	435	198	48	14	3	500—600	22	14	8	4	3	3
100—200	192	101	48	14	6	3	600—700	16	11	6	4	3	3
200—300	85	48	24	8	4	3	700—800	11	8	6	4	3	3
300—400	48	29	15	6	4	3	800—900	11	8	5	3	3	3
400—500	31	19	11	6	4	3	900—1000	10	7	5	3	3	3

Как видно из табл. 1, относительная ошибка уменьшается при повышении температуры определяемой эвтектики. Из этого следует практический вывод: чем ниже температура эвтектики, тем большее число опытов должно быть выполнено для нахождения достоверного значения искомой величины.

Определим методами статистической обработки (3) наименьшее число опытов, которое должно быть проведено при различных значениях величин температур эвтектик.

Исходя из максимально возможной экспериментальной ошибки в 4° и 4%, примем доверительную вероятность α равной 0,95. Зададимся точностью в 0,2%*. Тогда в соответствии с методикой нахождения числа опытов получим

$$t_{\alpha, n} = \frac{\varepsilon_{\alpha}}{S\bar{x}} \sqrt{n}, \quad \varepsilon_{\alpha} = \frac{a \cdot 0,2}{100},$$

где $t_{\alpha, n}$ — критерий Стьюдента — Фишера с надежностью α ; $S\bar{x}$ — стандартное отклонение среднего результата \bar{x} ; n — число опытов; ε_{α} — точность определения; a — значение температуры эвтектики.

Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Таким образом, при определении температур эвтектик в интервале до 200° должна быть выбрана такая методика измерения, которая бы обеспечила точность в 0,5°, иначе для получения достоверного значения потребуется чрезвычайно большое число опытов. Повышение точности измерения до 0,1° не дает уменьшения числа опытов — их наименьшее число, равное трем, сохраняется постоянным, как это видно из табл. 2.

Рассмотрим конкретный пример нахождения достоверного значения величины температуры эвтектики в системе KF—NaF. Эта система была изучена различными авторами ((1), стр. 384) и найдены следующие значения температуры эвтектики: 1) 699°, 2) 710°, 3) 710°, 4) 710°, 5) 716°, 6) 710°, 7) 710°, 8) 708°.

Средний результат составляет:

$$\bar{x} = \frac{699+5 \cdot 710+716+708}{8} = 709.$$

Дисперсия — $S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = 22,1$ Стандартное отклонение среднего ре-

зультата $S\bar{x} = \sqrt{\frac{S^2}{n}} = 1,662$. Стандартное отклонение отдельного резуль-

тата $Sx = \sqrt{S^2} = 4,7$. Проверяем с помощью критерия Шовене результаты

* Точность может быть выбрана любой в зависимости от практических целей.

1 и 5. Для $n=8$ имеем $\Delta x/Sx=1,86$, $\Delta x=4,7 \cdot 1,86=8,75$

$$(x_1 - \bar{x}) = 709 - 699 = 10 > 8,75,$$

$$(x_5 - \bar{x}) = 716 - 709 = 7 < 8,75.$$

Первый результат отбрасываем, 5-й результат оставляем.

Повторная обработка при $n=7$ дает $\bar{x}=710,5^\circ$, $S^2=6,29$, $Sx=2,51$.

Проверяем критерием Шовене величину 716° : для $n=7$ $\Delta x/Sx=1,79$; $\Delta x=2,51 \cdot 1,79=4,5$.

$(x_5 - \bar{x}) = 716 - 710,5 = 5,5 > 4,5$, поэтому результат 716° отбрасываем. Окончательная обработка при $n=6$ дает $\bar{x}=709,7^\circ$, $S^2=0,67$; $Sx=0,82$; $S\bar{x}=0,332$.

$\varepsilon_{0,95} = 2,571 \cdot 0,332 = 0,855$ и доверительный интервал при этом составит $708,8 - 710,6$, а ошибка определения —

$$0,855 \cdot 100 / 709,7 = 0,12\%.$$

Это означает, что экспериментатор, получивший в своих опытах значение, которое попадает в найденный доверительный интервал, может считать найденную температуру эвтектики достоверной с ошибкой определения $0,12\%$.

Число опытов при точности измерения в 2° в температурном интервале $700 - 800^\circ$ составит 6. Меньшее число опытов недостаточно для статистической обработки и приводит к получению недостоверных данных, что следует из табл. 2.

Как показывают проведенные исследования, статистическая обработка может служить основой для критической оценки экспериментальных данных при определении температур эвтектик, если число опытов достаточно для такой обработки.

Всесоюзный заочный политехнический институт

Поступило
12 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Справочник по плавкости солевых систем, Изд. АН СССР, 1961. ² Справочник по расплавленным солям, Л., 1971. ³ К. Яковлев, Математическая обработка результатов измерений, М., 1950.