

УДК 620.193.01

Чуняева Л.О.

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОЦЕНИВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КРИВОЙ

Очень важным научным и практическим вопросом является доказательство адекватности математической модели тому процессу, который она описывает. В настоящее время разработан математический аппарат, который позволяет с большой достоверностью доказать адекватность. Это можно сделать с помощью статистических методов регрессионного анализа. Среди них не последнее место занимает метод доверительных интервалов.

Ранее метод доверительных интервалов (ДИ-метод) использовался для обработки результатов наблюдений при пылегазовых замерах [1]; для оценивания параметров уравнений регрессии с приложением к задачам физической химии [4]; при анализе методов расчета физико-химических свойств многокомпонентных растворов электролитов [6].

В настоящей работе ДИ-метод впервые используется для оценки параметров электрохимической кривой (потенциодинамической), снятой на диффузионно-защищенной (титанохромированной) стали в растворе фильтровой жидкости производства соды.

При точечном оценивании статистических параметров электрохимической кривой теряется существенная информация об ошибке оценок и вместе с ней – возможность проверки различных статистических гипотез (об адекватности аппроксимации, о значимом различии между результатами разных экспериментов, о согласовании опыта с теорией и т. п.)

Таким образом, при обработке данных для построения электрохимической кривой, необходимо наряду с точечными оценками, получаемыми с помощью потенциостата, определять и интервальные оценки параметров [1].

Для получения интервальных оценок использовали метод регрессионного анализа [2,3].

В качестве отклика принимали функцию $y = -\lg I$. Тогда результаты N измерений I_i и x_i ($i = 1, N$) можно представить как выборку $\{y_i, x_i\}_{i=1}^N$ объемом N элементов точек (y_i, x_i) . Запишем регрессионную модель процесса в виде:

$$-\lg I = y - f(x) + \varepsilon, \quad (1)$$

где $f(x)$ – функция регрессии; ε – случайная нормальная ошибка модели, имеющая нулевое математическое ожидание и дисперсию σ_y^2 .

В качестве функции регрессии использовали двухстороннюю кусочно-линейную сплайн-функцию [4].

$$\varphi(x) = I_{10}(\psi_1 x)(x - \psi_1)\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 x + \beta_4(x - \psi_2)I_{01}(\psi_2 x). \quad (2)$$

Введем обозначения:

ψ_1 – точка начала пассивного состояния, мВ; ψ_2 – точка перепассивации, мВ; x – потенциал коррозии, мВ (фактор, независимая переменная); y – плотность тока, А/см² (см. рис.1).

Параметры β_i , ψ_i функции (2) оценивали нелинейным методом наименьших квадратов [2,3].

Далее определяли координаты точек начала ψ_0, y_0 ; конца ψ_3, y_3 и узлов ψ_1, y_1 и ψ_2, y_2 этой функции.

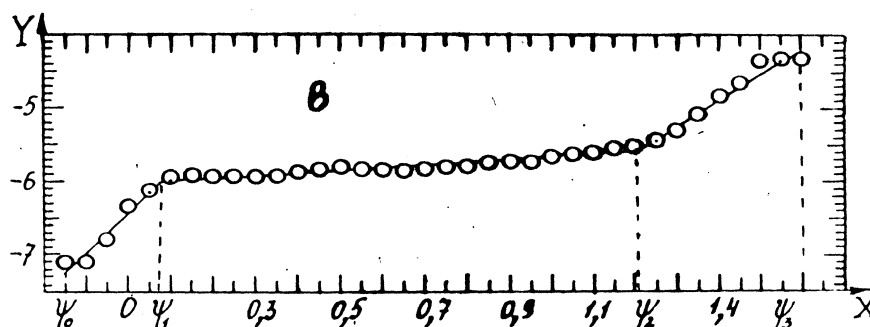


Рисунок 1 – Электрохимическая кривая: x – потенциал коррозии, В; y – плотность тока, А/см²; точки – результаты данных опыта; линии построены методом наименьших квадратов.

Затем вычисляли коэффициенты β_i формулы (2):

$$\begin{aligned} \beta_3 &= (y_2 - y_1)(\psi_2 - \psi_1); & \beta_2 &= y_1 - \beta_3\psi_1; \\ \beta_1 &= \frac{(y_0 - \beta_2 - \beta_3\psi_0)}{\psi_0 - \psi_1}; & \beta_4 &= \frac{y_3 - \beta_2 - \beta_3\psi_3}{\psi_3 - \psi_2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Нелинейное оценивание параметров модели (2) проводили расчетом среднеквадратического отклонения (СКО) остаточной ошибки S_{oy} и верхнего α – предела $S_{y\alpha}$.

СКО отклика-параметра уравнения для приближенной 95 %-ой доверительной области[2] параметров ψ_1 и ψ_2 , причем

$$S_{y\alpha} = S_{oy} F_{m;N-m;\alpha}^{0,5}, \quad (4)$$

где $m = 6$ – число оцениваемых параметров; $F_{m;N-m;\alpha}$ – верхний α предел статистики Фишера; с $m = 6$ и $N - m$ степенями свободы; α_k – заданный уровень значимости ($1 - \alpha_k$ – доверительная вероятность).

Дисперсию “чистой” ошибки отклика оценивали по формуле

$$S_{oy\bar{e}} = (1 - r^2)^{0,5} S_{yo\bar{a}}, \quad (5)$$

где r – коэффициент парной корреляции по области.

$$V = \{\hat{\psi}_{1B}, \hat{\psi}_{2H}\},$$

$S_{yo\bar{a}}$ – общее СКО отклика на области V .

Совместные интервальные оценки параметров ψ_1 и ψ_2 надежно, с высокой вероятностью $1 - \alpha_k$ накрывают истинные значения параметров ψ_1 и ψ_2 . Это обстоятельство можно использовать для проверки статистических гипотез.

Так, можно предположить, что различие значений соответствующих узлов ψ_1 и ψ_2 случайно.

Для проверки гипотезы H_0 на рисунке изображают совместные интервальные оценки параметров ψ_1 и ψ_2 . Если доверительные области пересекаются, гипотеза H_0 не отклоняется, если не пересекаются, то H_0 отклоняется.

Оценивание параметров электрохимической кривой проведено по разработанной методике.

Результатами наблюдений были следующие данные:

Таблица 1

i	ψ_i	Y_i
0	- 0,15	7,2
1	0,072	5,97
2	1,219	5,51
3	1,55	4,20

В результате вычислений следует:

$$\varphi(x) = -5,14(x - 0,072)I_{10}(0,072; x) + 6,00 - 0,40x - 3,58(x - 1,219)I_{01}(1,21; x). \quad (6)$$

Используя нелинейный МНК [4] получили окончательно для кривой (рис. 2):

$$\hat{\varphi}(x) = -5,14(x - 0,774)I_{10}(0,774; x) + 6,03 - 0,363x - 3,303(x - 1,206)I_{01}(1,206; x). \quad (7)$$

$$S_{oy} = 0,074; \quad S_{y\alpha} = 0,090.$$

Все оценки параметров в формуле (7) статистически значимы на уровне значимости меньше 10^{-4} . По уравнению доверительных областей для приближенной 95 % доверительной области параметров ψ_1 и ψ_2

$$S_{oy\alpha} = S_{oy} \left(1 + \frac{m}{N-m} F_{m, N-m, \alpha} \right)^{0,5}, \quad (8)$$

где $m = 6$ – число оцениваемых параметров; $F_{m, N-m, \alpha}$ – верхний α предел статистики Фишера с $m = 6$ и $N-m$ степенями свободы; $\alpha = \alpha_k$ – заданный уровень значимости ($1 - \alpha_k$ – доверительная вероятность)

были построены двухмерные сечения (эллипсы) (рис. 3) в плоскости узлов ψ_1 и ψ_2 при значениях остальных параметров, равных их МНК – оценкам.

Так как для анализа удобно иметь отдельные интервальные оценки, для каждого из параметров ψ_1 и ψ_2 был построен минимальный доверительный прямоугольник, ограничивающий доверительные области (рис. 3).

Для уравнения (7)

$$0,049 \leq \psi_1 \leq 0,099; \quad 1,175 \leq \psi_2 \leq 1,236. \quad (9)$$

Доверительная область, ограниченная эллипсом, имеет почти “канонический” вид, что указывает на слабую корреляцию ψ_1 и ψ_2 .

Доверительная область и прямоугольная интервальная оценка по площади почти одинаковы, поэтому на практике вполне можно пользоваться доверительными интервалами (9).

“Гарантированные” области V линейных участков электрохимической кривой содержат по N_0 точек;

для данных (рис. 3)

$$0,099 \leq x_1 \leq 1,175; \quad N_0 = 21.$$

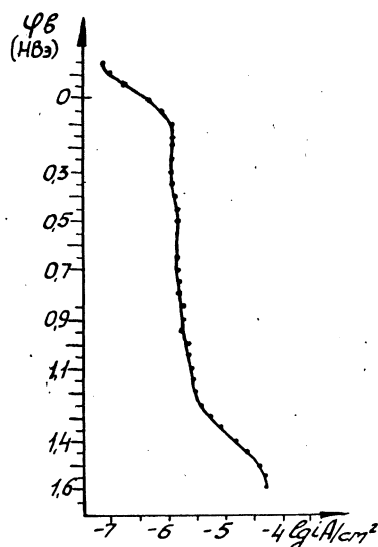


Рисунок 2 – Анодная потенциодинамическая кривая, снятая на титанохромированной стали в растворе фильтровой жидкости

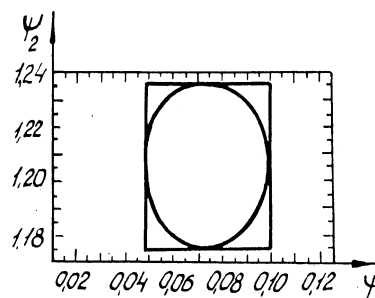


Рисунок 3 – Совместная 90 %-ная интервальная оценка параметров ψ_1 и ψ_2 (нижней и верхней границ зоны пассивного состояния на электрохимической кривой) по данным рисунок 2

Несмещенные оценки СКО отклика получили по формуле (5):

$$S_{oy\lambda} = (1 - r^2)^{0,5} S_{yoa},$$

где r – коэффициент парной корреляции на участке V ; S_{yoa} – общее среднеквадратичное отклонение (СКО) на участке

$$S_{oy\lambda B} = 0,07; \quad \Psi_{oy\lambda} = 19.$$

Поскольку полученные СКО $S_{oy\lambda j} \cdot jE$ (В) однородны (статистика α – критерия Фишера, определенная по формуле, равна $\hat{\alpha}_F = 0,14$) можно найти средне взвешенное значение СКО ошибки отклика $S_{oy\lambda} = 0,07$ и 43 степенями свободы.

Сравнение остаточных дисперсий формулы (7) с дисперсией $\bar{S}_{oy\lambda}^2$ с помощью α – критерия Фишера [5] показывает, что эти формулы адекватны результатам наблюдений на высоких уровнях значимости, больших 0,2.

Для оценки метода графической аппроксимации и соизмеримости его с методом наименьших квадратов, проводили проверку качества формулы первого приближения (6). По методике [6] находили систематические составляющие ошибки e_j формулы (6), она составляет 0,006. СКО остаточной ошибки этой формулы $S_e = 0,1$.

Уровни значимости систематической ошибки равны 0,6, достаточно велики, чтобы с высоким уровнем ответственности за выводы [5,6] говорить о том, что систематические составляющие ошибки аппроксимаций незначимы.

Уровни значимости α – критериев Фишера [5,6] адекватности формулы (6) равны 0,02 соответственно (получены с помощью статистик Фишера $F_1 = 2$ с числами степеней свободы 30 и 43). Следовательно, с “малой ответственностью за выводы” [5] все же можно говорить об адекватности аппроксимации (6) результатам наблюдений.

Представляет интерес сравнение оценок параметров ψ_1 и ψ_2 , электрохимической кривой. Для этого воспользуемся ДИ-методом [7]. Сравнение совместных 90 %

доверительных областей для параметров ψ_1 и ψ_2 , изображенных на рис. 3 показывает, что различия оценок параметров ψ_1 и ψ_2 незначимы.

Таким образом, становится очевидным, что наряду с точечным оцениванием параметров электрохимической кривой необходимо осуществлять и интервальное оценивание.

Литература

1. Цейтлин Н.А. Методы статистической обработки результатов наблюдений при пылегазовых замерах / Гос. Научно-исслед. и проектный ин-т основной химии.– Харьков, 1981.–53с.–Рус.–Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы, 7.08.1981, №725 ХП-Д.
2. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ.–М.: Финансы и статистика, 1986.–366 с.
3. Шлыкова В.П. Планирование эксперимента и автоматизация научных исследований: Библиографический указатель отечественной и иностранной литературы за 1979-1982.–М.:Изд. МЭИ, 1983.–164 с.
4. Ланцберг Н.Г., Скоробагатько Ю. В., Цейтлин Н.А. Нелинейное оценивание на ЭВМ “Наири-2” параметров уравнений регрессии с приложением к задачам физической химии / НИОХИМ.–Харьков, 1980.–54 с.–Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы, 25.01.1979, №725 ХП-Д80. Библиографический указатель ВИНТИ Деп. рукописи №11.–97 с.
5. Цейтлин Н.А. Применение методов математической теории эксперимента в содовой промышленности // Обзор. Информ. Серия: Содовая промышленность.–М.: НИИТЭХИМ.–1984.– С. 36.
6. Зайцев И.Д., Цейтлин Н.А., Чайка В.П. Статистический анализ методов расчета физико-химических свойств многокомпонентных растворов электролитов // Хим. Промышленность.–1983.–№8.– С. 500-503.
7. Цейтлин Н.А. Проверка гипотез методом доверительных интервалов // Методы математической статистики в основной химии. – Харьков: Труды Т55 НИОХИМ.- 1981.– С. 82-89.

УДК 620.193.01:

Чуняева Л.О.

СТАТИСТИЧНЕ ОЦІНЮВАННЯ ПАРАМЕТРІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КРИВОЇ

За допомогою методів математичної статистики, а саме, регресійного аналізу, досліджена модель процесу анодної поляризації зразків, захищених за технологією ДКПЛ. Доведено її адекватність електрохімічній поведінці захисного шару. Вперше була застосована методика довірчих інтервалів для оцінювання параметрів електрохімічної кривої і доведена необхідність застосування інтервального оцінювання поряд з точковим.