

# О ПРОБЛЕМАХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ЦЕНТРА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

А. И. ХЛЕБНИКОВ

*Алтайский государственный технический университет*

*им. И. И. Ползунова, Барнаул, Россия*

e-mail kai@agtu.altai.su

Scientific discussion is presented about inconsistencies that emerge in using the so-called uncertainty center method for experimental errors calculation. In particular, problems of chemical kinetics are considered.

В работе [1] был рассмотрен вопрос использования метода центра неопределенности (МЦН) для решения задач химической кинетики. Ее авторы рассматривают кинетическое уравнение (1) реакции первого порядка:

$$k = (\ln([A]_0/[A]_i))/(t_i - t_0), \quad (1)$$

где  $k$  — константа скорости;  $[A]_0$ ,  $[A]_i$  — концентрации исходного вещества в начальный  $t_0$  и в более поздний  $t_i$  моменты времени. Затем для уравнения (1) строится интервальная модель обработки измерений в виде

$$\frac{\ln([A]_0/([A]_i + \varepsilon_2))}{t_i - t_0 + \varepsilon_1} \leq k \leq \frac{\ln([A]_0/([A]_i - \varepsilon_2))}{t_i - t_0 - \varepsilon_1},$$

или

$$k_i^- \leq k \leq k_i^+, \quad i = \overline{1, N}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — соответственно погрешности определения времени и концентрации. Полагают, что  $t_0$  и  $[A]_0$  измерены абсолютно точно. Каждое из условий (2) соблюдается, если выполнимо двойное неравенство (3), задающее “множество неопределенности” константы скорости:

$$k^- \leq k \leq k^+, \quad (3)$$

где  $k^- = \max k_i^-$ ,  $k^+ = \min k_i^+$  ( $i = \overline{1, N}$ ). Несколько иная формулировка условий (2) состоит в увеличении количества неравенств путем замены индексов 0 и  $i$  всевозможными парами индексов  $i$  и  $j$  при  $1 \leq i < j \leq N$  с соответствующей модификацией выражений (2) [1].

В [1] описан алгоритм, используемый для установления корректности оценок погрешностей, поскольку если  $k^- > k^+$ , то множество неопределенности пусто и величины  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  не

реальны. Хотя такой подход кажется весьма логичным, очевидно, что он позволяет найти лишь *нижнюю* оценку одной из погрешностей ( $\varepsilon_1$  или  $\varepsilon_2$ ) при заданном значении другой. Действительно, возрастание как  $\varepsilon_1$ , так и  $\varepsilon_2$  приведет к уменьшению  $k^-$  и к увеличению  $k^+$ , т. е. будет достигаться выполнимость условий (3). Неравенства (2), (3) не позволяют оценить погрешности сверху, если не принимать во внимание тривиальные ограничения  $\varepsilon_1 < \min_{1 \leq i \leq N} (t_i - t_0)$ ,  $\varepsilon_2 < \min_{1 \leq i \leq N} [A]_i$ , вытекающие из требования положительности времени и концентрации в (2). Однако в практике обработки экспериментальных данных представляют интерес как раз верхние оценки погрешностей, а использование нижних оценок не имеет никакого смысла.

Далее в работе [1] анализируется случай, когда  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  известны, а требуется найти множества неопределенности остальных величин, входящих в кинетическое уравнение (1), в частности, константы скорости  $k$ . Для этой цели авторы предлагают применять МЦН, считая, что приближением к неизвестному значению  $k$  служит центр отрезка  $[k^-, k^+]$ , а погрешность  $\varepsilon$  величины константы скорости равна половине длины этого отрезка (4):

$$\varepsilon = 0.5(k^+ - k^-). \quad (4)$$

“Нестатистический” способ оценивания погрешностей по уравнениям, аналогичным (4), обладает недопустимой детерминированностью, оперируя четкими границами доверительных интервалов. Это зачастую приводит к нелепым выводам. Например, появление экспериментального промаха, повышающего дисперсию определяемой величины, при использовании МЦН может сопровождаться снижением размера области неопределенности и, следовательно, уменьшением погрешности.

Последняя черта МЦН наряду с другими его противоречиями отмечалась ранее в публикации [2]. Остается непонятным отсутствие в работе [1] ссылки на эту статью. Очевидно, что обсуждаемый подход не позволяет получить сколько-нибудь надежные оценки погрешностей, а его использование для обработки экспериментальных данных представляется нецелесообразным.

## Список литературы

- [1] Белов В. М., Суханов В. А., Лагуткина Е. В. Интервальный подход при решении задач кинетики простых химических реакций. *Вычисл. технологии*, **2**, №1, 1997, 10–18.
- [2] Хлебников А. И. О методе центра неопределенности. *Журн. аналитич. химии*, **51**, №3, 1996, 347–348.

Поступила в редакцию 16 апреля 1998 г.