

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СВЯЗИ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С РАССРЕДОТОЧЕННЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ НА ЭЛЕКТРОДЕ

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Во многих областях науки и техники применяются простые статистические методы оценки связи между параметрами с рассредоточенными значениями [1–4 и др.]. Очевидно, что такая необходимость существует и для гальванотехники, в которой зачастую встречаются большие трудности в описании влияния многообразных факторов на процесс образования электрохимического материала. Однако несмотря на то, что при их использовании осуществляется метод оценки рассеивающей способности электролита [5–8], по нашему мнению, в гальванотехнике эти методы развиты недостаточно.

Цель настоящей работы – попытка использования простых статистических методов оценки связи между параметрами электрохимической системы с рассредоточенными значениями на электроде и рассмотрения некоторых направлений их практического применения в гальванотехнике.

1. Анализ недостатков некоторых показателей статистической оценки связи и принципы их построения

Рассмотрим недостатки нескольких показателей статистической оценки связи и принципы их построения, приведенные в [1–8].

1. Принцип количественного сравнения значений статистических единиц по их степени отклонения от средних значений в совокупностях. Данный принцип реализуется частично в коэффициенте рассеивающей способности (РС) электролита [5–8]

$$PC = \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - b_i|}{\sum_{i=1}^n |a_i - 1|} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $a_i = d_{k_i}(1)/d_{k_{cp}}(1)$ – относительные значения первичного распределения плотности тока $d_{k_i}(1)$ на участке i катода; $b_i = d_{k_i}(2)/d_{k_{cp}}(2)$ – относительные значения вторичного распределения плотности тока $d_{k_i}(2)$ или металла на участке i катода; $d_{k_{cp}}(1)$ и $d_{k_{cp}}(2)$ – средние значения статистических совокупностей параметров тока или металла.

Отметим, что, если заменить d_{k_i} на $d_{k_{cp}} + \Delta d_{k_i}$, выражение (1) примет вид

$$PC = \left(\frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{\Delta d_{k_i}}{d_{k_{cp}}} (1) - \frac{\Delta d_{k_i}}{d_{k_{cp}}} (2) \right|}{\sum_{i=1}^n \left| \frac{\Delta d_{k_i}}{d_{k_{cp}}} (1) \right|} \right) \cdot 100\%. \quad (2)$$

Таким образом, рассматриваемый принцип выполняется только при постоянных средних значениях совокупностей, а при постоянных отклонениях от среднего значения выполняется принцип сравнения средних значений. То есть коэффициент РС построен по крайней мере на двух принципах, которые можно реализовать только в частных случаях. Кроме этого:

- интервал принимаемых значений не ограничен;
- значение РС – отвлеченное число и не зависит от количества статистических единиц в совокупностях;
- статистический комплекс ограничивается двумя совокупностями.

2. Принцип количественного сравнения статистических единиц в комплексе по отклонению со средними значениями в совокупностях. Данный принцип реализуется в линейный коэффициент корреляции [1–4]:

$$r_{xy} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{\text{cov}(xy)}{s_x \cdot s_y}, \quad (3)$$

где x_i, y_i – статистические единицы в соответствующих совокупностях параметров X и Y ; \bar{x} и \bar{y} – средние значения в соответствующих совокупностях параметров X и Y ; $s_x \cdot s_y$ – среднее квадратическое отклонение в соответствующих совокупностях параметров X и Y ; $\text{cov}(xy)$ – ковариация между соответствующими совокупностями параметров X и Y ; r_{xy} принимает значения от -1 до +1.

Недостатки показателя r_{xy} :

– значение – отвлеченное число и не зависит от количества статистических единиц в совокупностях.

– оценка ограничивается двумя совокупностями и установлением линейной связи между параметрами оценки.

3. Принцип сравнения статистических единиц по их численному положению в совокупности. Данный принцип реализуется частично в ранговом коэффициенте К. Спирмена [4]:

$$r_S = 1 - \frac{6 \sum d^2}{n(n^2 - 1)} \quad \text{или} \quad r_S = \frac{3}{n-1} \left[\frac{4 \sum R_x R_y}{n(n+1)} - (n+1) \right], \quad (4)$$

где $d = R_x - R_y$ – разность между рангами статистических единиц сопряженных значений признаков X и Y ; n – число парных членов в комплексе; r_S принимает значения от -1 до +1.

Недостатки показателя r_S :

– значение – отвлеченное число и не зависит от количества статистических единиц в совокупностях;

– принцип оценки реализован частично, так как сравнение – косвенное (сравниваются занимаемые места в совокупностях);

– статистический комплекс ограничивается двумя совокупностями.

В результате вышепредставленного анализа в работе решались следующие задачи:

- 1) полная реализация принципа оценки связи в выражениях показателей;
- 2) определенность в значениях показателя оценки связи;
- 3) распространение принципов оценки на множественные комплексы;
- 4) учет влияния количества единиц в совокупностях на значения показателя связи;

2. Методы статистической оценки

Один из путей решения вышепоставленных задач описан в [9] и основывается на применении в выражениях показателей связи относительных отклонений статистических единиц и значений геометрических размеров участков электрода, характеризующихся специфическими отношениями между их сравниваемыми значениями.

В качестве одного из относительных отклонений статистической единицы использовано нормированное отклонение t , которое определяется выражением

$$t_i (X) = \frac{x_i - \bar{x}}{s_x}, \quad (5)$$

где x_i – статистическая единица совокупности параметра X ; \bar{x} – среднее значение статистической

совокупности параметра X , составленной из n единиц; $s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i - \bar{x}}{n-1}}$ – среднее квадратическое

отклонение статистической совокупности параметра X , составленной из n единиц.

Нормированные отклонения t позволяют сравнивать статистические единицы:

– по степени их отклонения от средней величины совокупности;

- по знаку их отклонения от средней величины совокупности;
- совокупностей с различными единицами измерения.

В качестве другого относительного отклонения использовано отклонение рядом стоящих статистических единиц, определяемых средним значением показателей в совокупности или выражением

$$\delta_j = \frac{(h_j - \bar{h})}{\varepsilon_x}, \quad (6)$$

где $h_j = x_i - x_{i+1}$ – отклонение рядом стоящими статистическими единицами x_i и x_{i+1} ;
 $\bar{h} = \frac{\sum_{j=1}^m [x_i - x_{i+1}]}{m} = \frac{\sum_{j=1}^m h_j}{m}$ – среднее значение отклонений рядом стоящих статистических единиц h_j в совокупности X ; $m = n - 1$ – число отклонений рядом стоящими статистическими

единицами x_i и x_{i+1} в совокупности X ; $\varepsilon_x = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m [x_i - x_{i+1}]^2}{m}}$ – среднее квадратическое отклонение рядом стоящими статистическими единицами x_i и x_{i+1} в совокупности X .

Относительное отклонение δ позволяет:

- характеризовать статистические единицы по степени их отклонения от рядом стоящей единицы, выраженной средней величиной таких отклонений в совокупности;
- характеризовать статистические единицы по знаку их отклонения рядом стоящей единицы, выраженной средней величиной таких отклонений в совокупности;
- сравнивать статистические единицы совокупностей с различными единицами измерения.

Значения геометрических размеров участков электрода, характеризующихся специфическими отношениями между сравниваемыми значениями статистических единиц, можно выразить, например, по отношению к общим размерам электрода.

Таким образом, для выражения показателей оценки связи между параметрами с рассредоточенными значениями предлагается использовать относительные отклонения статистических единиц в виде t и δ , а также размеры участков электрода, характеризующихся специфическими отношениями между единицами сравниваемых совокупностей.

3. Показатели связи, построенные по принципу сравнения статистических единиц по степени их отклонения в совокупностях

A_B-показатель представляет собой сумму разницы отношения нормированного отклонения t одного параметра к соответствующей величине других параметров и единицы, отнесенной к сумме абсолютных величин этой разницы. Показатель A_B описывается выражением

$$A_B(X_1 X_2 \dots X_k) = \frac{\sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{t_i(X_1)}{t_i(X_2)} - 1 \right) + \left(\frac{t_i(X_1)}{t_i(X_3)} - 1 \right) + \dots + \left(\frac{t_i(X_1)}{t_i(X_k)} - 1 \right) \right]}{\sum_{i=1}^n \left[\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_2)} - 1 \right| + \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_3)} - 1 \right| + \dots + \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_k)} - 1 \right| \right]}, \quad (7)$$

где k – число параметров в статистическом комплексе A_B ; n – число статистических единиц в совокупности X ; $t_i(X_{1,2\dots k})$ – нормированное отклонение статистической единицы i в совокупностях параметров $X_{1,2,\dots,k}$; $\sum_{i=1}^n \left[\left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_2)} - 1 \right| + \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_3)} - 1 \right| + \dots + \left| \frac{t_i(X_1)}{t_i(X_k)} - 1 \right| \right]$ – общий объем отношений параметра X_1 с параметрами $X_{2,3,\dots,k}$.

Таким образом, показатель A_B позволяет от общего объема отношений и в интервале ± 1 количественно сравнивать статистические единицы одного параметра по степени отклонения от среднего значения в совокупности с соответствующими величинами других параметров. Знак численного значения показателя A_B указывает, какой именно совокупности комплекса (первой, второй или множественной) принадлежит превосходство при таком сравнении.

B_B -показатель представляет собой сумму геометрических размеров участков электрода с нормированными отклонениями t одного параметра, большими по абсолютной величине соответствующих величин других параметров, отнесенную к геометрическим размерам электрода. Показатель B_B описывается выражением

$$B_B [X_1(X_2...X_k)] = \frac{\sum_{i=1}^p l_{|t_i| > |t_{2..k}|}}{L} \cdot 100\%, \quad (8)$$

где $X_1, X_2...X_k$ – параметры с распределенными значениями на электроде; $l_{|t_i| > |t_{2..k}|}$ – величина участка i электрода с абсолютными величинами нормированных отклонений параметра X_1 большими, чем соответствующие величины параметров $X_2, X_3...X_k$; p – количество участков на электроде с абсолютными величинами нормированных отклонений параметра X_1 , большими соответствующих величин параметров $X_2, X_3...X_k$; k – количество параметров в статистическом комплексе; L – общий геометрический размер электрода.

Таким образом, показатель B_B позволяет в интервале 0–1 (или 0–100%) сравнивать долю электрода со статистическими единицами одного параметра, большими по степени отклонения от среднего значения в совокупности, чем соответствующие величины других параметров.

C_B -показатель представляет собой сумму разницы отношения относительного отклонения δ одного параметра к соответствующей величине других параметров и единицы, отнесенной к абсолютным величинам этой разницы. Показатель C_B описывается выражением

$$C_B (X_1 X_2...X_k) = \frac{\sum_{j=1}^m \left[\left(\frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_2)} - 1 \right) + \left(\frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_3)} - 1 \right) + \dots + \left(\frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_k)} - 1 \right) \right]}{\sum_{j=1}^m \left[\left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_2)} - 1 \right| + \left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_3)} - 1 \right| + \dots + \left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_k)} - 1 \right| \right]}, \quad (9)$$

где $\delta_j(X_{1,2...k})$ – относительное отклонение δ между статистическими единицами i и x_{i+1} в совокупностях параметров $X_{1,2...k}$; $m = n - 1$ – количество относительных отклонений δ в статистических совокупностях параметров $X_{1,2...k}$; $\sum_{j=1}^m \left[\left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_2)} - 1 \right| + \left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_3)} - 1 \right| + \dots + \left| \frac{\delta_j(X_1)}{\delta_j(X_k)} - 1 \right| \right]$ – общий

объем отношений параметра X_1 с параметрами $X_{2,3...k}$.

Таким образом, показатель C_B позволяет от общего объема отношений и в интервале ± 1 количественно сравнивать статистические единицы одного параметра по степени отклонения рядом стоящих единиц по отношению к среднему значению таких отклонений в совокупности с соответствующими величинами других параметров. Знак численного значения показателя указывает, какой именно совокупности (первой, второй или множественной) принадлежит численное превосходство при таком сравнении.

D_B -показатель представляет собой сумму геометрических размеров участков электрода с относительными отклонениями δ одного параметра, по абсолютной величине большими, чем абсолютные значения соответствующих величин других параметров, отнесенных к общему геометрическому размеру электрода. Показатель D_B описывается выражением

$$D_B [X_1(X_2...X_k)] = \frac{\sum_{i=1}^q l_{|\delta_i| > |\delta_{2...k}|}}{L} \cdot 100\%, \quad (10)$$

где $l_{|\delta_i| > |\delta_{2...k}|}$ – величина участка электрода i с абсолютными значениями относительных отклонений δ параметра X_1 большими, чем соответствующие величины параметров $X_2, X_3...X_k$; q – количе-

ство участков на электроде с абсолютными значениями относительных отклонений δ параметра X_1 больше, чем соответствующие величины параметров $X_2, X_3 \dots X_k$.

Таким образом, показатель D_B позволяет в интервале 0–1 (или в %) оценить долю электрода с отклонениями рядом стоящих единиц одного параметра большими, чем соответствующие величины других параметров.

4. Показатели связи, построенные по принципу сравнения статистических единиц по знаку их отклонения в совокупностях

E_B -показатель представляет собой сумму произведений нормированных отклонений одного параметра с соответствующими значениями других параметров, отнесенную к сумме абсолютных величин этих произведений. Показатель E_B описывается выражением

$$E_B [X_1(X_2 \dots X_k)] = \frac{\sum_{i=1}^n [t_i(X_1) \cdot t_i(X_2) + \dots + t_n(X_1) \cdot t_n(X_k)]}{\sum_{i=1}^n |t_i(X_1) \cdot t_i(X_2)| + \dots + |t_n(X_1) \cdot t_n(X_k)|}, \quad (11)$$

где $\sum_{i=1}^n |t_i(X_1) \cdot t_i(X_2)| + |t_i(X_1) \cdot t_i(X_3)| + \dots + |t_n(X_1) \cdot t_n(X_k)|$ – общий объем отношений параметра X_1 с параметрами $X_{2,3 \dots k}$.

Таким образом, показатель E_B позволяет от общего объема отношений и в интервале ± 1 количественно сравнивать статистические единицы одного параметра по знаку отклонения от средней величины в совокупности с соответствующими величинами других показателей. Знак численного значения показателя E_B указывает, какой именно совокупности комплекса (первой, второй или множественной) принадлежит превосходство при таком сравнении.

F_B – показатель представляет собой сумму геометрических размеров участков электрода с нормированными отклонениями t одного параметра, знаки которых совпадают со знаками соответствующих величин других параметров, отнесенную к геометрическим размерам электрода. Показатель F_B описывается выражением

$$F_B [X_1(X_2 \dots X_k)] = \frac{\sum_{i=1}^r l_{i,x_1(x_2 \dots x_m)}^t}{L} \cdot 100\%, \quad (12)$$

где $l_{i,x_1(x_2 \dots x_m)}^t$ – величина участка i электрода с нормированными отклонениями t параметра X_1 одного знака и соответствующими величинами параметров $X_2, X_3 \dots X_k$; r – количество участков на электроде с нормированными отклонениями параметра X_1 одного знака и соответствующими величинами параметров $X_2, X_3 \dots X_k$.

Таким образом, показатель F_B позволяет в интервале значений 0–1 (или 0–100%) сравнивать долю электрода со статистическими единицами одного параметра, одинаковым знаком отклонения по отношению к среднему значению совокупности с соответствующими величинами других параметров.

G_B -показатель представляет собой сумму произведений относительных отклонений δ одного параметра к соответствующим значениям других параметров, отнесенной к сумме абсолютных величин этих произведений. Показатель G_B описывается выражением

$$G_B [X_1(X_2 \dots X_k)] = \frac{\sum_{j=1}^m [\delta_j(X_1) \cdot \delta_j(X_2) + \dots + \delta_m(X_1) \cdot \delta_m(X_k)]}{\sum_{j=1}^m |\delta_j(X_1) \cdot \delta_j(X_2)| + \dots + |\delta_m(X_1) \cdot \delta_m(X_k)|}, \quad (13)$$

где $\sum_{j=1}^m |\delta_j(X_1) \cdot \delta_j(X_2)| + \dots + |\delta_m(X_1) \cdot \delta_m(X_k)|$ – общий объем отношений параметра X_1 с параметрами $X_{2,3 \dots k}$.

Таким образом, показатель G_B позволяет от общего объема отношений и в интервале ± 1 количественно сравнивать статистические единицы одного параметра по знаку отклонения от средней величины отклонений рядом стоящих единиц в совокупности с соответствующими величинами других показателей. Знак численного значения показателя G_B указывает, какой именно совокупности комплекса (первой, второй или множественной) принадлежит превосходство при таком сравнении.

H_B -показатель представляет собой сумму геометрических размеров участков электрода с относительными отклонениями δ одного параметра, знаки которых совпадают со знаками соответствующих величин других параметров, отнесенной к геометрическому размеру электрода. Показатель H_B описывается выражением

$$H_B [X_1(X_2 \dots X_m)] = \frac{\sum_{i=1}^s l_{i,x_1(x_2 \dots x_m)}^\delta}{L} \cdot 100\%, \quad (14)$$

где $l_{i,x_1(x_2 \dots x_m)}^\delta$ – величина участка i электрода с относительными отклонениями δ параметра X_1 одного знака и соответствующими величинами параметров $X_2, X_3 \dots X_k$; s – количество участков на электроде с относительными отклонениями δ параметра X_1 одного знака и соответствующими величинами параметров $X_2, X_3 \dots X_k$.

Таким образом, показатель H_B позволяет в интервале значений 0–1 (или 0–100%) сравнивать долю электрода со статистическими единицами одного параметра одинакового знака по отношению к среднему значению отклонений рядом стоящих единиц в совокупности с соответствующими величинами других параметров.

5. Показатели оценки доли установленной связи в статистическом комплексе

γ_B -показатель представляет собой число относительных отклонений в совокупностях по отношению к сумме этого числа и количества точек в совокупностях второстепенных показателей, у которых относительные отклонения меняют свой знак. Показатель γ_B оценивает долю связи, установленной показателями A_B, B_B, C_B и D_B , и описывается выражением

$$\gamma_B(X_1 \dots X_k) = \frac{n(m)}{n(m) + a^\pm} \cdot 100\%, \quad (15)$$

где $n(m)$ – количество одного типа относительных отклонений для статистических единиц совокупности; a^\pm – количество точек в совокупностях второстепенных параметров X_2, \dots, X_k , где относительные отклонения одного типа меняют свой знак.

Таким образом, показатель γ_B позволяет в интервале 0–1 (или 0–100%) оценить долю установленной связи в комплексе в зависимости от размера совокупностей и количества точек в совокупностях, где отношения относительных отклонений в комплексе могут быть неопределенными.

η_B -показатель представляет собой число относительных отклонений в совокупностях по отношению к сумме этого числа и количества точек в комплексе, где число отклонений меняет свой знак самостоятельно и одновременно. Показатель η_B оценивает долю связи, установленной показателями E_B, F_B, G_B и H_B , и описывается выражением

$$\eta_B(X_1, \dots, X_k) = \frac{n(m)}{n(m) + (c^\pm + d^\pm)} \cdot 100\%, \quad (16)$$

где c^\pm – количество точек в статистических совокупностях $X_{1,2,\dots,k}$, где относительные отклонения одного типа меняют самостоятельно свой знак; d^\pm – количество точек в статистических совокупностях $X_{1,2,\dots,k}$, где относительные отклонения одного типа меняют одновременно свой знак.

Таким образом, показатель η_B позволяет в интервале 0–1 (или 0–100%) оценить долю установленной связи в комплексе в зависимости от размера и количества точек в совокупностях, где произведение относительных отклонений не реализует принцип сравнения статистических единиц комплекса.

6. Примеры практического применения разработанных параметров оценки связи

Пример 1

Если заменить в выражении (2) отношение $\Delta d_{k_i} / d_{k_{cp}}$ на нормированное отклонение t , то новый показатель комплекса (условно Y) будет определяться суммой абсолютной разницы нормированных отклонений, отнесенной к сумме соответствующих абсолютных величин первичного распределения плотности тока, или

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^n |t_i(1) - t_i(2)|}{\sum_{i=1}^n |t_i(1)|}, \quad (17)$$

где $t_i(1)$ и $t_i(2)$ – нормированные значения для распределяемых величин параметров $X(1)$ и $X(2)$ соответственно.

Рассмотрим значения показателя Y на методическом примере оценки рассеивающей способности электролита из [6]. Пример описан для случая применения угловой ячейки Хула с пятисекционным разборным катодом и средней плотностью первичного распределения тока $0,5 \text{ А/дм}^2$. В табл. 1 представлены исходные данные для расчета рассеивающей способности электролита $0,5 \text{ н. азотнокислого свинца}$. Кроме этого, для общего анализа отклонений в совокупностях приведены коэффициенты вариации Cv , которые позволяют сравнивать совокупности параметров с различными единицами измерения. Коэффициент вариации рассчитан по формуле

$$Cv = (s_x / \bar{x}) \cdot 100\%, \quad (18)$$

где s_x – среднее квадратическое отклонение статистической совокупности X ; \bar{x} – среднее значение статистической совокупности X .

Как видно из табл. 1, наибольшее значение коэффициентов вариации Cv первичного (57,3%) и вторичного (52,7%) распределений плотности тока, а наименьшее значение – у количества металла (31,1%).

Результаты расчета показателей РС и Y приведены в табл. 2.

Таблица 1. Исходные данные статистических совокупностей [6] для оценки показателя РС $0,5 \text{ н. азотнокислого свинца}$

Параметры электролиза с распределенными значениями на катоде	Средние величины \bar{x}	Коэф. вариации $Cv, \%$	Статистические единицы				
			1	2	3	4	5
Плотность первичного распределения катодного тока, А/дм^2	0,5	57,3	1	0,58	0,445	0,31	0,16
	a_i		2,00	1,165	0,890	0,620	0,320
	t_i		1,743	0,288	-0,192	-0,662	-1,185
Падение напряжения на сопротивлениях ΔU_n , мВ	5,83	52,7	10,5	6,10	5,75	3,80	3,00
	b_i		1,865	1,085	0,985	0,675	0,535
	t_i		1,601	0,093	-0,027	-0,696	-0,970
Распределение металла Δm_n , г	0,135	31,1	0,2	0,145	0,120	0,105	0,095
	b_i		1,500	1,090	0,900	0,790	0,720
	t_i		1,550	0,243	-0,358	-0,716	-0,942

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, значения показателей РС намного больше, чем значения показателя Y . Более того, знак числителя показателя Y (для первично-вторичных нормированных отклонений) отрицателен (-0,009), а для первичного и количества металла – положителен (0,213). Исходя из этого, можно заключить, что сумма значений нормированных отклонений вторичного распределения плотности тока больше, чем аналогичная сумма первичного, а у первичного больше, чем у количества металла, то есть значения показателя Y качественно и количественно расходятся со значениями коэффициентов вариации Cv и РС.

Таким образом, абсолютные значения числителя в выражениях (2) и (17) не дают необходимой информации о характере связи между параметрами с рассредоточенными значениями на электроде.

Таблица 2. Показатели РС электролита, приведенные в [6] и рассчитанные согласно выражению (17)

Показатели оценки связи	Статистические комплексы	
	Первичное и вторичное распределения плотности тока	Первичное распределение плотности тока и количества металла
PC [2]	44%	63%
Y (4)	0,002 (-0,009)	0,052 (0,213)

Пример 2

В табл. 3 представлены относительные отклонения δ данных из табл.1, а на рис. 1 – графическое распределение относительных отклонений t и δ .

Таблица 3. Относительные отклонения для исходных данных статистических совокупностей [6]

Параметры электролиза с распределенными значениями на катоде	Относительные отклонения δ_j статистических единиц			
	1	2	3	4
Плотность первичного распределения катодного тока, А/дм ²	0,857	-0,300	-0,310	-0,248
Падение напряжения на сопротивлениях ΔU_n , мВ	1,032	-0,623	0,031	-0,439
Распределение металла Δm_n , г	0,929	-0,026	-0,355	-0,532

Результаты расчета показателей связи A_B, B_B, C_B, D_B и доли установленной связи показателей γ_B и η_B приведены в табл. 4 и 5. На рис. 1,а представлены кривые на катоде нормированных отклонений t первичного распределения плотности тока (кривая 1), вторичного распределения плотности тока (кривая 2) и количества металла (кривая 3). Там же выделены и участки катода, где абсолютное значение нормированных отклонений первичного распределения плотности тока t_1 больше соответствующих величин вторичного распределения t_2 и количества металла t_3 , где таковые отклонения вторичного распределения плотности тока t_2 больше соответствующих величин количества металла t_3 .

Исходя из значений показателя A_B , представленных в табл. 4, можно сказать, что отклонения t первичного распределения плотности тока по абсолютной величине численно выше, чем вторичного распределения (на 0,989 от единицы) и металла (на 0,023 от единицы). Аналогичная тенденция сохраняется и для множественного показателя первичного распределения плотности тока (0,971). Однако абсолютные показатели t количества металла численно превосходят значения вторичного распределения плотности тока на - 0,923 (табл. 4).

Таким образом, для одних и тех же совокупностей и принципов оценки связи между ними значения показателей C_V, PC, Y и A_B качественно и количественно не совпадают.

Показатель B_B , рассчитанный графически, наибольший у комплекса первично-вторичного распределения плотности тока (0,874), а наименьший – у комплекса вторичного распределения и количества металла (0,265) (рис. 1,а и табл. 4). Для комплекса первичного распределения плотности тока и количества металла показатель B_B равен множественному комплексу первичного распределения плотности тока (0,484). При этом доля установленной связи для показателей A_B и B_B довольно

высокая: $\gamma_B = (71,4-83,3)\%$. По-видимому, на высокие значения γ_B оказывают влияние форма ячейки, а также, видимо, свойства электролита.

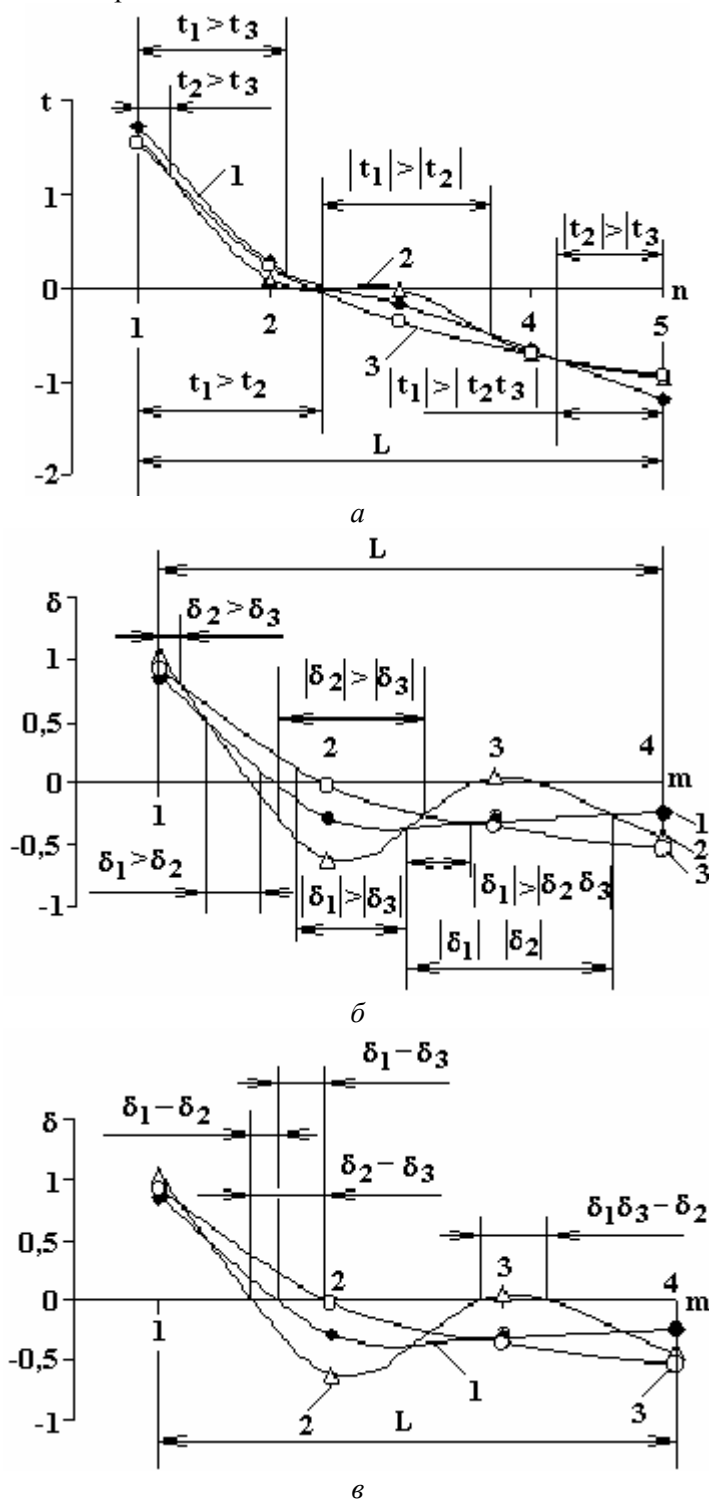


Рис. 1. Распределения на катоде нормированных отклонений t (а) в точках n и относительных отклонений δ (б и в) в точках m первичного распределения плотности тока (кривая 1), вторичного распределения плотности тока (кривая 2) и количества металла (кривая 3) по результатам оценки РС электролита 0,5 н. $Pb(NO_3)_2$ в угловой ячейке по [6]

Значения показателя C_B указывают на то, что абсолютные значения относительных отклонений δ в совокупности первичного распределения плотности тока численно уступают вторичному распределению на -1,00 от единицы, а распределения количества металла превосходят на 0,870 от единицы. Относительные отклонения δ первичного распределения плотности тока также численно

уступают множественной совокупности, составленной из вторичного распределения плотности тока и количества металла на -0,105 от единицы.

Таблица 4. Показатели связи A_B, B_B, C_B, D_B и доли установленной ими связи γ_B для статистических комплексов, представленных в [6]

Показатели оценки связи и их доли	Статистические комплексы, образованные на катоде			
	Первичное и вторичное распределения плотности тока	Первичное распределение плотности тока и количества металла	Вторичное распределение плотности тока и количества металла	Первично-вторичное распределение плотности тока и количества металла
A_B	0,989	0,023	-0,923	0,971
B_B	0,874	0,484	0,265	0,484
$\gamma_B(A_B, B_B)$	0,833	0,833	0,833	0,714
C_B	-1	0,870	0,897	-0,105
D_B	0,606	0,353	0,813	0,129
$\gamma_B(C_B, D_B)$	0,571	0,8	0,8	0,5

На рис. 1,б представлены кривые распределения относительных отклонений δ и графического расчета показателя D_B на катоде. Первичное распределение плотности тока – кривая 1, вторичное распределение плотности тока – кривая 2 и распределение количества металла – кривая 3. На рис. 1,б выделены участки катода, где абсолютные величины относительных отклонений первичного распределения плотности тока δ_1 больше, чем соответствующие величины вторичного распределения δ_2 и количества металла δ_3 ; относительные отклонения вторичного распределения плотности тока δ_2 больше соответствующих величин количества металла δ_3 . Как видно из табл. 4 и рис. 1,б, значения показателя D_B больше варьируют от комплекса к комплексу, чем значения показателя C_B . Доли установленной связи показателями C_B и D_B высоки ($\gamma_B \approx 62,5-83,3\%$).

Результаты расчета показателей связи E_B, F_B, G_B, H_B и их доли η_B представлены в табл. 5. На рис. 1,в показано графическое распределение относительных отклонений δ и участки катода для расчета показателя H_B .

Таблица 5. Показатели связи E_B, F_B, G_B, H_B и их доли установленной ими связи η_B для статистических комплексов, представленные в [6]

Показатели оценки связи	Статистические комплексы, образованные на катоде			
	Первичное и вторичное распределения плотности тока	Первичное распределение плотности тока и количества металла	Вторичное распределение плотности тока и количества металла	Первично-вторичное распределение плотности тока и количества металла
E_B	1,00	1,00	1,00	1,00
F_B	1,00	1,00	1,00	1,00
η_B	0,833	0,833	0,833	0,714
G_B	0,98	1,00	0,98	1,00
H_B	0,863	0,913	0,917	0,788
η_B	0,571	0,8	0,571	0,500

На рис. 1,б представлены кривые распределения на катоде относительных отклонений δ для первичного (кривая 1), вторичного распределения плотности тока (кривая 2) и количества металла (кривая 3). Там же выделены участки катода, где знаки относительных отклонений первичного распределения плотности тока δ_1 совпадают с соответствующими величинами вторичного распределения δ_2 и количества металла δ_3 , а знаки относительных отклонений вторичного распределения плотности тока δ_2 совпадают с соответствующими величинами количества металла δ_3 . В табл. 5 указаны результаты расчета значений показателя F_B .

Как видно из данных табл. 5, значения показателей связи E_B, F_B, G_B, H_B близки к единице, а доли их оценки η_B существенно отличаются: высокие – для E_B, F_B (0,714–0,833) и средние – для G_B, H_B (0,5–0,8).

Таким образом, несмотря на то что статистические данные методического примера [6] получены в ячейке, где степени взаимосвязи между параметрами скрыты, применение разработанных методов и показателей оценки связи позволяют ее установить.

Пример 3

Рассмотрим разработанные методы и показатели, используя оценки связи параметров состава композиционного осадка, который сформирован на основе железа, в проточной ячейке [10] при режиме электролиза и составе электролита-суспензии, pH=1,7; $i_k=50$ А/дм²; $T=40$ °С; 50 г/л. Среднее значение концентрации дисперсной фазы в металле 20,8%.

Значения нормированных t и относительных δ отклонений для статистических единиц совокупностей распределения на катоде объемов композиционного осадка V_k , металла V_m , дисперсной фазы V_p и концентрации дисперсной фазы p_V указаны в табл. 6. На рис. 2 представлены графические распределения этих совокупностей на катоде.

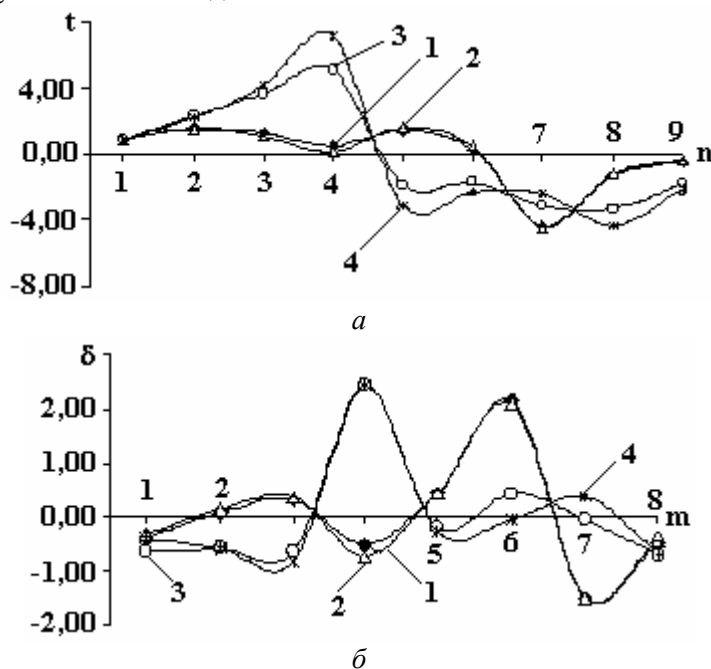


Рис. 2. Распределения на катоде нормированных отклонений t (а) в точках n и относительных отклонений δ (б) в точках m количества композиционного осадка (кривая 1), железа (кривая 2), дисперсной фазы (кривая 3) и концентрации дисперсной фазы (кривая 4) по [10]

Расчеты некоторых показателей связи приведены в табл. 7. Как видно из табл. 7 и рис. 2,а, показатель A_B для комплекса композиционный осадок–металл $V_k : V_m$ составляет 0,203 при $\gamma_B=0,9$, то есть на катоде нормированные отклонения композиционного осадка чуть больше, чем нормированные отклонения количества металла. Однако по отношению ко всем остальным элементам значения показателя A_B для объема композиции отрицательны, то есть отклонения объемов композиции меньше, чем у всех остальных ее элементов, причем доли установленных связей высоки: $\gamma_B = (0,75–0,9)$.

Для процесса формирования композиции особый интерес представляют значение показателя A_B для комплекса распределения объема дисперсной фазы и ее концентрации $V_p : P_V$. В этом примере равномерность распределения количества дисперсной фазы выше, чем распределение ее концентрации (-0,617). Представляют интерес и комплексы распределения железо–дисперсной фазы $V_m : V_p$ и $V_m : P_V$. Значения показателя A_B данных комплексов показывают, что равномерность распределения объема железа существенно выше объема дисперсной фазы (-0,886) и ее концентрации (-0,776).

Значения показателя C_B комплексов $V_k : V_m$ и $V_k : V_p$ показывают, что степень изменения объема композиции по длине катода меньше, чем у металла (-0,442), однако больше, чем у дисперсной фазы (0,507). Особый интерес для исследования процесса могут представлять значения показателя C_B комплексов $V_m : V_p$ и $V_m : P_V$, которые показывают, что степень изменения объема металла больше объема дисперсной фазы (0,474), однако полностью уступает степени изменения концентрации дисперсной фазы (-1,000). При этом доля оценки связи показателя C_B ниже, чем у A_B .

Таблица 6. Относительные отклонения совокупностей, распределяемых на катоде объемов композиционного осадка V_k , металла V_m , дисперсной фазы V_p и концентрации дисперсной фазы P_V

Стат. ед.	Нормированные отклонения t				Относительные отклонения δ			
	$t(V_k)$	$t(V_m)$	$t(V_p)$	$t(P_V)$	$\delta(V_k)$	$\delta(V_m)$	$\delta(V_p)$	$\delta(P_V)$
1	1,00	1,00	1,00	1,00	-	-	-	-
2	1,66	1,60	2,40	2,27	-0,41	-0,34	-0,65	-0,42
3	1,35	1,16	3,67	4,19	0,06	0,12	-0,60	-0,58
4	0,53	0,17	5,05	7,12	0,30	0,36	-0,64	-0,83
5	1,42	1,69	-1,98	-3,13	-0,52	-0,75	2,45	2,46
6	0,35	0,51	-1,71	-2,37	0,42	0,44	-0,23	-0,29
7	-4,39	-4,48	-3,21	-2,50	2,16	2,12	0,42	-0,07
8	-1,39	-1,23	-3,36	-4,39	-1,52	-1,51	-0,08	0,37
9	-0,53	-0,42	-1,87	-2,19	-0,50	-0,43	-0,68	-0,65

Таблица 7. Значения показателей связи комплексов, составленных из распределяемых на катоде элементов композиционного осадка

Комплексы	A_B	γ_B	C_B	γ_B	E_B	η_B	G_B	η_B
$V_k : V_m$	0,203	0,9	-0,442	0,727	0,327	0,9	1,000	0,667
$V_k : V_p$	-0,886	0,9	0,507	0,667	0,804	0,818	0,011	0,667
$V_k : P_V$	-0,773	0,9	-1,000	0,667	0,713	0,818	-0,657	0,615
$V_m : V_p$	-0,776	0,9	0,474	0,667	0,740	0,818	-0,190	0,615
$V_m : P_V$	-0,776	0,9	-1,000	0,667	0,615	0,818	-0,757	0,615
$V_p : P_V$	-0,617	0,9	-0,865	0,667	1,000	0,900	0,985	0,615
$V_m(V_p P_V)$	-0,776	0,818	-0,533	0,5	0,676	0,750	-0,499	0,471
$V_k(V_m V_p P_V)$	-0,755	0,75	-0,530	0,4	0,871	0,75	0,539	0,400

Значения показателя E_B для вышепредставленных комплексов положительны, а это значит, что у элементов композиции положительная корреляция преобладает над отрицательной. Однако для комплекса $V_k : V_m$ данная корреляция самая низкая (0,327), а для $V_p : P_V$ – самая высокая (1,000). При этом показатель доли установленных связей высок: $\eta_B = 0,75-0,9$.

Значение показателя G_B исследуемых комплексов значительно разнообразнее показателя E_B . Так, например, если в комплексе $V_k : V_m$ направления изменения объемов полностью совпадают (1,000), то в комплексе $V_k : P_V$ в основном не совпадают (-0,657). С другой стороны, если для множе-

ственного комплекса $V_m(V_pP_V)$ направления изменения объемов не совпадают (-0,499), то для множественного комплекса $V_k(V_mV_pP_V)$ они в основном совпадают (0,539). Однако доли их оценки невысоки: $\eta_B = 0,4-0,667$.

Таким образом, процесс формирования композиционного осадка можно изучить полнее при использовании нескольких принципов оценки связи между параметрами с рассредоточенными значениями на электроде.

Выводы

1. Связи между параметрами с рассредоточенными значениями на электроде можно успешно изучить на основе сравнения статистических совокупностей путем использования принципов:

- по знаку отклонения от средних значений совокупностей;
- по степени отклонения от средних значений совокупностей;
- по знаку отклонения рядом стоящих статистических единиц от среднего значения таких отклонений в совокупностях;
- по степени отклонения рядом стоящих статистических единиц от среднего значения таких отклонений в совокупностях;
- по величине участков электрода с характерными отношениями между статистическими единицами.

2. Выражения показателей оценки связи между параметрами с рассредоточенными значениями на электроде можно успешно построить на основе относительных отклонений статистических единиц.

3. Показано, что полученные статистические методы оценки позволяют установить наличие таких связей между распределенными параметрами, которые недоступны для существующих методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: Наука. 1982. 608 с.
2. *Лакин Г.Ф.* Биометрия. М.: Высш.шк., 1990. 352 с.
3. *Zaman Constantin.* Econometria/ Pro Democraia. 1998. 300 p.
4. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1970. 720 с.
5. *Гнусин И.П., Маслий А.И.* Приближенная оценка рассеивающей способности по металлу //Журнал прикладной химии, 1969. Т. 42. С. 563–569.
6. *Цупак Т.Е., Новиков В.Т., Начинов Г.Н., Ваграмян Т.А.* Лабораторный практикум по технологии электрохимических покрытий. М.: Химия, 1980. С. 16–19.
7. ГОСТ 9.309-86 Покрытия гальванические. Определение рассеивающей способности электролитов при получении покрытий.
8. *Гамбург Ю.Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
9. Cerere de brevet. MD. Nr. dep. a 2004 0218, Cl. Int⁷ G 01 N 3/56, Metodă de estimare a capacității de repartiție a electrolitului suspensie / Borțoi T.
10. *Borțoi T. MD.* Dispozitiv pentru depunerea acoperirilor compoziționale (11) Nr.b. 1674 (51) C 25 D 5/00, 17/00.

Поступила 23.03.06

Summary

The methods of quantitative – quality standard of statistical connection between parameters of electrochemical system with the distributive values on an electrode are submitted. It is shown, that comparison of statistical units of estimation parameters can be carried out by the following principle: to a sign on a deviation from average values of sets; degrees of a deviation from average values of sets; to a sign and a degree of a deviation from near stand units, related to average value of such deviation in sets; in relative sizes of sites of an electrode with characteristic relations between statistical units. As a resultant of application of the proposed methods of a relations parameters estimation between the distributed parameters are developed. Application of similar statistical estimations allows to establish availability of relations between the distributed parameters on an electrode, inaccessible other methods.