

Московский Государственный технический университет им. Н.Э. Баумана.
А. Г. АНДРЕЕВ, С. П. ЕРКОВИЧ, Н. С. КУЛЕБА

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Методические указания к лабораторной работе О-11 по курсу общей физики
Под редакцией В. Н. Корчагина
Издательство МГТУ, 1990.

Описываются рефрактометр ИРФ-454 и методика определения с его помощью концентрации двухкомпонентных растворов на основе метода регрессионного анализа. Предназначены для студентов 2-го курса.

Цель работы - изучение рефрактометра Аббе, измерение показателей преломления жидкостей и твердых тел, изучение зависимости показателя преломления жидкости от температуры, измерение концентрации двухкомпонентного раствора регрессионным методом рефрактометрического анализа, определение оптимального числа опытов методом планирования физического эксперимента.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Совокупность методов экспериментального исследования свойств веществ по их показателям преломления - рефрактометрический анализ - предполагает необходимость достаточно точного и оперативного измерения показателя преломления. Этой цели служат приборы, называемые рефрактометрами (от латинского слова рефракция, что означает преломление). Широкое распространение получил технический рефрактометр Аббе (например, типа ИРФ-454). Принцип действия такого рефрактометра основан на измерении предельного угла преломления или на явлении полного внутреннего отражения на границе раздела двух сред.

Понятие предельного угла вытекает из закона преломления света, который формулируется следующим образом: преломленный луч лежит в плоскости падения; отношение синуса угла падения ε к синусу угла преломления ε' (рис. 1) не зависит от угла падения и равно отношению показателя преломления второй среды к показателю преломления первой, т.е.

$$\sin \varepsilon / \sin \varepsilon' = n_2 / n_1$$

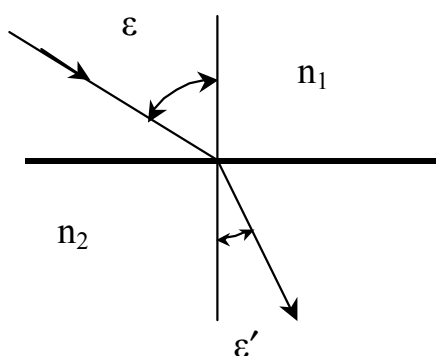


Рис. 1

Из этой формулы следует, что при переходе света из среды с меньшим показателем преломления в среду с большим показателем преломления преломленный луч приближается к нормали, с увеличением угла падения ε от нуля до $\pi/2$ (скользящий луч) угол преломления ε' растет от нуля до некоторого предельного значения β .

В результате в преломленных лучах образуется резкая граница между светлой и темными об-

ластями. Из закона преломления при $\varepsilon = \pi / 2$ и $\varepsilon' = \beta$ следует, что $\sin\beta = n_1/n_2$, т.е. предельный угол преломления зависит только от отношения показателей преломления двух сред. Следовательно, зная показатель преломления одной из сред и определяя на опыте предельный угол, можно найти показатель преломления второй среды. Метод скользящего луча, использующий

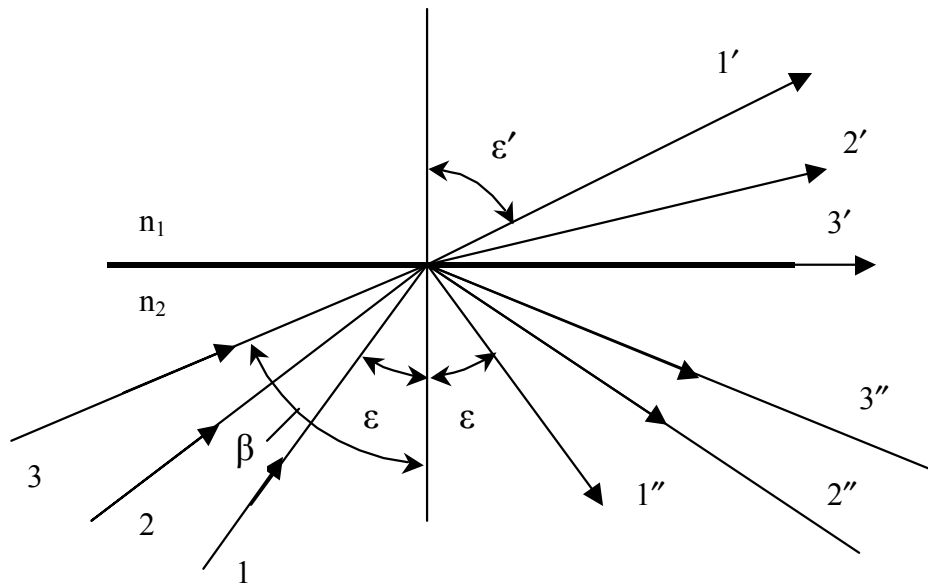


Рис.2

понятие предельного угла преломления при переходе света из среды с меньшим показателем преломления в среду с большим показателем, применяют для измерения показателей преломления прозрачных жидкостей и твердых тел.

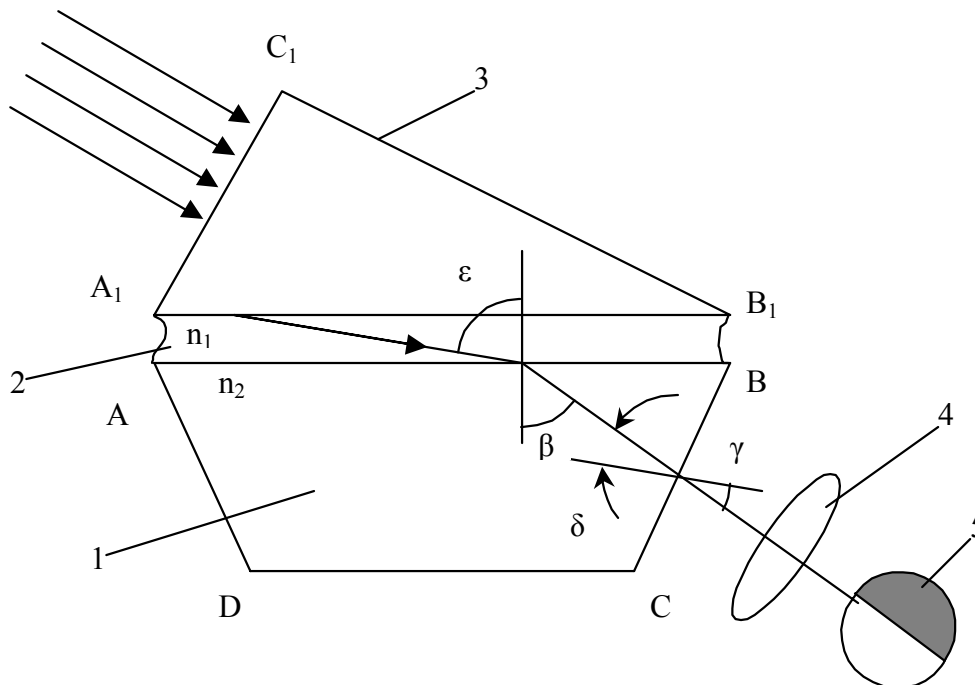


Рис. 3

Показатели преломления окрашенных, полупрозрачных и мутных сред определяют в отраженном свете, используя полное внутреннее отражение. В этом случае луч света падает на границу раздела двух сред со стороны оптически более плотной среды ($n_2 > n_1$). Для углов паде-

ния ε , меньших предельного β , свет частично проникает в среду с показателем преломления n_1 , а частично отражается. При $\beta \leq \varepsilon \leq \pi/2$ преломленный луч отсутствует и наступает полное отражение (рис. 2). В результате этого в отраженных лучах образуется граница в направлениях, по которым можно наблюдать либо свет (полное отражение), либо полутень (частичное отражение).

Соотношение между значениями предельного угла и показателями преломления сред в этом случае такое же, как и в методе скользящего луча, т.е. $\sin \beta = n_1/n_2$.

Основной частью рефрактометра являются две стеклянные призмы 1 и 3 (рис. 3), изготовленные из стекла с большим показателем преломления (в частности, измерительная призма 1). Рабочий зазор 2 между гранями A_1B_1 и AB составляет около 0,1 мм и служит для помещения исследуемой жидкости. Рассмотрим действие блока призм при определении показателя преломления прозрачной жидкости методом скользящего луча.

Лучи света проходят осветительную призму 3, рассеиваясь на выходе матовой гранью A_1B_1 , входят в исследуемую жидкость и падают на полированную грань AB измерительной призмы 1. Поскольку на рефрактометре исследуются вещества, показатель преломления которых n_1 меньше показателя преломления измерительной призмы n_2 , то лучи всех направлений, преломившись на границе жидкости и призмы, войдут в измерительную призму 1.

Учитывая, что $\varepsilon = \pi/2$, дважды применяем закон преломления:

$$1/\sin \beta = n_2/n_1, \quad (1)$$

$$\sin \delta / \sin \gamma = 1/n_2, \quad (2)$$

используя теперь соотношение между углами β и δ

$$\delta = \alpha - \beta, \quad (3)$$

получим выражение, связывающее показатель преломления исследуемой жидкости с преломляющим углом α измерительной призмы и углом γ выхода луча из измерительной призмы:

$$n_1 = \sin \alpha \sqrt{n_2^2 - \sin^2 \gamma - \cos \alpha \sin \gamma} \quad (4)$$

Если свет, выходящий из грани BC , пропустить через собирающую линзу 4, то в фокальной плоскости 5 наблюдается резкая граница света и темноты. Граница рассматривается с помощью еще одной линзы - окуляра, образующего совместно с линзой 4 зрительную трубу, установленную на бесконечность.

В общей фокальной плоскости этих линз находятся изображения шкалы показателя преломления и указателей (штрих и перекрестие). В поле зрения окуляра одновременно можно увидеть только часть изображения шкалы и часть поля сфокусированных лучей, выходящих из призмы 1. Вращая систему призм 1 и 3 и, следовательно, изменяя наклон предельного пучка лучей относительно оси зрительной трубы, можно добиться, чтобы граница света и тени оказалась в поле зрения окуляра и совпала с положением указателя. При вращении системы призм поворачивается и шкала показателя преломления, установленная на пластине, жестко связанной с системой призм. Значение показателя преломления жидкости отсчитывается по шкале при совпадении границы света и тени с перекрестием. Поскольку зависимость n от α (формула (4)) нелинейная, шкала прибора должна быть неравномерной, а это требует обязательной юстировки прибора перед началом работы. На рис. 4 изображена упрощенная оптическая схема рефрактометра ИРФ-454. Зеркало 4 делает прибор более компактным; шкала 8 поворачивается вместе с блоком призм 2 и 5, за которыми расположено защитное стекло 3; узел 6 - компенсатор - является важным измерительным элементом рефрактометра.

Если источник света не является монохроматическим, то наблюдаемая в окуляре трубы граница света и темноты часто оказывается размытой и окрашенной из-за дисперсии показателя преломления исследуемого вещества (т.е. из-за зависимости n от длины волны λ). Для того чтобы получить в этом случае резкое изображение границы, на пути лучей, выходящих из призмы 1, помещают компенсатор с переменной дисперсией. Компенсатор содержит две одинаковые дисперсионные призмы Амичи (призмы Π_1 и Π_2 на рис. 4), каждая из которых состоит из трех склеенных призм, обладающих различными показателями преломления и различной дисперсией. Призмы рассчитываются так, чтобы монохроматический луч с длиной волны $\lambda_D = 589,3$ нм

(среднее значение длины волны желтого дублета натрия) не испытывал отклонения. Лучи с другими длинами волн отклоняются в ту или иную сторону. Если положение призм соответствует рис. 4, то дисперсия двух призм равна удвоенной дисперсии каждой из них. При повороте одной из призм Амичи на 180° относительно другой (вокруг оптической оси) полная дисперсия компенсатора оказывается равной нулю, так как дисперсия одной из призм скомпенсирована дисперсией другой. В зависимости от взаимной ориентации призм дисперсия компенсатора изменяется в пределах от нуля до удвоенного значения дисперсии одной из призм. За призмами расположена система линз с перекрестием 7.

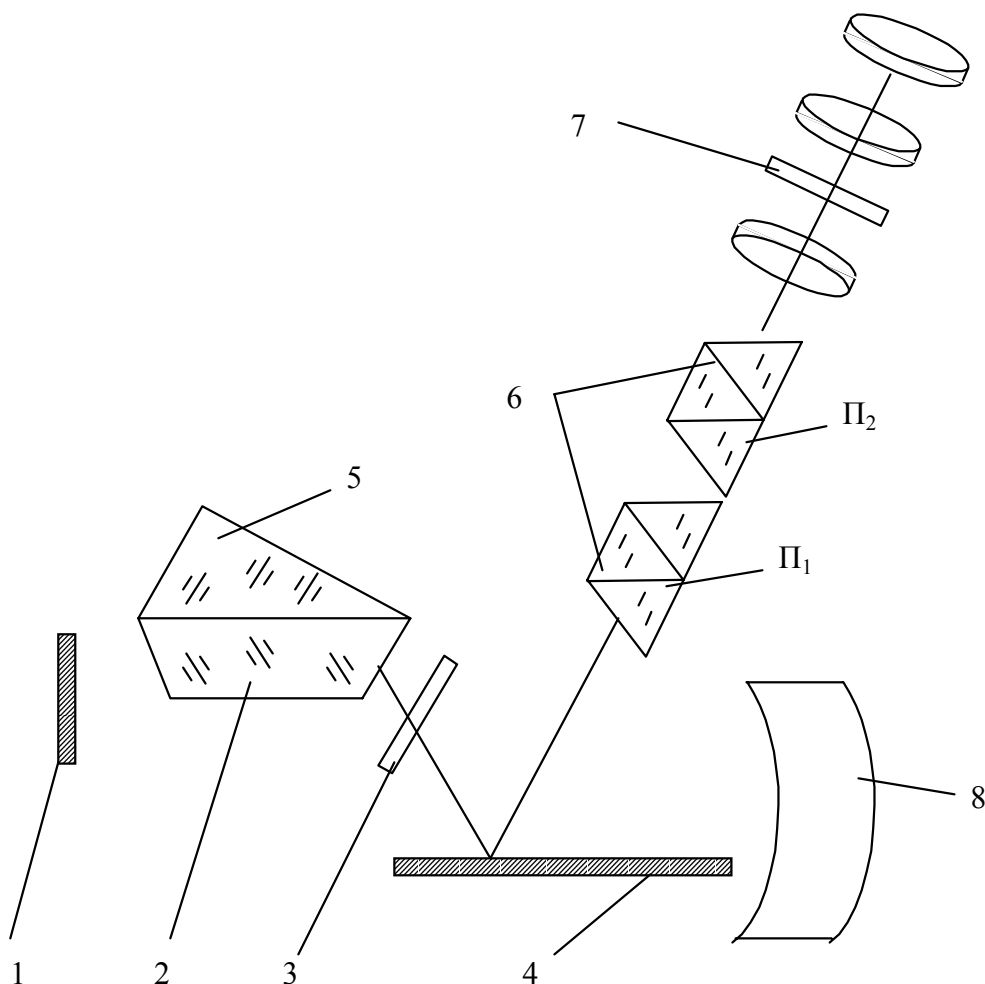


Рис.4

Для поворота призм относительно друг друга служат специальная рукоятка и система конических шестерен, с помощью которых призмы одновременно поворачиваются в противоположных направлениях. Вращая ручку компенсатора, следует добиться того, чтобы граница света и тени в поле зрения стала достаточно резкой. Положение границы при этом соответствует длине волны λ_D , для которой обычно и приводятся значения показателя преломления.

В некоторых случаях, когда дисперсия исследуемого вещества особенно велика, диапазон компенсатора оказывается недостаточным и четкой границы получить не удастся. В этом случае рекомендуется устанавливать перед осветителем желтый светофильтр.

Поскольку условия, определяющие предельный угол, в методе скользящего луча и в методе полного внутреннего отражения совпадают, положение линии раздела в обоих случаях также оказывается одинаковым, лишь светлое и темное поле меняются местами.

Рефрактометр Аббе можно использовать и для измерения показателя преломления твердых тел. И в этом случае применимы как метод полного внутреннего отражения, так и метод

скользящего луча. Исследуемый образец должен иметь плоскую полированную поверхность, этой поверхностью он прижимается к поверхности АВ призмы 1 (см. рис. 3), призма 3 при этом отклоняется в сторону. Для обеспечения оптического контакта в зазор между соприкасающимися поверхностями вводится тонкий слой иммерсионной жидкости, показатель преломления n которой удовлетворяет условию $n_1 \leq n \leq n_2$, где n_1 - показатель преломления исследуемого образца, а n_2 - показатель преломления призмы 1.

При выполнении этого условия слой жидкости не искажает результатов измерения. Обычно для создания оптического контакта используют монобромнафталин, показатель преломления которого для желтых линий натрия $n_D = 1,66$.

При данных температуре и длине волны показатели преломления различных сред являются важнейшими постоянными, характеризующими вещество. Измерение показателей преломления может быть использовано для исследования веществ, и круг задач, решаемых рефрактометрическим методом, чрезвычайно широк - от анализа газовых смесей до контроля технологических процессов при органическом синтезе.

В основе рефрактометрического метода исследования лежит формула Лоренц-Лоренца, связывающая показатель преломления n изотропного вещества с числом молекул N в единице объема и поляризуемостью α молекул вещества.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \approx \frac{1}{3} N \alpha \quad (5)$$

Часто выражение (5) представляют в виде

$$r = \frac{1}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \text{const} \quad (6)$$

где r - так называемая удельная рефракция вещества, которая не зависит от его плотности.

Для воды, например, на длине волны λ_D $r_B = 0,206 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, для глицерина $r_{ГЛ} = 0,221 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Там же показано, что удельная рефракция смеси двух веществ в хорошем приближении равна сумме вкладов от каждого вещества, т.е.

$$r_{\text{см}} = \frac{C_1}{100} r_1 + \frac{C_2}{100} r_2 \quad (7)$$

где C_1 и C_2 - содержание компонентов в смеси, %; r_1 и r_2 - удельные рефракции этих компонентов. Соотношение (7) приводит к вполне определенной зависимости показателя преломления смеси, например двух жидкостей с различными показателями, от концентрации одного из компонентов в смеси. В самом деле, при увеличении концентрации, скажем, глицерина в водном растворе следует ожидать увеличения показателя преломления смеси, поскольку $n_{ГЛ} = 1,470$, а $n_B = 1,333$.

Зависимость показателя преломления двухкомпонентного раствора от концентрации C , вообще говоря, существенно нелинейная, но в малом диапазоне изменения показателя преломления с хорошим приближением аппроксимируется линейной функцией.

В данной работе рефрактометрический анализ используется для определения концентрации раствора глицерина в дистиллированной воде. Для выполнения этой задачи предварительно устанавливается корреляционная зависимость между концентрацией и показателем преломления в виде уравнения регрессии, полученного на основании серии опытов с растворами известных концентраций.

Как отмечалось выше, измерение показателя преломления вещества, как важнейшей оптической постоянной, осуществляется при определенной температуре. Это связано с тем, что показатели преломления вещества, особенно жидкости, в значительной мере зависят от температуры. В частности, для воды эта зависимость имеет вид

$$n(t) = n_{20} - \beta(t - 20),$$

где n_{20} - показатель преломления жидкости при температуре 20°C , на которую рассчитана шкала рефрактометра; $\beta = 8 \cdot 10^{-5} \text{ 1/град}$ - температурный коэффициент показателя преломления воды.

С учетом этой зависимости в конструкции рефрактометра предусмотрено термостатирование.

Измерение показателя преломления осуществляется рефрактометром ИРФ-454.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА.

Экспериментальная установка, предназначенная для выполнения комплекса задач, указанных в начале данного описания, состоит из рефрактометра ИРФ-454 с рефрактометрическим блоком для измерения показателей преломления в диапазоне от 1,2 до 1,7, циркуляционного термостата для проверки зависимости показателя преломления жидкости от температуры, набора стеклянных пластин для определения показателя преломления твердых веществ, осветителя, набора сосудов с растворами глицерина в воде различной концентрации.

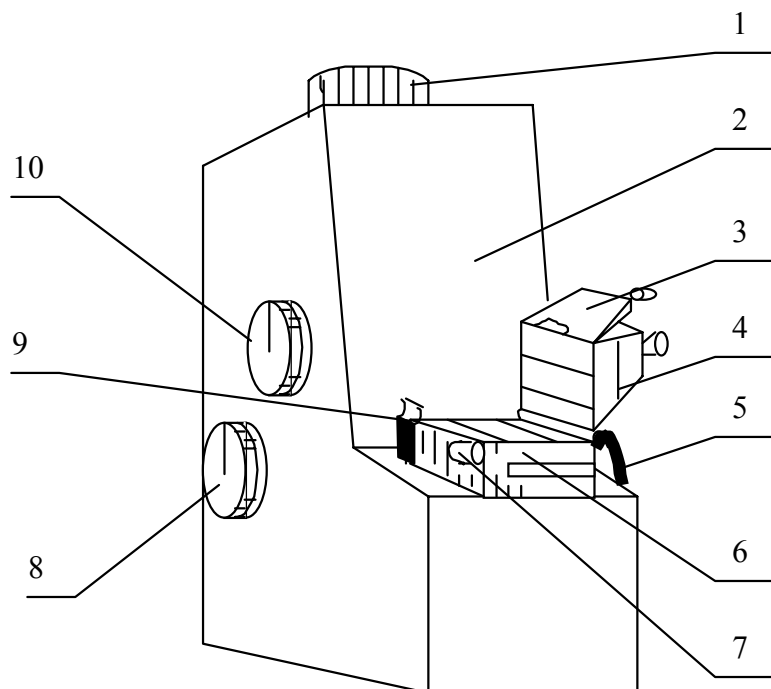


Рис.5

Рефрактометр ИРФ-454 состоит из следующих основных частей (рис. 5): корпуса 2, зрительной трубы с окуляром 1 и рефрактометрического блока 3, нижняя часть которого является измерительной призмой, а верхняя - осветительной. Рефрактометрический блок жестко соединен со шкалой отсчетного устройства, расположенного внутри корпуса прибора. Чтобы найти границу раздела и совместить ее с перекрестием сетки, необходимо, вращая маховичок 8, наклонить рефрактометрический блок до нужного положения. Для устранения окрашенности наблюдаемой границы раздела служит компенсатор. Маховичком 10 можно вращать призмы компенсатора одновременно в разные стороны, устраняя при этом цветную кайму границы раздела. Исследуемая жидкость подсвечивается зеркалом 6 (на рис. 5 оно показано в закрытом положении), а шкала показателей преломления - зеркалом 5. Приборная погрешность рефрактометра ИРФ-454 равна $5 \cdot 10^{-4}$.

Циркуляционный термостат представляет собой питаемый от осветительной сети нагреватель воды, заполняющей замкнутый контур и циркулирующей благодаря различию плотностей холодной и горячей воды на входе и выходе термостата. Каналы рефрактометрического блока являются элементами контура.

Контроль температуры осуществляется термометром, помещаемым в специальное гнездо 7 рефрактометрического блока.

ВЫПОЛНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Настроить прибор по показателю преломления дистиллированной воды, который равен 1,333.

Для этого необходимо:

- а) установить зеркало 5 (см. рис. 5) по отношению к внешнему источнику света так, чтобы в окуляре 1 наблюдался ярко освещенный квадрат со шкалой; вращая окуляр зрительной трубы, сфокусировать шкалу;
- б) отжав крюк 9, отвести вверх осветительную призму (на рис. 5 она показана в отведенном положении) и протереть поверхности измерительной и осветительной призм тряпочкой, смоченной в спирте; на полированную грань измерительной призмы 1 нанести пипеткой 2... 3 капли дистиллированной воды (при этом не следует касаться пипеткой призмы, чтобы не поцарапать ее поверхность); возвратив призму 1 (см. рис. 3) в исходное положение, направить свет от осветителя на грань A_1C_1 верхней призмы (при измерении методом скользящего луча) через открытую заслонку 4 (см. рис. 5) или с помощью зеркала 6 (на рис. 4 обозначено 1) - на грань AD нижней призмы (при измерении по методу полного внутреннего отражения); в первом случае должно быть закрыто зеркало 6, во втором случае - заслонка 4; дистиллированная вода должна заполнить весь зазор между гранями осветительной и измерительной призм;
- в) вращая маховичок 8, добиться появления в поле зрения границы раздела светлого и темного полей в окуляре зрительной трубы; вращением маховичка компенсатора 10 устранить цветную кайму границы раздела; с помощью маховичка 8 установить по шкале показателей преломления $n=1,333$. При этом граница раздела должна совпадать с перекрестием штрихов в окуляре;
- г) если при установке $n=1,333$ на шкале граница раздела не совпадает с перекрестиями штрихов, то с помощью специального ключа следует добиться этого совпадения (обратиться к лаборанту); после этого прибор считается настроенным и можно приступать к выполнению работы.

1. Проверить зависимость показателя преломления от температуры.

Для этого включить вилку термостата в сеть, поставить выключатель термостата в положение «вкл», а переключатель режима нагрева - в положение «1». Нагревать жидкость в термостате до температуры 50...60° С, затем термостат выключить, и по мере остывания жидкости через каждые 5° записывать значения показателя преломления в табл. 1.

Таблица 1

$t, ^\circ\text{C}$	50	45	40	35	30	25	20
n							

Примечание. Шкала показателей преломления рассчитана для температуры 20 °С, и при повышенных температурах измерения нужно вводить поправки, учитывающие температурный коэффициент преломления стекла измерительной призмы. В данной работе это не делается.

2. Измерить показатели преломления твердых тел (контрольной пластинки и других образцов), используя как метод скользящего луча, так и метод полного внутреннего отражения. Сравнить результаты, полученные при измерении показателя преломления двумя способами.

Для этого нужно перед началом работы откинуть осветительную призму, повернув ее на угол 100°. Протереть поверхности измерительной призмы и образца. На полированную поверхность нанести небольшую каплю иммерсионной жидкости и наложить образец на измерительную призму. При умеренном нажиме на него иммерсионная жидкость должна распределяться равномерно по всей поверхности и не выступать за ее края. Интерференционные полосы в слое иммерсионной жидкости располагают с помощью легких нажимов на образец параллельно падающему свету. Число интерференционных полос должно быть не более трех.

Установка образца является идеальной при одноцветной окраске плоскости соприкосновения образца и призмы. При работе по методу скользящего луча образец должен иметь полированную боковую поверхность, сквозь которую в него проникает свет (рис.6).

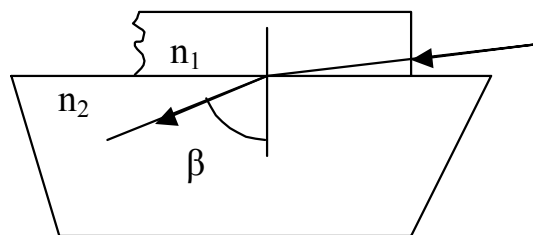


Рис.6

3. Измерить показатель преломления n десяти растворов глицерина в дистиллированной воде с известной концентрацией (C , %).

Измерить показатель преломления раствора с неизвестной концентрацией. Результаты измерения занести в табл. 2.

Таблица 2

№ опыта	Показатель преломления X	Концентрация Y
1		
...		
10		
Показатель преломления раствора с неизвестной концентрацией $n = \dots$		

После выполнения эксперимента необходимо протереть тряпочкой, смоченной спиртом, поверхности измерительной и осветительной призмы. Пробирки с исследуемыми растворами поставить на свое место в коробку.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Выбор типа кривой регрессии

Выбор типа кривой регрессии обычно основывается на экспериментальных данных и логическом анализе. С целью предварительной проверки предполагаемого вида зависимости следует построить по экспериментальным данным на миллиметровой бумаге график зависимости $C=f(n)$.

2. Проверка гипотезы о линейной зависимости между n и C . По результатам измерений вычислить статистические показатели эксперимента:

а) среднеквадратические отклонения

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (\bar{x} - x_i)^2}, \quad S_y = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (\bar{y} - y_i)^2} \quad (8)$$

где N - число измерений; \bar{y} и \bar{x} - средние значения концентраций и показателя преломления; y_i и x_i - их численные значения в опыте номер i ;

б) коэффициент ковариации

$$K_{xy} = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (\bar{x} - x_i)(\bar{y} - y_i) \quad (9)$$

в) коэффициент корреляции

$$r = \frac{K_{xy}}{S_x S_y} \quad (10)$$

Вычисления следует выполнять на калькуляторе по прилагаемым к нему программам. Резуль-

таты вычислений занести в табл. 3.

Таблица 3

	n, x	C, y	$\bar{x} - x_i$	$\bar{y} - y_i$	$(\bar{x} - x_i)(\bar{y} - y_i)$	$(\bar{x} - x_i)^2$	$(\bar{y} - y_i)^2$
1							
...							
10							
	$\bar{x} = \dots$	$\bar{y} = \dots$			$\Sigma = \dots$	$\Sigma = \dots$	$\Sigma = \dots$
$S_X = \dots, S_Y = \dots, K_{XY} = \dots, r = \dots$							

Учитывая, что результаты измерений показателя преломления n получены с 4 значащими цифрами, следует величины S_X, S_Y, K_{XY} вычислить с точностью до 4 значащих цифр.

Если коэффициент корреляции удовлетворяет неравенству

$$|r| \sqrt{N-2} / \sqrt{1-r^2} > t_{\alpha}(f)$$

то с вероятностью $(1 - \alpha)$ можно считать, что величины x и y действительно связаны линейной зависимостью. Значения $t_{\alpha}(f)$ квантилей распределения Стьюдента для различных уровней значимости α и числа степеней свободы $f=N-2$ приведены в таблицах имеющихся в лаборатории. С помощью этих таблиц и вышенаписанного критерия следует проверить гипотезу о линейной зависимости между показателем преломления и концентрацией при уровне значимости $\alpha=0,1$. Записать в отчете, подтверждается ли экспериментом рассматриваемая гипотеза.

3. Расчет параметров уравнения регрессии. Принимая, на основании проверки по п. 2, уравнение регрессии в виде линейной связи

$$y_X = a_0 + a_1 x \quad (11)$$

рассчитать параметры a_0 и a_1 по соотношениям

$$a_0 = \bar{y} - K_{XY} \bar{x} / S_X^2, \quad a_1 = K_{XY} / S_X^2 \quad (12)$$

Вычисления должны быть выполнены с точностью до 4 значащих цифр. Записать в отчете уравнение регрессии (11) с полученными коэффициентами a_0 и a_1 .

4. Концентрация неизвестного раствора глицерина в воде вычисляется по результату измерения его показателя, значение которого подставляется вместо величины X в правую часть уравнения регрессии (11). Вычисления выполнить с точностью до 4 значащих цифр.

5. Зависимость показателя преломления от температуры определяется по методике, аналогичной п. 4.

Используя формулы (8) и (9), где x и y - температура и показатель преломления воды соответственно, получить уравнение регрессии в виде $y_X = a_0 + a_1 x$. По экспериментальным данным рассчитать a_0 и a_1 с помощью соотношения (12). Вычисления должны быть выполнены с точностью до 4 значащих цифр.

Построить график зависимости $n=f(t)$ (в соответствии с полученным уравнением), на котором указать экспериментальные точки, взятые из табл. 2.

6. Вычисление погрешности. Для определения погрешности концентрации вычисляется (с точностью до 2 значащих цифр) S_{YX} - выборочное стандартное отклонение экспериментальных значений y_i от условных математических ожиданий y_X :

$$S_{YX} = \left[\frac{1}{N-2} S_Y^2 (1-r^2) \right]^{0,5}$$

Далее задается уровень значимости α (рекомендуется принять $\alpha = 0,1$), определяется по таблицам, имеющимся в лаборатории, значение квантиля распределения Стьюдента $t_{\alpha}(f)$ при $f=N-2$, и вычисляются границы доверительного интервала

$$\Delta C = t_{\alpha}(f) S_{YX} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{(N-1)S_x^2}} \quad (13)$$

Эта величина и является погрешностью измерения. Необходимо иметь в виду, что погрешность ΔC , вычисляемая по (13), получена без учета приборной погрешности, что допустимо, если приборная погрешность $\Delta C_{\text{ПРИБ}}$ мала по сравнению с ΔC . Если же $\Delta C_{\text{ПРИБ}}$ сравнима с ΔC или превосходит ее, то вместо (13) в качестве доверительного интервала следует взять

$$\Delta C_{\text{ПОЛН}} = \left[(\Delta C)^2 + (t_{\alpha}(\infty)/3)^2 (\Delta C_{\text{ПРИБ}})^2 \right]^{0,5}$$

где $\Delta C_{\text{ПРИБ}}$ - среднеквадратическая погрешность, связанная с предельной погрешностью прибора δ соотношением

$$\Delta C_{\text{ПРИБ}} = r S_Y \delta / S_X = K_{XY} \delta / S_X^2 = a_1 \delta, \quad (14)$$

где r - коэффициент корреляции.

Предельная погрешность прибора ИРФ-454 $\delta = 5 \cdot 10^{-4}$. Результаты, полученные по пп. 4 и 5, записать в виде

$$C = \bar{C} \pm \Delta C, \%$$

7. Планирование эксперимента. По условию выполнения данной работы уравнение регрессии получено на основании результатов $N = 10$ опытов с растворами известных концентраций. При таком небольшом числе калибровочных опытов результирующая погрешность должна быть заметно больше приборной $\Delta C_{\text{ПРИБ}}$. Для того чтобы реализовать точность измерений, максимально возможную для данного прибора, необходимо увеличить число опытов N до такого оптимального значения $N_{\text{ОПТ}}$, когда ΔC снизится до значения $\Delta C_{\text{ПРИБ}}$. Дальнейшее увеличение числа опытов сверх $N_{\text{ОПТ}}$ не приведет к уменьшению погрешности и, следовательно, усложнит проведение эксперимента. Проблема определения оптимального числа опытов - одна из важнейших задач планирования эксперимента.

В данной работе исходными данными для планирования эксперимента являются: выборочная дисперсия S_{YX}^2 , полученная на десяти опытах, уровень значимости α и приборная погрешность $\Delta C_{\text{ПРИБ}}$. Оптимальное число опытов находят из уравнения

$$N_{\text{ОПТ}} = t_{\alpha}^2(f) S_{YX}^2 / (\Delta C_{\text{ПРИБ}})^2 \quad (15)$$

методом итераций с использованием таблиц для $t_{\alpha}(f)$. Для этого подставляют в (15) значения S_{YX} и $\Delta C_{\text{ПРИБ}}$, полученные на основании выполненных измерений, а также значение $t_{\alpha}(f)$ взятое из таблиц для числа степеней свободы $f = N - 2$. Вычисленное по этим данным оптимальное число измерений следует рассматривать как первое приближение, которое обозначим через $N_{\text{ОПТ1}}$. Второе приближение $N_{\text{ОПТ2}}$ вычисляется по той же формуле (15) при тех же S_{YX} и $\Delta C_{\text{ПРИБ}}$, но с подстановкой нового значения $t_{\alpha}(f)$ при $f = N_{\text{ОПТ1}} - 2$. Для третьего приближения $N_{\text{ОПТ3}}$ подставляется $t_{\alpha}(f)$ при $f = N_{\text{ОПТ2}} - 2$ и т.д. до приближения к асимптотическому результату. Обычно достаточно трех итераций.

В рассматриваемой работе рекомендуется вычислить $N_{\text{ОПТ}}$ при уровне значимости $\alpha = 0,1$ и записать в отчете, сколько опытов следовало бы добавить к уже выполненным, чтобы получить предельно достижимую на приборе ИРФ-454 точность измерений.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как устроен рефрактометр Аббе?
2. Почему нижнюю поверхность осветительной призмы делают матовой?
3. Показать, что применение иммерсионной жидкости не меняет градуировку рефрактометра.
4. Какими данными надо располагать для определения оптимального числа опытов?
5. Для чего используют уравнение регрессии в данной работе?

6. Какими мерами можно снизить $N_{\text{ОПТ}}$ в данной работе, не меняя прибора и уровня значимости?

ЛИТЕРАТУРА

1. Савельев И.В. Курс общей физики: В 3-х т. Т. 2. М.: Наука, 1978.
2. Еркович С. А. Применение регрессивного и корреляционного анализа для обработки результатов измерений в физическом практикуме. М.: ВЗМИ, 1983.
3. Зажигаев А.С., Кишьян А. А., Романиков Ю.И. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. М.: Атомиздат, 1978.
4. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. Гл. II, § 2, 3.
5. Таблицы физических величин: Справочник /Под. ред. Кикоина И.К.: Атомиздат, 1976, С. 634... 635.