ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ **Математические методы анализа**
Т. 72 **№ 1** **1974**

В. В. ЦИБАНОВ, К. Б. ЗАБОРЕНКО, И. О. БОГАТЫРЕВ

О ВЫБОРЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ ВЕСОВ ПРИ РАСЧЕТЕ СТУПЕНЧАТЫХ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Московский государственный университет им. Ломоносова)

При вычислении констант устойчивости комплексных соединений методом наименьших квадратов (м.н.к.) часто приходится сталкиваться с обработкой зависимостей, нелинейных относительно неизвестных параметров [1-5]. Расчеты при этом весьма трудоемки, поэтому исходное уравнение преобразованиями или заменой переменных (методом *выравнивания* [6]) стараются привести к линейному виду. Формальное использование метода выравнивания, поскольку он нарушает строгость м.н.к., может привести к получению параметров, не удовлетворяющих условию минимума суммы квадратов отклонений для исходной нелинейной зависимости.

В данной работе рассмотрены источники искажений, возникающих в результате использования метода выравнивания при расчетах ступенчатых констант устойчивости.

Вычисление суммарных ступенчатых констант устойчивости комплексных соединений состава MA_j, $\beta_j = C_{MA_j} \big/ \left(m \cdot a^j\right)$, $(j = 1, 2, ..., l)$ по м.н.к. из функции образования [7]

$$\overline{n}(a) \equiv \frac{C_A - a}{C_M} = \sum_{j=1}^{l} j\beta_j a^j \bigg/ \left(1 + \sum_{j=1}^{l} \beta_j a^j\right) \qquad (1)$$

сводится к определению параметров β_j зависимости (1) по k значениям экспериментально найденных величин $\overline{n}_i, a_i$ $(i = 1, 2, ..., k)$. Здесь C_{MA_j}, m и a – концентрации j-го комплекса, свободного металла M и лиганда A; C_A и C_M – суммарные концентрации лиганда и металла.

Оценки неизвестных параметров $\tilde{\beta}_j$ находят [5, 8-11] из условия минимума линейного функционала

$$\Phi\left(\tilde{\vec{\beta}}\right) = \sum_{i=1}^{k} p_i \left(\sum_{j=1}^{l} x_{ij}\tilde{\beta}_j - b_i\right)^2, \qquad (2)$$

где $p_i = 1 \big/ \sigma^2_{\Delta_i}$ - статистический вес i – того условного уравнения

$$\sum_{j=1}^{l} x_{ij}\tilde{\beta}_j = b_i + \Delta_i, \quad (i = 1, ..., k), \qquad (3)$$

$\sigma^2_{\Delta_i}$ - дисперсия погрешностей Δ_i в i – той серии измерений. Выражения для коэффициентов x_{ij} и свободного члена b_i зависят от способа преобразования уравнения (1) к линейному виду, например:

$$x_{ij} = \left(C_A - a_i - jC_M\right) \cdot a_i^j, \quad b_i = 0 \qquad [8], \qquad (4)$$

$$x_{ij} = \left(j - \overline{n}_i\right) \cdot a_i^j, \quad b_i = \overline{n}_i \qquad [5, 9], \tag{4'}$$

$$x_{ij} = \left(j/\overline{n}_i - 1\right) \cdot a_i^j, \quad b_i = 1 \qquad [10], \tag{4''}$$

$$x_{ij} = \frac{\left(j - \overline{n}_i\right)}{1 - \overline{n}_i} \cdot a_i^{j-1}, \quad b_i = \frac{\overline{n}_i}{\left(1 - \overline{n}_i\right) \cdot a_i} \qquad [10]. \tag{4'''}$$

Вычисление $\widetilde{\beta}_j$ и их среднеквадратичных ошибок $S_{\widetilde{\beta}_j}$ сводится к решению системы нормальных уравнений $\partial \Phi\left(\vec{\widetilde{\beta}}\right) \Big/ \partial \beta_j = 0, \quad (j = 1, ..., l)$ [12]. Вследствие того что экспериментальные оценки погрешностей исходных данных $\overline{n}_i, a_i$ получить довольно трудно, в работе [10] было предложено считать наблюдения равноточными ($\sigma_{\Delta_i}^2$ = const) и проводить расчеты с весами $p_i = 1$. Аналогичные допущения делаются и в других работах [5, 11, 13].

Нами замечено, что расчет констант устойчивости с единичными весами часто дает точечные значения параметров $\vec{\widetilde{\beta}}$, неудовлетворительно описывающие исходные данные $\overline{n}_i, a_i$. В ряде случаев получаются лишенные физического смысла отрицательные значения β_j и большие среднеквадратичные ошибки $S_{\widetilde{\beta}_j}$, не позволяющие надежно оценить даже порядок искомых величин. Подобные результаты были получены также в работе [10] и трактовались как следствие несостоятельности положенной в основу расчета гипотезы относительно состава образующихся в системе комплексных частиц либо недостаточной точностью исходной информации.

На самом деле подобные искажения обусловлены нарушением принципа м.н.к. вследствие преобразования исходной модели [6]. Оценки $\vec{\widetilde{\beta}}$ - случайные величины, зависящие от распределения погрешностей Δ_i линейных условных уравнений (3), и следовательно – от распределения погрешностей $\delta_{\overline{n}_i}$ и δ_{a_i} экспериментальных данных $\overline{n}_i, a_i$ и способа выравнивания модели (1). При отсутствии корреляции между $\delta_{\overline{n}_i}$ и δ_{a_i} для дисперсии $\sigma_{\Delta_i}^2$ погрешностей Δ_i имеем:

$$\sigma_{\Delta_i}^2 = \left(\frac{\partial Y}{\partial \overline{n}}\right)^2 \sigma_{\overline{n}_i}^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial a}\right)^2 \sigma_{a_i}^2, \tag{5}$$

где $Y \equiv \sum_{j=1}^{l} x_{ij} \beta_j + b_i$, а $\sigma_{\overline{n}_i}^2$ и $\sigma_{a_i}^2$ - дисперсии погрешностей $\delta_{\overline{n}_i}$ и δ_{a_i} в i-той серии наблюдений.

Из (5) следует, что при неизменной базе данных $\overline{n}_i$, a_i распределение погрешностей Δ_i зависит от способа записи линейных условных уравнений (3), т.е. оценки $\vec{\widetilde{\beta}}$ при $p_i = 1$ будут зависеть от того, какие из преобразований (4-4''') использованы для выравнивания модели (1). Например, если x_{ij} и b_i вычисляются по (4''), то

$$\sigma_{\Delta_i}^2 = \left[\frac{1}{\overline{n}}\left(1 + \sum_{j=1}^{l} \beta_j a^j\right)\right]^2 \sigma_{\overline{n}_i}^2 + \left[\sum_{j=1}^{l} j\left(j/\overline{n} - 1\right) a^{j-1} \beta_j\right]^2 \sigma_{a_i}^2. \tag{6}$$

Величина a в эксперименте может меняться в широких пределах (на несколько порядков). Поэтому равноточность исходных данных $\bar{n}_i$, a_i (независимость $\sigma^2_{\bar{n}_i}$, $\sigma^2_{a_i}$ от i) не влечет за собой равноточности линейных условных уравнений (3), и проведение расчетов ступенчатых констант устойчивости линейным м.н.к. с единичными весами не оправдано. Требуется введение весовых множителей $p_i = 1/\sigma^2_{\Delta_i}$ [12], где $\sigma^2_{\Delta_i}$ надлежит вычислять по формуле (5) с учетом вида преобразований (4-4'''). Например, в случае (4''), относя погрешности эксперимента к ординатам $\bar{n}$ точек $\bar{n}_i$, a_i ($\sigma^2_{a_i} << \sigma^2_{\bar{n}_i}$) и полагая, что измерения $\bar{n}_i$ равноточны ($\sigma^2_{\bar{n}_i} = const$), получим следующее выражение для статистических весов:

$$p_i = 1/\sigma^2_{\Delta_i} = \bar{n}_i^2 \Bigg/ \left(1 + \sum_{j=1}^{l} \beta_j a_i^j\right)^2 . \qquad (6)$$

Выражение (6) может быть также получено на основании результатов работы Лелеянова [14]. Представление (1) в линейном виде $g_i = h\left(a_i, \bar{n}_i, \vec{\beta}\right)$ с использованием (4'') эквивалентно следующим преобразованиям:

$$g = \bar{n} \cdot u + v; \;\; h\left(a, \bar{n}, \vec{\beta}\right) = \frac{\sum_{j=1}^{l} j\beta_j a^j}{1 + \sum_{j=1}^{l} \beta_j a^j} \cdot u + v ,$$

где

$$u = 1 + \sum_{j=1}^{l} \beta_j a^j \Big/ \bar{n}, \quad v = -\sum_{j=1}^{l} \beta_j a^j ,$$

откуда для весового множителя $p_i \equiv 1/\left(g'_{\bar{n}}\right)_i^2 = 1/u_i^2$ сразу получаем формулу (6).

Можно показать, что независимо от выбора соотношений (4-4''') в выражение для статистических весов входят неизвестные параметры $\vec{\beta}$, поэтому использование линейного м.н.к. в рассматриваемой задаче, строго говоря, не избавляет от необходимости прибегнуть к итерации. Однако опыт показал, что выравнивание с введением статистических весов имеет преимущества по сравнению с нелинейным оцениванием [15], поскольку

- существенно сокращается объем вычислений,
- обеспечена быстрая сходимость итерации практически при любом разумном выборе начального приближения $\vec{\beta}^{(0)}$, в частности можно положить на первом шаге $p_i = 1$ либо $\forall \beta_j^{(0)} = 1$,
- при вычислении начальных оценок $\vec{\beta}^{(0)}$ из функции образования каким-либо приближенным методом [7] хорошие результаты получаются уже при однократном использовании процедуры линейного м.н.к.

В качестве примера рассмотрим результаты расчета ступенчатых констант устойчивости комплексных аммиакатов меди в системе Cu(II)-NH_3 (ионная сила раствора μ = 2.0, температура 303^0K) [16] (см. табл. 1 и рисунок).

Таблица 1

Исходные данные для расчетов

i	C_M	C_A	pa = pNH$_3$ (*)	a_i	$\overline{n}_i$
1	0.02057	0.00500	4.692	$0.203 \cdot 10^{-4}$	0.244
2	0.02057	0.01002	4.335	$0.462 \cdot 10^{-4}$	0.486
3	0.01032	0.01002	3.901	$1.265 \cdot 10^{-4}$	0.959
4	0.01032	0.01990	3.272	$5.35 \cdot 10^{-4}$	1.877
5	0.02057	0.05956	2.641	$2.29 \cdot 10^{-3}$	2.784
6	0.02057	0.07932	2.064	$8.63 \cdot 10^{-3}$	3.437
7	0.02057	0.0997	1.645	$2.265 \cdot 10^{-2}$	3.743
8	0.1257	0.07495	0.606	0.2477	4.002

(*) – отрицательный логарифм молярной концентрации лиганда.

Для сопоставления с результатами других работ [8, 10] "сомнительное" наблюдение $\overline{n} = 4.002,\ \mathrm{pNH_3} = 0.606$ исключено из расчетов так же, как и соответствующими авторами. Расчеты выполнены на ЭВМ "МИР" с разрядностью 10. В основу программы линейного м.н.к. положен алгоритм [17]. Решение системы нормальных уравнений осуществлялось обращением матрицы методом Гаусса. Найдены точечные оценки параметров $\tilde{\vec{\beta}}$, их среднеквадратичные ошибки, выборочная дисперсия отклоненй экспериментальных $\overline{n}_i$ от предсказаний модели (1)

$$\tilde{S}_{\overline{n}}^2 = \frac{1}{k-l}\sum_{i=1}^{k}\left[\overline{n}_i - \overline{n}\left(\tilde{\vec{\beta}}, a_i\right)\right]^2$$

и выборочная дисперсия погрешностей условных уравнений (3): $\tilde{S}^2 = \Phi\left(\tilde{\vec{\beta}}\right)\Big/(k-l)$.

Результаты обработки данных табл. 1 линейным м.н.к. с весами p_i = 1 для различных выражений x_{ij} и b_j (4-4''') представлены в табл. 2. Как видно, точечные значения оценок $\tilde{\vec{\beta}}$ существенно зависят от способа написания линейных условных уравнений, причем в случае (4) и (4') получаются отрицательные значения оценки параметра β_1. Сопоставление оценок дисперсий $\tilde{S}^2$ и $\tilde{S}_{\overline{n}}^2$ показывает, что вектор $\tilde{\vec{\beta}}$, найденный из условия минимума линейного функционала (2) при p_i = 1, не отвечает минимуму суммы квадратов для исходной модели (1). Интервальное оценивание параметров по формуле $\beta_j = \tilde{\beta}_j \pm t_{p,m} S_{\tilde{\beta}_j}$ ($t_{p,m}$ - квантиль распределения Стьюдента при уровне значимости p и m = $k-1$ степенях свободы) показывает, что для преобразований (4 - 4'') даже при ненадежном уровне p = 0.2 ($t_{p,m}$= 1.64) полученные оценки констант устойчивости следует считать статистическими нулями. Лишь при использовании (4''') удается оценить порядок их величин [при p = 0.2, $\beta_1 = (1.13 \pm 0.39)\cdot 10^4$, $\beta_2 = (4.76 \pm 0.23)\cdot 10^7$, $\beta_3 = (2.87 \pm 0.15)\cdot 10^{10}$, β_4

$= (4.30 \pm 0.21)\cdot 10^{12}$], но и в этом случае константы устойчивости, вычисленные алгебраическим "методом полуцелых значений $\bar{n}$" [16], лучше описывают экспериментальные данные $\bar{n}_i$, a_i $\left(\tilde{S}^2_{\bar{n}} = 6.74\cdot 10^{-4}\right)$, чем м.н.к.-оценки $\left(\tilde{S}^2_{\bar{n}} = 1.09\cdot 10^{-3}\right)$.

Таблица 2

Результаты обработки данных табл. 1 линейным м.н.к. с единичными весами при разных способах выравнивания нелинейной модели (1)

Выражения для x_{ij}, b_j	j	$\tilde{\beta}_j$	$S_{\tilde{\beta}_j}$	$\tilde{S}^2$	$\tilde{S}^2_{\bar{n}}$
(4)	1 2 3 4	$-1.46\cdot 10^{3}$ $7.14\cdot 10^{7}$ $3.72\cdot 10^{10}$ $5.78\cdot 10^{12}$	$1.49\cdot 10^{4}$ $1.20\cdot 10^{9}$ $6.28\cdot 10^{11}$ $9.68\cdot 10^{13}$	0.506	$8.30\cdot 10^{-2}$
(4')	1 2 3 4	-0.596 $4.83\cdot 10^{2}$ $2.43\cdot 10^{5}$ $3.73\cdot 10^{7}$	0.683 $6.40\cdot 10^{3}$ $3.63\cdot 10^{6}$ $5.49\cdot 10^{8}$	$3.04\cdot 10^{-6}$	6.18
(4")	1 2 3 4	$3.44\cdot 10^{2}$ $1.91\cdot 10^{7}$ $1.08\cdot 10^{10}$ $1.62\cdot 10^{12}$	$1.13\cdot 10^{3}$ $1.25\cdot 10^{7}$ $7.12\cdot 10^{9}$ $1.07\cdot 10^{12}$	0.721	0.134
(4")	1 2 3 4	$1.50\cdot 10^{2}$ $1.62\cdot 10^{7}$ $9.09\cdot 10^{9}$ $1.37\cdot 10^{12}$	$1.10\cdot 10^{3}$ $1.17\cdot 10^{7}$ $6.62\cdot 10^{9}$ $9.92\cdot 10^{11}$	0.734	0.162 [10]
(4''')	1 2 3 4	$1.13\cdot 10^{4}$ $4.76\cdot 10^{7}$ $2.87\cdot 10^{10}$ $4.30\cdot 10^{12}$	$2.34\cdot 10^{3}$ $1.40\cdot 10^{6}$ $9.27\cdot 10^{8}$ $1.28\cdot 10^{11}$	$1.88\cdot 10^{7}$	$1.09\cdot 10^{-3}$
Метод полуцелых $\bar{n}$	1 2 3 4	$1.55\cdot 10^{4}$ $4.90\cdot 10^{7}$ $3.72\cdot 10^{10}$ $5.01\cdot 10^{12}$	-	-	$6.74\cdot 10^{-4}$ [16]

В табл. 3 приведены интервальные ($p = 0.05$) оценки параметров $\tilde{\tilde{\beta}}$, оценки дисперсий $\tilde{S}^2$, $\tilde{S}^2_{\bar{n}}$, полученные линейным весовым м.н.к. в первых трех итерациях. Использованы преобразования (4") и веса по формуле (6). В качестве $\vec{\beta}^{(0)}$ взяты м.н.к.-оценки $\tilde{\tilde{\beta}}$, рассчитанные с единичными весами (табл. 2). Для сравнения показан найденный нами результат оценивания нелинейным м.н.к. (метод Гаусса [15]) параметров исходной модели (1) при начальном приближении $\vec{\beta}^{(0)} = \left(1\cdot 10^4 \quad 5\cdot 10^7 \quad 3\cdot 10^{10} \quad 5\cdot 10^{12}\right)^{\mathrm{T}}$. Видно, что введение статистических весовых множителей, компенсирующих эффект выравнивание модели, позволяет уменьшить величину $\tilde{S}^2_{\bar{n}}$ на несколько порядков. Конечный результат практически полностью совпадает с итогом вычислений нелинейным м.н.к. и не зависит от способа выравнивания исходной функции (1). Некоторые кривые $\bar{n}(a)$, рассчитанные по оценкам $\tilde{\tilde{\beta}}$ из табл. 2 и 3, показны на рисунке.

Поступила 17. 11. 1972 г.

Таблица 3

Результаты обработки данных табл. 1 линейным весовым и нелинейным м.н.к.

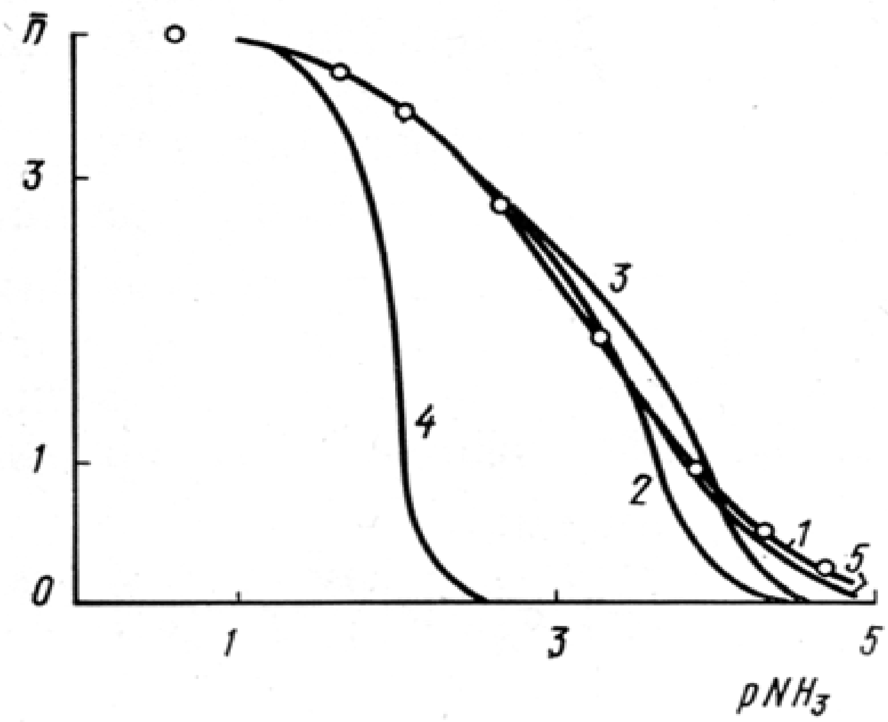
Итерация	$\beta_1 \cdot 10^{-4}$	$\beta_2 \cdot 10^{-7}$	$\beta_3 \cdot 10^{-10}$	$\beta_4 \cdot 10^{-12}$	$\tilde{S}^2$	$\tilde{S}^2_{\bar{n}}$
1	1.36 ± 0.12	4.60 ± 0.30	3.36 ± 0.26	4.77 ± 0.31	$2.47 \cdot 10^{-4}$	$2.52 \cdot 10^{-5}$
2	1.370 ± 0.074	4.60 ± 0.26	3.38 ± 0.22	4.78 ± 0.26	$2.29 \cdot 10^{-5}$	$2.27 \cdot 10^{-5}$
3	1.369 ± 0.074	4.60 ± 0.26	3.38 ± 0.22	4.78 ± 0.26	$2.27 \cdot 10^{-5}$	$2.27 \cdot 10^{-5}$
3 (*)	1.36 ± 0.15	4.59 ± 0.48	3.35 ± 0.39	4.73 ± 0.48	$2.54 \cdot 10^{-4}$	$2.54 \cdot 10^{-4}$
4 (**)	1.370 ± 0.074	4.60 ± 0.25	3.38 ± 0.20	4.79 ± 0.25	-	$2.27 \cdot 10^{-5}$

(*) - использованы все наблюдения из табл. 1 ($k = 8$) и линейный весовой м.н.к.

(**) - нелинейный м.н.к. по Гауссу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sillen L. G.* – "Acta Chem. Scand.", 1962, v. 16, p. 159-172.
2. *Sayce I. J.* – "Talanta", 1968, v. 15, p. 1397-1411.
3. *Kaden Th.*, *Zuberbüler A.* - "Talanta", 1971, v. 18, p. 61-89.
4. *Ingri N., Sillen L. G.* - "Acta Chem. Scand.", 1962, v. 16, p. 173-191.
5. *Irving H., Stacey M. M.* – "J. Chem. Soc.", 1961, May, p. 2029.
6. *Румшиский Л. З.* Математическая обработка результатов эксперимента. М., "Наука", 1971. 192 с.
7. *Россотти Ф.*, Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М. "Мир", 1965. 564 с.
8. *Sullivan J.* C., *Rydberg J., Miller W. F.* - "Acta Chem. Scand.", 1959, v. 13, p. 2023-2035.
9. *Lansbury R.* C., *Price V. E., Smeeth A. G.* - "J. Chem. Soc.", 1965, March, p. 1896-1900.
10. *Комарь Н. П.* Труды хим. фак. и НИИ химии ХГУ. 1963, вып. 19, с. 66-94.
11. *Линник Ю. В*. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. М., Физматгиз, 1962. 349 с.
12. *Пруткова Н*. М.. *Мартыненко Л. И.* – ЖНХ, 1964, т. 14, с. 1531-1537.
13. *Слюсарев А*. И., *Гершунс А. Л.* Труды хим. фак. и НИИ химии ХГУ. 1963, вып. 19, с. 95-103.
14. *Лелеянов С. П.* – "Заводская лаборатория", 19676, № 11, с. 1417-1420.
15. *Wentworth W. E.* – "J. Chem. Educ", 1965, v. 42, p. 96-103.
16. *Бьеррум Я*. Образование аминов металлов в водном растворе. М., ИЛ, 1961. 308 с.
17. *Агеев М. И., Грюнберг М. Г., Марков Ю. И., Шванова Г. М*. Алгоритмы (151-200). Изд. Вычисл. центра АН СССР, 1970, алгоритм 176а.



Кривые, рассчитанные по оценкам $\tilde{\tilde{\beta}}$, найденным: 1 – линейным весовым м.н.к. , 2 – в работе [10], 3 - 5 – линейным м.н.к. с единичными весами при выравнивании исходной модели по формулам (4), (4') и (4'''), соответственно; экспериментальные точки $\overline{n}_i$, a_i - из табл.1.