УДК 541.121

ОБЪЕДИНЕНИЕ НАБОРОВ ПАРАМЕТРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В НЕСКОЛЬКИХ СЕРИЯХ ИЗМЕРЕНИЙ И СОДЕРЖАЩИХ ОЦЕНКИ НИЗКОЙ ТОЧНОСТИ

© 2001 Ю.В.Холин, А.В.Пантелеймонов, Л.П.Логинова

В задачах аналитической химии и количественного физико-химического анализа нередко по результатам измерений одновременно оценивают несколько параметров. Часто серии измерений выполняют таким образом, что часть параметров является общей для всех серий (общие параметры), а некоторые параметры (групповые) меняются от серии к серии. Например, при спектрофотометрическом исследовании равновесий в растворах красителей измеряют светопоглощения растворов при разных pH, меняя от серии к серии длину волны поглощаемого света. Тогда общие параметры – это константы равновесия, а групповые – коэффициенты молярного поглощения различных форм реагентов для каждой из длин волн.

Пусть выполнено m серий измерений, число общих параметров n, групповых p, для каждой серии найдены оценки общих параметров x_{ij} ($i = 1,2, \ldots, m$; $j = 1,2, \ldots, n$), оценки групповых параметров y_{ik} ($i = 1,2, \ldots, m$; $k = 1,2, \ldots, p$) и ковариационные матрицы D_i размером $(n+p)\times(n+p)$. Задача анализа данных заключается в том, чтобы получить возможно более достоверные оценки математических ожиданий общих и групповых параметров. Подход, сводящийся к усреднению общих параметров, полученных в нескольких сериях измерений, с использованием единичных статистических весов или весов, обратно пропорциональных дисперсиям, не учитывает взаимную коррелированность параметров, найденных в каждой из серий, и является, в силу этого, неприемлемым. В работе [1] был предложен иной подход, в котором объединенные оценки параметров находят как решение системы уравнений

$$A\,\theta = Z, \tag{1}$$

где θ – вектор-столбец математических ожиданий ξ_j, η_{ik} параметров x_{ij} и y_{ik}; $\theta^T = (\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n;\ \eta_{11}, \eta_{12}, \ldots \eta_{1p}; \eta_{21}, \eta_{22}, \ldots \eta_{2p}; \eta_{m1}, \eta_{m2}, \ldots \eta_{mp})$; Z – столбец с оценками параметров, полученных в сериях: $Z^T = (x_{11}, x_{12}, \ldots, x_{1n}, y_{11}, y_{12}, \ldots y_{1p}; x_{21}, x_{22}, \ldots, x_{2n}, y_{21}, y_{22}, \ldots y_{2p}, \ldots; x_{m1}, x_{m2}, \ldots, x_{mn}, y_{m1}, y_{m2}, \ldots y_{mp})$, матрица A имеет вид:

$$A = \begin{pmatrix} I_n & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & I_p & 0 & \ldots & 0 \\ I_n & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & 0 & I_p & \ldots & 0 \\ & & \ldots & & \\ I_p & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & I_p \end{pmatrix}, \tag{2}$$

где I_n, I_p – единичные матрицы размером $n\times n$ и $p\times p$ соответственно. Искомые оценки θ находят [1] как

$$\hat{\theta} = (A^T W A)^{-1} A W Z, \tag{3}$$

где W – весовая матрица блочной структуры:

$$W = \begin{pmatrix} W_1 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & W_2 & \ldots & 0 \\ & \ldots & & \\ 0 & 0 & \ldots & W_m \end{pmatrix}, \tag{4}$$

где $W_i = D_i^{-1}$.

Такой способ усреднения оценок общих и групповых параметров показал свою эффективность для случая, когда во всех сериях измерений оценки параметров определены с примерно одинаковыми погрешностями. Вместе с тем, нередко встречается ситуация, когда в одной серии точно удается оценить одни общие параметры, а в другой – другие.

В настоящей работе продемонстрировано, что метод [1] успешно справляется с задачей усреднения оценок и в этом, более сложном случае.

В работах [2,3] измерены пять изотерм сорбции $CoCl_2$ из растворов в диметилформамиде на поверхности γ-аминопропилаэросила. Установлено, что на поверхности образуются комплексы $CoCl_2Q$, $CoCl_2Q_2$ и $CoCl_2Q_3$, где Q – привитый *н*-пропиламин, а оцениванию подлжеат логарифмы их констант устойчивости $\lg \beta_1$, $\lg \beta_2$ и $\lg \beta_3$. Серии измерений отличались навесками сорбента и диапазонами концентраций сорбтива. Как результат, в каждой из серий с приемлемой точностью удавалось определить не более двух параметров (в таблице 1 они выделены жирным шрифтом); дисперсии неточных оценок менялись от $3{\cdot}10^5$ до $6{\cdot}10^8$.

Таблица 1. Оценки параметров и ковариационные матрицы, определенные по изотермам сорбции $CoCl_2$

Номер серии	Оценки параметров			Ковариационные матрицы		
	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$			
1	2.19			0.036	−0.060	0.037
		4.35		−0.060	0.132	−0.091
			0.24	0.037	−0.091	$3{\cdot}10^5$
2	−5.49			$7{\cdot}10^6$	−0.067	0.028
		6.01		−0.067	$4.84{\cdot}10^{-4}$	$-2.80{\cdot}10^{-4}$
			9.42	0.028	$-2.80{\cdot}10^{-4}$	$2.62{\cdot}10^{-4}$
3	4.15			0.065	0.171	0.214
		−0.94		0.171	$1{\cdot}10^7$	0.728
			1.20	0.214	0.728	$6{\cdot}10^8$
4	−5.98			$7{\cdot}10^6$	0.16	−0.01
		−2.03		0.16	$3{\cdot}10^6$	−0.02
			9.37	−0.01	−0.02	$1.80{\cdot}10^{-3}$
5	−5.70			$2{\cdot}10^7$	0.526	−0.026
		−1.40		0.526	$5{\cdot}10^6$	−0.073
			9.75	−0.026	−0.073	$4.99{\cdot}10^{-3}$
Результат объединения	1.78			$8.0{\cdot}10^{-3}$	$-1.7{\cdot}10^{-4}$	$9.2{\cdot}10^{-5}$
		5.99		$-1.7{\cdot}10^{-4}$	$4.3{\cdot}10^{-4}$	$-2.3{\cdot}10^{-4}$
			9.43	$9.2{\cdot}10^{-5}$	$-2.3{\cdot}10^{-4}$	$2.2{\cdot}10^{-4}$

Объединение оценок параметров $\lg \beta_1$, $\lg \beta_2$ и $\lg \beta_3$ по формуле (3) приводит, как и следовало ожидать, к величинам, характеризующимся дисперсиями меньшими, чем в каждой из серий (табл.1). Интересно отметить, что объединенная оценка $\lg \beta_1$ меньше, чем любая из не слишком грубых оценок, полученных в сериях измерений. Это связано с тем, что высока корреляция параметров, определенных в первой серии: $r_{12} = -0.06/\sqrt{0.036 \times 0.132} = -0.87$, и переход от оценки $\lg \beta_2 = 4.35$ (значение получено в первой серии) к $\lg \beta_2 = 5.99$ (объединенная оценка) влечет за собой уменьшение оценки $\lg \beta_1$. Обнаруженный эффект подтверждает недопустимость усреднения оценок без учета коррелированности параметров в каждой из серий.

Литература

1. Бугаевский А.А., Никишина Л.Е., Мутин А.В., Холин Ю.В.. Решетняк Е.А., Рубцов М.И., Лукацкая Л.Л. Укр. хим. журн. 1990. Т.56. №7. С.775-778.

2. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Донская Н.Д. Журн. неорг. химии. 1990. Т.35. №6. С.1569-1574.

3. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио, 2000. 288 с.

Поступила в редакцию 14 *декабря* 2001 *г.*

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). Yu.V.Kholin, A.V.Panteleimonov, L.P.Loginova. The unification of parameter sets obtained in several sets of measurements and containing rough estimations.

The unification of estimations of parameters obtained in several sets of measurements was considered. In a case when for several sets some parameters were determined roughly, the method proposed by Bugaevsky and co-authors (1990) may be applied to find accurate unified estimations. The routine averaging leads to wrong results.