

**РОБАСТНОЕ ОЦЕНИВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ В ЗАДАЧАХ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

С.А.Мерный, Д.С.Коняев, Ю.В.Холин

Для повышения устойчивости оценок параметров, находимых в задачах количественного физико-химического анализа, к изменению типа критериальной функции, предложено использовать робастный метод М-оценивания Хьюбера. Разработаны основанный на методе Ньютона алгоритм расчета констант равновесия и факторов интенсивности реагентов и реализующая его компьютерная программа. М-оценки Хьюбера сопоставлены с результатами применения методов наименьших квадратов и наименьших модулей.

Исследование химических равновесий в растворах, экстракционных и сорбционных равновесий – одна из распространенных задач, возникающих перед химиками. Определить количество сортов, стехиометрический состав, константы устойчивости и факторы интенсивности [1] (такие, например, как коэффициенты молярного поглощения) химических форм в равновесной системе – значит построить содержательную физико-химическую модель [2] этой системы. Построение моделей основано на применении количественного физико-химического анализа (КФХА) [3].

***Постановка задачи***

Исходными данными для КФХА являются зависимости величин некоторого свойства исследуемой системы в условиях равновесия от ее начального состава (зависимости состав – свойство)

$$A_{kl} = f(n_k, \lambda_l), \quad (1)$$

где  $A$  – измеряемое свойство равновесной системы,  $k$  – номер исследуемой реакционной смеси,  $1 \leq k \leq N$ ,  $N$  – количество изученных смесей,  $\lambda$  – аналитическая позиция (скажем, длина волны поглощаемого света при спектрофотометрическом исследовании равновесий в растворах),  $l$  – ее номер,  $1 \leq l \leq W$ ,  $W$  – общее число аналитических позиций (каналов одновременного измерения свойств равновесной системы),  $n_{*k}$  – вектор исходных (известных по условиям смешивания реагентов) количеств вещества реагентов в  $k$ -й исследуемой смеси,  $f$  – некоторая функция. Решение задачи КФХА разделяют на два этапа. Первый – структурная идентификация модели – состоит в задании вида функции  $f$ . Выбор  $f$  основан на информации о связи измеряемого свойства  $A$  с равновесным составом и на представлениях об особенностях взаимодействий в исследуемой системе. Второй этап – параметрическая идентификация модели, т.е. нахождение таких значений неизвестных параметров, которые обеспечивают согласие рассчитанных по модели величин  $\hat{A}_{kl}$  с экспериментальными.

При исследовании равновесий в растворах, многих типов экстракционных и сорбционных равновесий функцию  $f$  задают как неявную с помощью трех групп уравнений: а) уравнений связи измеряемого свойства  $A$  с равновесным составом; б) уравнений материального баланса; в) уравнений закона действия масс (ЗДМ).

При изучении равновесий методами спектрофотометрии, растворимости, распределения компонента между фазами, ядерной магнитной релаксации, потенциометрии с селективными электродами, калориметрии, по результатам измерения коллигативных свойств и др. связь измеряемого свойства  $A$  с равновесным составом задает выражение

$$A_{kl} = \sum_{i=1}^Z \alpha_{il} [L_i]_k, \quad (2)$$

где  $L_i$  – реагенты,  $Z$  – их количество,  $\alpha_{il}$  – известный или подлежащий определению фактор интенсивности реагента  $L_i$  для аналитической позиции  $\lambda_l$ , величины в квадратных скобках – равновесные концентрации.

Для записи условий материального баланса удобно воспользоваться канонической формой записи реакций [4]:

$$\sum_{j=1}^Y v_{ij} B_j = L_i, \quad (3)$$

где  $B_j$  – подмножество реагентов, называемое независимыми компонентами,  $v_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты. Если реакции происходят в растворах, объем которых при этом не меняется, инвариантами системы являются общие (аналитические) концентрации компонентов, моль/л [4]:

$$t_j = \sum_{i=1}^Z v_{ij} \cdot c(L_i) = \sum_{i=1}^Z v_{ij} \cdot [L_i], \quad j = 1, 2, \dots, Y, \quad (4)$$

где  $c(L_i)$  – начальные (известные по условиям смешивания реагентов) концентрации  $L_i$ . Система уравнений (4) и задает условия материального баланса.

При исследовании комплексообразования в растворах пользуются методом постоянной ионной силы [5]. В этом методе концентрация фоновго электролита значительно превышает концентрацию других компонентов раствора, что позволяет уравнения ЗДМ записать в виде

$$[L_i] = \exp\{\ln \beta_i + \sum_{j=1}^Y v_{ij} \ln[B_j]\}, \quad i = 1, 2, \dots, Z, \quad (5)$$

где  $\beta_i$  – концентрационная константа устойчивости химической формы  $L_i$ .

При параметрической идентификации модели 1) определяют дискретные параметры модели – стехиометрический состав химических форм  $L_i$  (стехиометрические коэффициенты  $v_{ij}$ ); 2) для заданного набора реакций (набора  $v_{ij}$ ) находят непрерывные параметры – неизвестные константы устойчивости  $\beta_i$  и факторы интенсивности  $\alpha_{il}$ . Методы решения первой задачи описаны во многих работах (см., например, [5-10]). Решение второй задачи основано на минимизации функционала

$$\min_{\beta, \alpha} U = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^L F(w_{kl} \cdot (\hat{A}_{kl} - A_{kl})) = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^L F(w_{kl} \cdot \Delta_{kl}) \quad (6)$$

где  $w_{kl}$  – статистический вес измерения величины  $A$  для  $k$ -й реакционной смеси при аналитической позиции  $\lambda_l$ ,  $F$  – некоторая функция,  $\Delta_{kl} = \hat{A}_{kl} - A_{kl}$  – невязка между вычисленной ( $\hat{A}_{kl}$ ) и измеренной ( $A_{kl}$ ) величинами свойства равновесной системы. При заданном наборе химических реакций (известных коэффициентах  $v_{ij}$ ) неизвестные  $\beta_i$  и  $\alpha_{il}$  находят как величины, обращающие функционал в минимум.

В настоящей работе представлен подход, обеспечивающий робастное оценивание непрерывных параметров модели.

#### ***К выбору вида минимизируемого функционала***

Один из основных источников неопределенности в оценивании параметров модели связан с выбором функции  $F$  в уравнении (6): в зависимости от способа задания  $F$  значения параметров  $\beta_i$  и  $\alpha_{il}$ , обращающих функционал  $U$  в минимум, могут отличаться весьма значительно [11].

Теоретической основой для задания вида функции  $F$  является метод максимума правдоподобия [12]. Считают, что измеряемое свойство  $A$  можно представить в виде  $A^{\text{изм}} = E(A) + \varepsilon$ , где  $E(A)$  – математическое ожидание наблюдаемой величины  $A$ , и предполагают, что погрешности  $\varepsilon$  – независимые случайные величины. Если плотность вероятности  $\varepsilon$  описывает закон Гаусса, то функция  $F$  должна иметь вид

$$F(x) = x^2, \quad (7)$$

т.е., предположение о нормальности распределения случайных погрешностей ведет к определению неизвестных параметров  $\beta_i$  и  $\alpha_{i1}$  методом наименьших квадратов (МНК). Если распределение  $\varepsilon$  подчиняется закону Лапласа [13], то  $F$  имеет вид  $F(x) = |x|$ , а параметры  $\beta_i$  и  $\alpha_{i1}$  находят методом наименьших модулей (МНМ) [14]. В соответствии с центральной предельной теоремой закон распределения Гаусса является предельным. Однако, как показано в [15], в качестве предельного может выступать и закон Лапласа, причем условия, формирующие оба закона распределения, отличаются незначительно. В результате и МНК, и МНМ равно обоснованны, и ни один из этих методов не может выступать как универсальный.

Поскольку на практике закон распределения  $\varepsilon$  неизвестен, следует пользоваться робастными методами оценивания  $\beta_i$  и  $\alpha_{i1}$ , т.е. выбирать  $F$  таким образом, чтобы получаемые при минимизации функционала (6) оценки параметров были устойчивы к варьированию закона распределения  $\varepsilon$  (например, к нарушению обычного предположения о нормальном распределении  $\varepsilon$ ).

#### ***М-оценки как метод робастного оценивания***

В современной теории устойчивого оценивания разрабатывают три основных подхода к параметрической идентификации: М-оценки Хьюбера [16,17], L-оценки [15, 18] и R-оценки [15,18]. Эти оценки асимптотически эквивалентны [15]. Из них М-оценки, на наш взгляд, наиболее строго связаны с моделью экспериментальных погрешностей. М-оценками мы и воспользуемся для решения задачи параметрической идентификации моделей равновесий. Заметим, что до настоящего времени М-оценки использовались лишь для оценки параметров линейных или дробных рациональных функций [19].

Пусть погрешности измеряемых величин  $A^{\text{изм}}$  являются независимыми случайными величинами с плотностью распределения, определяемой следующей моделью:

$$p(\varepsilon) = (1-\delta) \cdot \varphi(\varepsilon) + \delta \cdot h(\varepsilon), \quad (8)$$

где  $\varphi(\varepsilon)$  – плотность нормального распределения с нулевым средним и дисперсией  $\sigma^2$ ,  $h(\varepsilon)$  и  $\delta$  – плотность вероятности распределения грубых ошибок (промахов) и их интенсивность соответственно. Эту модель называют моделью грубых ошибок [15]. О функции  $h(\varepsilon)$  предполагается, что она симметрична относительно нуля и имеет длинные хвосты. Хьюбер показал [17], что в этом случае функция  $F$  имеет вид:

$$F(x) = \begin{cases} (1/2)x^2, & |x| \leq c; \\ c|x| - (1/2)c^2 & |x| > c. \end{cases} \quad (9)$$

где  $c$  – константа, значение которой зависит от принятой интенсивности грубых ошибок в соответствии с уравнением

$$\frac{1}{1-\delta} = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^c \exp(-x^2/2) dx + \frac{2}{c\sqrt{2\pi}} \exp(-c^2/2). \quad (10)$$

Таким образом, функция  $F(x)$  представляет собой гибридную критериальную функцию, определяющую задачи МНК и МНМ. При использовании М-оценок невязки  $\Delta$  разбивают на две группы. Первая содержит те  $\Delta$ , модуль которых не превышает  $c$ , вторая – остальные. Остатки, принадлежащие первой группе, можно рассматривать как результаты нормальных наблюдений, а относящиеся ко второй группе – как результаты грубых ошибок. Если отсутствуют невязки, превосходящие по абсолютной величине  $c$ , в результате минимизации (6) получаем обычные МНК-оценки. Если все  $|\Delta| > c$ , приходим к оценкам метода наименьших модулей.

Численное моделирование методом Монте-Карло показало [18] высокую устойчивость и эффективность М-оценок, которая сохраняется и при несимметричном распределении  $h(\varepsilon)$ .

М-оценки не инвариантны относительно преобразования масштаба. Чтобы достигнуть такой инвариантности, переходят к другой минимизационной задаче [12, 17, 18]:

$$\min_{\beta, \alpha, \sigma} \tilde{U} = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{\Lambda} F\left(\frac{w_{kl} \cdot \Delta_{kl}}{\sigma}\right) \cdot \sigma + \sigma \cdot a, \quad (11)$$

где одновременно с параметрами  $\beta_i$  и  $\alpha_{il}$  оценивается и неизвестный масштабный параметр  $\sigma$  (оценку квадратического отклонения взвешенных невязок при их нормальном распределении), величина параметра  $a$  выбирается в соответствии с уравнением

$$a = (N \cdot \Lambda - D) \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial F(x)}{\partial x}\right)^2 \varphi(x) dx, \quad (12)$$

где  $D$  – общее количество искомых параметров  $\beta_i$  и  $\alpha_{il}$ ,  $\varphi(x)$  – функция плотности нормального распределения с нулевым средним и единичной дисперсией. Уточнение параметра  $\sigma$  корректирует значения статистических весов  $w_{kl}$ .

#### *Решение минимизационной задачи*

С помощью численных методов минимизационную задачу (11) можно решать непосредственно. Однако удобнее переформулировать ее как задачу метода взвешенных наименьших квадратов [15]:

$$\min_{|\beta|, \langle \alpha \rangle, \sigma} \tilde{U} = \Phi + Q, \quad (13)$$

где

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{\Lambda} \chi_{kl} (w_{kl} \cdot \Delta_{kl})^2, \quad (14)$$

$$\chi_{kl} = \begin{cases} \frac{1}{\sigma}, & \frac{|w_{kl} \cdot \Delta_{kl}|}{\sigma} \leq c; \\ \frac{2c}{|w_{kl} \cdot \Delta_{kl}|}, & \frac{|w_{kl} \cdot \Delta_{kl}|}{\sigma} > c \end{cases},$$

$$Q = \begin{cases} a \cdot \sigma, & \frac{|w_{kl} \cdot \Delta_{kl}|}{\sigma} \leq c; \\ a \cdot \sigma - N \cdot \Lambda \cdot \sigma \cdot c^2 / 2, & \frac{|w_{kl} \cdot \Delta_{kl}|}{\sigma} > c \end{cases}$$

Для минимизации (13) используем модифицированный метод Ньютона с аналитическим вычислением первых и вторых производных минимизируемой функции по искомым параметрам  $\beta_i$  и  $\alpha_{il}$ . Следуя подходу [12, 15, 18], произ-

водные  $U$  по  $\sigma$  не рассматриваем, а значения  $\sigma$  уточняем итеративно по схеме Хьюбера:

$$\left(\sigma^{(m+1)}\right)^2 = \frac{1}{a} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^A \left( F' \left( \frac{w_{kl} \cdot \Delta_{kl}^{(m)}}{\sigma^{(m)}} \right) \right)^2 \cdot \left(\sigma^{(m)}\right)^2, \quad (15)$$

где индексом  $m$  отмечен номер итерации.

Алгоритм различным образом рассчитывает параметры  $\beta_i$  и  $\alpha_{il}$ : первые уточняются итеративно, исходя из заданных начальных приближений; вторые оцениваются методом наименьших квадратов на каждой итерации как решение линейной по факторам интенсивности  $\alpha_{il}$  задачи (1).

Глобальная сходимость алгоритма и высокая скорость его локальной сходимости обеспечены 1) коррекцией знаконеопределенной матрицы Гессе, основанной на ее спектральном разложении [20]; 2) движением в направлении отрицательной кривизны при обходе седловых точек [21-23]; 3) применением стратегии линейного поиска длины шага на каждой итерации при движении вне окрестностей седловых точек [20].

Алгоритм реализован в виде программы CLINP 2.1, интегрированный в среду пакета Microsoft Excel.

#### ***Входная информация для программы, результаты расчетов и оценка адекватности модели***

Для работы программы требуется **обязательная информация**, включающая сведения о:

- матрице начальных концентраций реагентов, известных по условиям смешивания реагентов (предусмотрен специальный ввод данных, если смешивание проводилось в условиях титрования);
- матрице величин измеренных свойств равновесной системы для всех изученных смесей и всех аналитических позиций;
- стехиометрической матрице, логарифмах известных констант равновесия и известных факторах интенсивности реагентов;
- матрице статистических весов (предусмотрено формирование этой матрицы самой программой по задаваемой пользователем модели погрешностей экспериментальных данных).

Кроме указанной, программе может быть передана **дополнительная информация**. В случае, если для всех изученных смесей известны равновесные концентрации (активности) одного или нескольких независимых компонентов,

- следует эти компоненты пометить при формировании стехиометрической матрицы и отметить соответствующие величины равновесных концентраций (активностей) в матрице измеренных свойств. Если равновесия изучены методом распределения, программе передается следующая информация:
- признаки принадлежности реагентов одной из фаз;
- отношение массы (при изучении сорбции) или объема (при исследовании экстракционных равновесий) фазы II к объему жидкой фазы (фазы I).

Как результат своей работы программа сообщает о найденной величине критериальной функции, величинах критериев, приводящих к остановке итерационного процесса, значениях искомых параметров, матрице их дисперсий-ковариаций, множественных коэффициентах корреляции параметров, матрице невязок, глобальных и локальных критериях адекватности модели и равновесных концентрациях реагентов во всех экспериментальных точках. В качестве гло-

бальных критериев адекватности используются средняя взвешенная невязка (для адекватной модели близка к единице), среднее значение модулей невязок (для адекватной модели близко к нулю) и остаточная дисперсия

$$s_0^2 = \frac{1}{N \cdot \Lambda - D} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{\Lambda} w_{kl} \Delta_{kl}^2. \quad (16)$$

Следует обратить внимание, что при минимизируемой функции, задаваемой выражением (13) (т.е. при отличном от Гауссовского распределении ошибок первичных данных), найденные значения параметров  $\alpha_{i1}$  и  $\beta_i$  могут не соответствовать минимуму остаточной дисперсии. Как результат, в стандартной процедуре проверки, предполагающей для адекватной модели соблюдение неравенства

$$s_0^2 \cdot f < \chi^2(f; 1 - \alpha), \quad (17)$$

где число степеней свободы  $f = N \cdot \Lambda - D$ ,  $\alpha$  – уровень значимости,  $\chi^2(f; 1 - \alpha)$  – процентная точка распределения  $\chi^2$ , следует изменить  $f$ . Следуя [18], при отличном от нормального распределении с эксцессом  $\gamma_2$ , примем

$$f = (N \cdot \Lambda - D) \cdot \{1 + 0.5 \cdot \gamma_2 \cdot (N \cdot \Lambda - D) / N \cdot \Lambda\}^{-1}.$$

Учитывая, что для распределения Гаусса и многих других распределений  $\gamma_2 = 3$  [13], окончательно получаем:

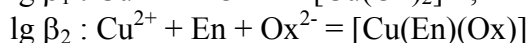
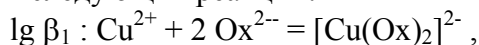
$$f = (N \cdot \Lambda - D) \cdot \{1 + 1.5 \cdot (N \cdot \Lambda - D) / N \cdot \Lambda\}^{-1}. \quad (18)$$

#### **Пример моделирования**

Возможности М-оценок при параметрической идентификации моделей изучали с помощью имитационного моделирования. Результаты исследования системы  $\text{Cu(II)} - \text{этилендиамин (En)} - \text{оксалат-ион (Ox)}$  спектрофотометрическим методом описаны в книге [5]. Рассматривая приведенные в этой работе оценки констант устойчивости и коэффициентов молярного поглощения комплексов  $\text{Cu(II)}$  с указанными лигандами как точно известные величины, для плана эксперимента, описанного в [5] (21 раствор и 6 длин волн поглощаемого света), мы рассчитали величины светопоглощений растворов. В рассчитанные светопоглощения внесли погрешности  $\varepsilon$ , распределение которых отвечало формуле (8). В качестве распределения грубых ошибок выбрали логистическое с нулевым средним (симметричное распределение с длинными хвостами):

$$h(x) = \frac{\exp(x)}{1 + \exp(x)}. \quad (19)$$

Получили 16 вариантов данных, погрешности которых соответствовали средним квадратическим отклонениям возмущающих погрешностей  $\sigma$  0; 0.01, 0.05 и 0.1, причем доли грубых ошибок  $\delta$  для каждого из  $\sigma$  составляли 0 %, 20 %, 50 % и 100%. По этим данным рассчитывали параметры логарифмы констант равновесия следующих реакций:



(точные значения  $\lg \beta_1$  и  $\lg \beta_2$  равны соответственно 4.98 и 10.93), а также молярные коэффициенты поглощения реагентов. При расчетах априорную интенсивность грубых ошибок задавали равной 0 (метод наименьших квадратов), 20 % (М-оценки) и 100 % (метод наименьших модулей). Легко убедиться (табл., рис.), что М-оценки параметров  $\lg \beta_1$  и  $\lg \beta_2$  обладают значительно большей устойчивостью, чем оценки, полученные методами наименьших квадратов и наименьших модулей.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международной Соросовской программы поддержки образования в области точных наук (гранты APU 063110, APU 073114), INTAS (грант 94-252) и Международной научно-образовательной программы (грант YSU083061).

**ROBUST ESTIMATES OF PARAMETERS IN THE TASKS OF THE  
QUANTITATIVE PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS**

S.A.Merny, D.S.Konyaev and Yu.V.Kholin

Kharkov University Bulletin. 1998. Chemistry Series. No 2

To provide robust estimation of parameters in the tasks of the quantitative physicochemical analysis, the Huber's M-estimates were adopted for the non-linear optimization. A quasi-Newton's algorithm for the determination of stability constants and intensity factors of reagents and a corresponding software program were developed. Simulation was used to investigate the properties of Huber's M-estimates compared to those of least squares and least absolute values.

Таблица. Результаты расчета параметров  $\lg \beta_1$  и  $\lg \beta_2$  при различных  $\sigma$  и  $\delta$ .

Обработка для априорной интенсивности грубых промахов 0 % (метод наименьших квадратов)

Внесенная доля грубых промахов, $\delta$ %				
$\sigma$	0	20	50	100
0.01	4.83	4.82	4.96	5.25
	10.82	10.84	10.92	11.15
0.05	5.13	5.03	5.03	5.25
	11.03	10.97	10.98	11.15
0.10	5.95	5.64	4.91	5.25
	11.30	11.24	10.92	11.15

Обработка для априорной интенсивности грубых промахов 20 %

Внесенная доля грубых промахов, $\delta$ %				
$\sigma$	0	20	50	100
0.01	4.83	4.76	4.69	4.915
	10.84	10.79	10.76	10.92
0.05	4.96	4.96	4.92	4.915
	10.96	10.96	10.91	10.92
0.10	5.91	5.82	5.61	4.915
	11.32	11.35	11.30	10.92

Обработка для априорной интенсивности грубых промахов 50 %

Внесенная доля грубых промахов, $\delta$ %				
$\sigma$	0	20	50	100
0.01	4.84	4.705	4.55	4.83
	10.85	10.75	10.63	10.89
0.05	4.97	5.01	4.84	4.83
	10.96	10.97	10.84	10.89
0.10	5.83	5.775	5.56	4.83
	11.29	11.31	11.33	10.89

Обработка для априорной интенсивности грубых промахов 100 % (метод наименьших модулей)

Внесенная доля грубых промахов, %				
$\sigma$	0	20	50	100
0.01	4.84	4.69	4.48	4.46
	10.86	10.71	10.64	10.90
0.05	5.00	5.05	4.95	4.46
	10.98	11.00	10.85	10.90
0.10	5.60	5.705	5.46	4.46
	11.27	11.36	11.32	10.90



### Литература

1. Сапрыкова З.А., Боос Г.А., Захаров А.В. Физико-химические методы исследования координационных соединений в растворах. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1988. – 192 с.
2. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности химически модифицированных кремнезёмов. Харьков: Око, 1997. – 138 с.
3. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. Гл. 26, с. 412-418.
4. Бугаевский А.А., Мухина Т.П. Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. – С. 20-36.
5. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. – 360 с.
6. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. – 413 с.
7. Meloun M., Havel J. Computation of Solution Equilibria. 1. Spectrophotometry. Brno: Univerzita J.E.Purkine – prirodovedecka fakulta, 1985. Tom XXV. Op. 7. – 184 s.  
2. Potentiometry. Ibid. Tom XXVI. Op. 9. – 145 s.
8. Kostrowicki J., Liwo A. Comput. and Chemistry. 1987. V. 11. No 3. P. 195-210.
9. Gampp H., Maeder M., Meyer C.J., Zuberbuhler A.D. Talanta. 1986. V. 32. No 12. P. 943-951.
10. Bugaevsky A.A., Kholin Yu.V. Analyt. Chim. Acta. 1991. V. 241. P. 353-365.
11. Щербакова Э.С. Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. – С. 113-119.
12. Смоляк С.А., Титаренко Б.П. Устойчивые методы оценивания: (Статистическая обработка неоднородных совокупностей). М.: Статистика, 1980. – 208 с.
13. Хастингс Н., Пикок Дж. Справочник по статистическим распределениям. М.: Статистика, 1980. – 96 с.
14. Мудров В.И., Кушко В.Л. Метод наименьших модулей. М.: Знание, 1971. – 64 с.
15. Мудров В.И., Кушко В.Л. Методы обработки результатов измерений. М.: Радио и связь, 1983. – 304 с.
16. Huber P.J. Annals of Mathematical Statistics. 1972. V. 43. P. 1041-1067.
17. Хьюбер П. Робастность в статистике. М.: Мир, 1984. – 304 с.
18. Вучков И., Бояджиева Л., Солаков Е. Прикладной линейный регрессионный анализ. М.: Финансы и статистика, 1987. – 239 с.
19. Чебраков Ю.В. Теория оценивания параметров в измерительных экспериментах. СПб.: СПб гос. ун-т (Институт химии), 1997. – 300 с. (Серия: Физика, химия и технология материалов. Вып. 1).
20. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация. М.: Мир, 1985.– 509 с.
21. McCormick G.P. Mathematical programming. 1977. V. 13. P. 111-115.
22. More J.J. Ibid. 1979. V. 16. P. 1-20.
23. Goldfarb D. Ibid. 1980. V. 18. P. 31-40.

*Поступила в редколлегию 31 марта 1998 г.*

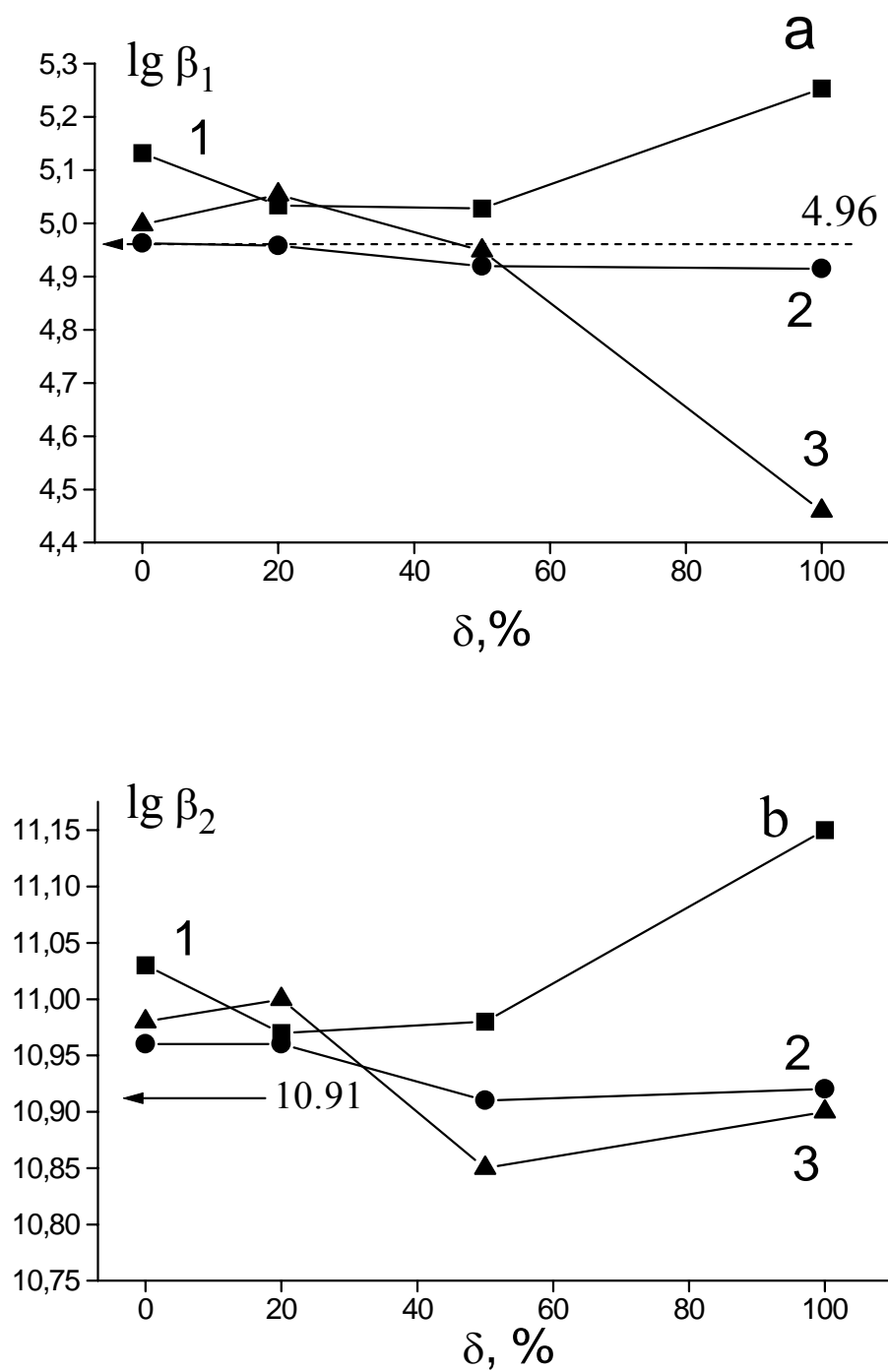


Рис. Зависимость оценок  $\lg \beta_1$  (a) и  $\lg \beta_2$  (b) от доли грубых промахов ( $\delta$ ) в возмущающих погрешностях. Среднее квадратическое отклонение возмущающих погрешностей  $\sigma = 0.05$ . 1 – расчет параметров методом наименьших квадратов, 2 – М-оценки, полученные для априорной интенсивности грубых промахов 20 %, 3 – расчет методом наименьших модулей.