

УДК 541.121

Построение модели комплексообразования: от результатов измерений к окончательному вердикту

© 1999 Ю.В. Холин, Д.С. Коняев, С.А. Мерный

Проанализированы основные этапы построения моделей комплексообразования по зависимостям состав–свойство. Выделены шаги, на которых наиболее высока опасность внести в итоговую модель ошибки, и предложены способы, позволяющие уменьшить риск совершения таких ошибок. Показано, что на разных стадиях параметрической идентификации модели ключевыми для обеспечения ее достоверности являются методы робастной нелинейной регрессии, теории решения некорректных задач и анализа адекватности. Как результат исследования сформулирована общая стратегия построения модели. Приведены примеры использования этой стратегии для моделирования равновесий по данным методов спектрофотометрического, рН-метрического растворимости.

Количественный физико-химический анализ (КФХА) – уникальное средство определения числа сортов, стехиометрического состава и термодинамических параметров (в первую очередь, констант устойчивости) химических форм в равновесных системах путем исследования зависимостей состав–свойство [1, 2]

$$A_{lk} = \varphi(\lambda_l, n_{*k}). \quad (1)$$

где A – измеряемое свойство равновесной системы, k – номер исследуемой смеси, $1 \leq k \leq N$, N – количество изученных смесей, λ – аналитическая позиция (скажем, длина волны поглощающего света при спектрофотометрическом исследовании равновесий в растворах), l – ее номер, $1 \leq l \leq \Lambda$, Λ – общее число аналитических позиций (каналов одновременного измерения свойств равновесной системы), n_{*k} – вектор исходных (известных по условиям смешивания) количеств вещества реагентов в k -й исследуемой смеси, φ – некоторая функция. Построение модели комплексообразования в равновесной системе включает, в общем случае, выполнение нескольких шагов:

1. Планирование [3–6] и осуществление эксперимента – получение первичных экспериментальных данных КФХА.
2. Структурную идентификацию модели [2] – выбор такого вида функции φ в уравнении (1), связывающем начальный состав системы с измеряемыми равновесными свойствами A , что имеющие физический смысл параметры, например, константы устойчивости комплексов, будут подгоночными параметрами модели.
3. Параметрическую идентификацию модели [2, 7–10] – определение подгоночных параметров из условия «наилучшей» (в некотором смысле) аппроксимации зависимости (1) моделью.
4. Проверку адекватности модели с помощью статистических критериев. Если модель не адекватна эксперименту, ее пересматривают, возвращаясь к шагу 3.
5. Верификацию модели или дискриминацию нескольких адекватных моделей [10–12]. Верификация предполагает проверку работоспособности модели при анализе независимых экспериментальных данных. Дискриминация – выбор на основе общехимических соображений или (и) результатов дополнительных экспериментов одной модели из нескольких адекватных.

Построение модели представляет собой сложную комплексную задачу, решение которой требует на разных этапах обращаться к методам химической термодинамики, статистической теории планирования эксперимента, теории анализа данных (включая робастную регрессию), пользоваться приемами решения математически некорректных задач, статистическими и нестатистическими методами проверки адекватности, дискриминации и верификации моделей.

В настоящей работе предлагается общая стратегия обработки данных КФХА. Следование этой стратегии, существенным образом опирающейся на возможности нашей программы CLINP 2.1 [13, 14], оберегает исследователя от возможных ошибок в интерпретации результатов измерений и повышает достоверность выводов о составе и устойчивости комплексов в исследуемой системе.

Основные шаги КФХА

1. Первичные экспериментальные данные. К сожалению, к обработке первичных экспериментальных данных КФХА приступают по прошествии немалого времени после их получения. В силу этого обстоятельства мы обсудим построение модели на основе наличных зависимостей состав–свойство, полученных по, возможно, неоптимальному плану, а выработку рекомендаций по изменению и/или расширению плана эксперимента будем рассматривать как один из результатов исследования.

2. Структурная идентификация модели. Вид функции φ определяется тремя группами уравнений [2]: 1) уравнениями связи измеряемого свойства A с равновесным составом; 2) уравнениями материального баланса; 3) уравнениями закона действия масс (ЗДМ). Основные экспериментальные методы

исследования равновесий позволяют измерять линейные комбинации равновесных концентраций химических форм. Тогда

$$A_{lk} = \sum_{i=1}^S \alpha_{li} [L_i]_k, \quad (2)$$

где L_i – реагенты, S – их количество, $[L_i]_k$ – равновесная концентрация L_i в k -й смеси, α_{li} – известный или подлежащий определению фактор интенсивности реагента L_i для аналитической позиции λ_i . При формулировке условий материального баланса удобно реакции в системе записать в канонической форме [15]:

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

где v_{ij} – стехиометрические коэффициенты, B_j – подмножество реагентов, называемое независимыми компонентами. Независимые компоненты B_j друг в друга при реакциях не переходят и, следовательно, инвариантами системы являются количества вещества компонентов. Если реакции происходят в растворах, объем которых при этом не меняется, инвариантами являются и общие (аналитические) концентрации компонентов, моль/л:

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

где $c(L_i)$ – начальные (известные по условиям смешивания реагентов) концентрации L_i . Остается записать уравнения ЗДМ или, что эквивалентно, выражения для химических потенциалов реагентов. Для реакций в малополярных растворителях и водных растворах с добавками избытка фонового электролита можно принять, что коэффициенты активности химических форм при реакциях остаются неизменными, и записывать уравнения ЗДМ в виде:

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

где $[B_j]$ – равновесные концентрации независимых компонентов, β_i – концентрационная константа устойчивости химической формы L_i .

Модели со структурой, заданной уравнениями (2)–(5), применяют для описания равновесий в растворах, экстракционных равновесий, равновесий в системе раствор–осадок, равновесий хемосорбции компонентов растворов на поверхности химически модифицированных кремнезёмов и др.

3. Параметрическая идентификация модели распадается на две относительно самостоятельные задачи. Первая – это определение количества сортов и стехиометрического состава химических форм L_i , т.е. нахождение дискретных переменных модели. Вторая задача состоит в определении при заданных значениях дискретных переменных (при заданном наборе реакций) неизвестных констант β_i и факторов интенсивности α_{li} (непрерывных параметров модели).

К настоящему моменту времени разработаны достаточно мощные приемы определения дискретных параметров моделей. В своей практике мы широко применяем и рекомендуем как наиболее удобный и надежный «метод коррекции пробных моделей» А.А. Бугаевского [10]. Он основан на пополнении испытываемой неадекватной модели новым комплексом. Ключевой этап пополнения – выявить область плана эксперимента с одинаковыми преобладающими компонентами [10] и большим рассогласованием между экспериментальными и рассчитанными по модели величинами свойства A . Введение в модель нового комплекса, стехиометрический состав которого находят по специальным правилам [10], значительно улучшает качество описания эксперимента. Применяя метод Бугаевского (как, впрочем, и другие способы поиска состава химических форм), каждый раз приходится делать трудный выбор: следует ли большие невязки между расчетом и экспериментом считать признаком неполноты модели либо относить их на счет небольших систематических ошибок или случайных промахов (выбросов) в анализируемых данных.

Когда заданы число химических форм S и их стехиометрический состав (коэффициенты v_{ij} известны), расчету подлежат две группы параметров: а) неизвестные константы устойчивости β_i , $i = 1, 2, \dots, p$; $p \leq S$, и факторы интенсивности α_{li} для Ω реагентов L_i . Таким образом, общее число искомых параметров (размерность вектора θ , содержащего все неизвестные параметры β_i и α_{li})

$$z = p + \Lambda \times \Omega < N \times \Lambda. \quad (6)$$

Расчет констант устойчивости и факторов интенсивности комплексов осуществляют численными итеративными методами на ЭВМ. В качестве оценки истинных значений искомых параметров

принимают такой вектор θ (набор подлежащих определению β_i, α_{ij}), который обращает в минимум выбранную критериальную функцию U :

$$\theta = \arg \min U(\theta). \quad (7)$$

Во всех шестидесяти наиболее популярных компьютерных программах для расчета параметров равновесий (1961 – 1996) функцию U задавали как взвешенную сумму квадратов невязок [7, 16, 17]:

$$U(\theta) = \sum_{l=1}^L \sum_{k=1}^N \xi_{lk}^2, \quad (8)$$

где взвешенная невязка $\xi_{lk} = \sqrt{w_{lk}} \cdot \Delta_{lk}$, w_{lk} – статистический вес измерения A_{lk} , $w_{lk} = 1 / \sigma^2(A_{lk})$, $\sigma^2(A_{lk})$ – дисперсия погрешности A_{lk} , невязка $\Delta_{lk} = A^{\text{вычислено}} - A^{\text{эксп}}$. Такой выбор следует из метода максимума правдоподобия [18, 20], если 1) измерения взаимонезависимы, 2) все переменные, контролирующие условия эксперимента, заданы точно и 3) погрешности A_{lk} распределены по закону Гаусса. Отсутствие корреляции (в частности, автокорреляции) между наблюдениями обеспечивается на стадии проведения эксперимента. Абсолютно точно выполнить второе требование невозможно, однако можно добиться, чтобы погрешность факторов (переменных, задающих условия эксперимента) была намного меньше погрешности откликов A_{lk} . В худшем случае можно воспользоваться конфлюэнтным анализом [18], который, как правило, дает оценки θ , мало отличающиеся от оценок метода наименьших квадратов (МНК) (8). Наиболее фатальным является отступление от третьего условия. Если распределение погрешностей A_{lk} имеет хвосты, более длинные, нежели нормальное распределение, МНК-оценки становятся смещенными, неэффективными и несостоятельными. Поскольку, как известно [21], реальные массивы данных всегда на 5–10 % засорены промахами, применять МНК для оценивания параметров – значит идти на неоправданный риск. Следует обратиться к робастным методам параметрической идентификации. К таковым относят метод наименьших модулей (L_1 -оценки, МНМ) [22, 23], минимизацию функционала, основанного на гипотезе о Стюдентовском распределении погрешностей A_{lk} [24], различные виды М-оценок [19, 23, 25–27]. В своей программе CLINP 2.1 мы осуществляем параметрическую идентификацию с помощью М-оценок Хьюбера [21], удачно сочетающих свойства МНК и МНМ. М-оценки Хьюбера можно обосновать методом максимума правдоподобия, если распределение погрешностей подчиняется «модели грубых промахов», т.е. свойства A измерены с погрешностями ε , плотность распределения которых задается формулой

$$\rho(\varepsilon) = [(100 - \delta) \cdot \tau(0, \sigma_{\text{Гаусс}}) + \delta \cdot h(\varepsilon)] / 100, \quad (9)$$

где $\tau(0, \sigma_{\text{Гаусс}})$ – плотность нормального распределения с нулевым средним и стандартным отклонением $\sigma_{\text{Гаусс}}$, $h(\varepsilon)$ – плотность вероятности грубых промахов (плотность распределения с длинными хвостами), δ – интенсивность промахов, (%). Анализ данных с помощью М-оценок Хьюбера обладает повышенной гибкостью: по сравнению с методом наименьших квадратов появляется новая варьируемая переменная – процент промахов δ . Значение $\delta = 0$ отвечает МНК, а при $\delta \rightarrow 100\%$ получаем оценки МНМ. Обработка данных при задании разных δ в интервале $0 \leq \delta < 100\%$ (априорная информация о доле промахов в данных отсутствует) позволяет найти решение, малочувствительное к отступлению от гипотезы о нормальном распределении погрешностей. Испытание различных гипотез о статистических свойствах измерений (варьирование δ) – одно из важнейших средств теории анализа данных. В нашей задаче оно адаптирует процедуру параметрической идентификации к особенностям обрабатываемых данных.

Отказываться от МНК и переходить к робастному оцениванию следует при распределении остатков ξ_{lk} с хвостами более длинными, чем у распределения Гаусса. О длине хвостов наиболее удобно судить по величине выборочного эксцесса

$$\gamma_2 = \tilde{\mu}_4 / (\tilde{\mu}_2)^2 - 3, \quad (10)$$

где $\tilde{\mu}_2$ и $\tilde{\mu}_4$ – второй (дисперсия) и четвертый выборочные центральные моменты распределения остатков ξ_{lk} . Для нормального распределения $\gamma_2 = 0$, для распределений с более длинными хвостами $\gamma_2 > 0$ (например, для распределения Лапласа $\gamma_2 = 3$, для распределения Стюдента $\gamma_2 = \frac{6}{f-4}$ (f – число степеней свободы), для распределения χ^2 эксцесс $\gamma_2 = \frac{12}{f}$) [28, 29].

Эффективность анализа данных определяется, в немалой степени, вычислительными свойствами расчетного алгоритма. Основная проблема состоит в математической некорректности [30, 31] задачи параметрической идентификации: небольшие (на уровне экспериментального шума) возмущения входных данных могут вызывать сколь угодно большие возмущения решений. Иными словами, существуют такие комбинации параметров

$$\theta_x = v_1\theta_1 + v_2\theta_2 + \dots + v_z\theta_z, \quad (11)$$

где v_i – некоторые числовые коэффициенты, к варьированию которых минимизируемая критериальная функция U практически не чувствительна (модель переопределена, избыточна). С химической точки зрения это означает, что в модель включена избыточная химическая форма L_r , вкладом которой в измеряемое свойство A и/или материальный баланс ниже погрешности измерений. Для избыточной модели матрица Гессе $\|\partial^2 U / \partial \theta_i \partial \theta_j\|$ плохо обусловлена, в связи с чем минимизация критериальной функции становится численно неустойчивой, и многие алгоритмы теряют сходимость к минимуму. Для борьбы с избыточностью моделей использовали различные приемы, среди которых наиболее успешным из предложенных ранее следует признать метод [10]. Он выявляет и устраняет избыточные комплексы в процессе итераций, используя свойства сингулярного разложения (SVD) [32] матрицы Якоби. Преобразовав матрицу невязок ξ размером $N \times \Lambda$ в вектор ξ^* размером $N \cdot \Lambda$, матрицу Якоби J представляем как произведение трех матриц:

$$J = \partial \xi^* / \partial \theta = U \Sigma V^T, \quad (12)$$

где U и V – ортогональные матрицы размером $N \cdot \Lambda \times N \cdot \Lambda$ и $z \times z$ соответственно, Σ – прямоугольная матрица с диагональным и нулевым блоками, на диагонали которой находятся сингулярные числа κ_r . Малым κ_r соответствуют столбцы матрицы V , содержащие коэффициенты неразрешимых линейных комбинаций параметров. Исследование этих коэффициентов выявляет избыточный комплекс, а псевдообращение матриц с использованием SVD снижает ранг модели и преодолевает численную неустойчивость расчетов. К сожалению, методу присущ неустраняемый недостаток: отбрасывание избыточной формы L_r происходит в процессе итераций, когда значения искомым параметров еще далеки от точки минимума θ^* . При этом совершенно не очевидно, что при исследовании матрицы Якоби в точке θ^* комплекс L_r будет признан избыточным.

Оптимальным, на наш взгляд, является такое решение: добиться для испытываемой модели сходимости итераций к минимуму θ^* , а затем, произведя сингулярное разложение матрицы Якоби, исследовав множественные, частные и общие коэффициенты корреляции параметров [33], выявить и отбросить избыточные формы. Конечно, предлагаемая процедура предъявляет высокие требования к численной устойчивости расчетного алгоритма и обеспечению его глобальной сходимости. Наш алгоритм CLINP 2.1 [13], основанный на модифицированном методе Ньютона и оснащенный набором средств глобализации [34, 35], обладает необходимыми свойствами (заметим, что в подавляющем большинстве программ для расчета параметров равновесий реализованы различные варианты метода Гаусса–Ньютона, не способного обеспечить глобальную сходимость алгоритмов).

Найденные в результате минимизации критерия U точечные оценки параметров необходимо дополнить информацией об их погрешностях. Для этого определяем совместные доверительные интервалы Бонферони [36], причем в случае М-оценивания необходимую для расчетов ковариационную матрицу корректируем согласно указаниям Хьюбера [21].

4. Анализ адекватности модели. Когда найдены оценки θ , соответствующие минимуму выбранного критерия, необходимо проверить адекватность модели.

Если взвешенные невязки ξ_{lk} – независимые случайные нормально распределенные величины с нулевым средним и единичной дисперсией, то величина $\chi^2_{\text{эксп}} = s_0^2 \cdot f$, где остаточная дисперсия

$$s_0^2 = \frac{1}{f} \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{k=1}^N \xi_{lk}^2, \quad f = N \cdot \Lambda - z, \quad (13)$$

распределена как χ^2 с f степенями свободы и математическим ожиданием 1 [20]. Модель признают адекватной, если для заданного уровня значимости α (как правило, 0.05) справедливо неравенство

$$\chi^2_{\text{эксп}} = s_0^2 \cdot f < \chi^2(f, \alpha). \quad (14)$$

где $\chi^2(f, \alpha)$ – 100 α -процентная точка распределения χ^2 для f степеней свободы. С некоторой натяжкой можно принять и такую модель, для которой при $\alpha = 0.05$ неравенство (14) не выполняется, но становится справедливым при снижении α до 0.005. Если и при таком уровне значимости неравенство (14) не соблюдается, с полной уверенностью можно сделать вывод о неадекватности найденной модели.

При использовании М-оценок критерий (14) модифицируем, корректируя число степеней свободы [37]:

$$f = (N \cdot \Lambda - z) \cdot \{1 + 0.5 \gamma_2 \cdot (N \cdot \Lambda - z) / N \cdot \Lambda\}^{-1}. \quad (15)$$

По величинам взвешенных невязок ξ_{lk} можно вычислить выборочные оценки асимметрии $\tilde{A} = \mu_3 / (\mu_2)^{3/2}$, эксцесса γ_2 , среднего значения $\bar{\Delta}$ и среднего значения модулей остатков $\tilde{\Delta}$. При нормальном распределении ξ_{lk} с нулевым средним и единичной дисперсией математические ожидания указанных величин составляют: $M(\tilde{A}) = M(\gamma_2) = M(\bar{\Delta}) = 0$, $M(\tilde{\Delta}) = \sqrt{2/\pi} = 0.80$ [38]. Если для заданного

уровня значимости α выборочные значения \tilde{A} , γ_2 , $\bar{\Delta}$ и $\tilde{\Delta}$ не превышают соответствующих 100α -процентных точек [38], можно сделать вывод об адекватности модели.

Дополнительную информацию предоставляют локальные критерии адекватности ξ_{lk} . Визуальное исследование зависимости ξ_{lk} от рассчитанных величин измеренного свойства часто позволяет а) выявить резко выпадающие измерения (промахи); б) вскрыть неполноту модели и в) обнаружить ошибки в модели погрешностей экспериментальных данных и назначении весов [2]. Для неполной модели ξ_{lk} меняются систематически с изменением начального состава системы. Выброс в данных проявляет себя, как правило, в невязке ξ_{out} , многократно превосходящей ξ_{lk} в соседних точках плана эксперимента и, зачастую, отличающейся от них знаком. К сожалению, анализ остатков – не панацея: в регрессионном анализе хорошо известны примеры данных с выбросами, обнаружить которые при анализе остатков не удастся. В итоге строят абсолютно неправильную модель, описывающую, тем не менее, результаты измерений [21].

Для оценки адекватности модели можно привлечь также метод перекрестной оценки достоверности (кросс-валидацию, cross-validation) [39–41]. В простейшем варианте кросс-оценивания множество N экспериментальных точек разбивают на два подмножества. Одно содержит $(N-1)$ точек и является основой для расчета параметров θ , другое, содержащее одну точку с номером g , используется для оценки достоверности модели. Отбрасывая из массива N экспериментальных точек одну (с номером g), находят значения неизвестных параметров и взвешенные невязки кросс-оценивания

$$d_{lg} = w_{lg}^{1/2} \cdot (\hat{A}_{lg} - A_{lg}), \quad (16)$$

где величины \hat{A}_{lg} рассчитывают для условий эксперимента в g -й экспериментальной точке при значениях параметров θ , найденных по измерениям в остальных точках. Повторив эту процедуру для всех N возможных разбиений множества экспериментальных точек, находят остаточную дисперсию кросс-оценивания

$$\tilde{s}_0^2 = \frac{1}{f} \sum_{l=1}^A \sum_{g=1}^N d_{lg}^2. \quad (17)$$

Величина \tilde{s}_0^2 измеряет предсказательную способность модели, тогда как обычная остаточная дисперсия s_0^2 оценивает ее подгоночную способность. Дисперсия кросс-валидации \tilde{s}_0^2 всегда превосходит s_0^2 , но если различие между ними невелико, то модель почти наверняка не является избыточной. А при величине $\tilde{s}_0^2 \approx 1$ модель, с большой вероятностью, является правильной. Кросс-валидация помогает выявить ситуацию, в которой значение подгоночного параметра θ_i («риск-параметра») определяется по результатам измерений всего в одной или нескольких экспериментальных точках. В такой «точке разбалансировки» («leverage point») [21] невязки d_{lg} должны значительно превышать невязки в остальных точках. Отбрасывание этой точки из массива данных влечет за собой изменение параметра θ_i , намного превышающее оценку погрешности θ_i , которая была найдена при обработке полного массива данных.

Общая схема построения модели равновесной системы

Примем, что:

1. На основе имеющейся предварительной информации об исследуемой системе осуществлено планирование эксперимента (выбор экспериментального метода, определение диапазона исследуемых концентраций и т.п.), выполнены измерения и определена модель их погрешностей.
2. Проведена структурная идентификация модели.
Далее исследователю следует:
3. Сформировать первоначальную гипотезу о числе сортов и стехиометрическом составе химических форм в системе (фиксировать подлежащие определению дискретные переменные модели).
4. Задавая значение процента грубых выбросов $\delta = 0$ %, рассчитать значения непрерывных параметров – констант равновесия и факторов интенсивности и получить сопутствующую информацию (ковариационную матрицу параметров, коэффициенты их корреляции, результаты сингулярного разложения матрицы Якоби, равновесные концентрации реагентов, матрицу взвешенных невязок, выборочные асимметрию и эксцесс распределения невязок, среднее значение модулей невязок, среднюю невязку).
5. Если выборочный эксцесс γ_2 , незначительно превышает теоретическое значение для распределения Гаусса ($\gamma_2 \leq 0.8$), перейти к шагу 6. В противном случае повторить расчеты, меняя δ от 0 до 100 %. Установить, начиная с каких δ , перестают меняться значения γ_2 и рассчитываемых параметров. Принять эти значения в качестве робастных оценок параметров для испытываемой гипотезы о реакции в системе.

6. По глобальному критерию χ^2 оценить адекватность модели: признать модель адекватной по глобальному критерию, если $\chi^2_{\text{эксп}}$ не превышает для заданного числа степеней свободы f 5 %-ную точку распределения $\chi^2(f; 0.05)$. Если $\chi^2_{\text{эксп}} > \chi^2(f; 0.05)$, но не превышает $\chi^2(f; 0.005)$, можно сделать вывод об излишне оптимистичной оценке погрешностей измерений, пересмотреть модель погрешностей, увеличив оценку средних квадратических отклонений измеряемых величин, и повторить расчет параметров (перейти к шагу 5, если $\gamma_2 > 0.8$, или к шагу 4) в противном случае).
7. Выполнение неравенства $\chi^2_{\text{эксп}} > \chi^2(f; 0.005)$ сигнализирует либо о наличии грубых систематических ошибок в экспериментальных данных, либо о неполноте модели (неучете в ней некоторых значимых химических форм). Для выявления области плана эксперимента с несоответствием модели экспериментальным данным исследовать локальные критерии адекватности – невязки $\xi_{ik} = w_{ik}^{1/2} \cdot \Delta_{ik}$ – и найти область с одинаковыми во всех экспериментальных точках преобладающими компонентами и $|\xi_{ik}| \gg 1$. Если наличие систематических ошибок в данных исключается, дополнить модель новой химической формой, состав которой определить методом Бугаевского, и перейти к шагу 4).
8. Для адекватной модели изучить множественные, общие и парные коэффициенты корреляции параметров и результаты сингулярного разложения матрицы Якоби. В случае высокой коррелированности параметров (коэффициенты корреляции > 0.9) изменить структуру модели, пересмотрев набор рассчитываемых параметров (например, перейти от вычисления общих констант устойчивости комплексов к расчету ступенчатых констант, исключить один или несколько избыточных параметров из рассмотрения и т.п.) и повторить расчет.
9. Провести перекрестную оценку достоверности модели (кросс-валидацию). Если дисперсия кросс-валидации существенно превосходит остаточную дисперсию аппроксимации, это означает, что хотя бы один из параметров модели (риск-параметр) определяется всего по нескольким экспериментальным точкам (в худшем случае – по одной точке) и, возможно, оценен недостоверно. Выявить точки разбалансировки, в которых невязки кросс-валидации d_{ig} существенно выше, чем в остальных точках плана эксперимента. Если достоверное знание значения риск-параметра существенно для дальнейшей работы, дополнить массив анализируемых данных, проведя измерения в окрестности точек разбалансировки, и повторно провести параметрическую идентификацию модели (перейти к шагу 4).
10. Провести верификацию построенной адекватной модели (дискриминацию множественных адекватных моделей). Этот не поддающийся формализации этап связан с использованием априорной химической информации, планированием и осуществлением измерений альтернативными экспериментальными методами и т.п..

Предлагаемая стратегия анализа данных о комплексобразовании основана как на теоретических положениях, так и на эвристических соображениях и не гарантирует, конечно, полной достоверности модели для всех мыслимых наборов первичных данных КФХА. В то же время, использование робастных оценок параметров, выявление и устранение избыточности модели, методология пополнения новыми комплексами неполных моделей, многообразие приемов оценки адекватности и диагностики моделей значительно облегчают работу исследователя, оберегая его от возможных ошибок в интерпретации результатов измерений и необоснованно оптимистичных выводов о достоинствах построенной им модели.

Примеры моделирования

Рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих различные аспекты нашей стратегии применительно к обработке данных, полученных распространенными экспериментальными методами.

Протолитические свойства м-аминобензойной кислоты: робастная параметрическая идентификация модели по данным спектрофотометрии. М-аминобензойная кислота (НQ) – пример двухосновной кислоты с близкими ступенчатыми константами диссоциации. Равновесия в водных растворах НQ изучили спектрофотометрически, измеряя светопоглощение растворов при $1.77 \leq \text{pH} \leq 6.16$ и шести длинах волн в ультрафиолетовом диапазоне поглощаемого света. Приведенные в работе [42] данные о светопоглощении растворов НQ с концентрацией $t(\text{HQ}) = 1.312 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 25°C являются тестовыми для проверки различных приемов обработки результатов спектрофотометрического эксперимента. В зависимости от использованных приемов, получали сильно отличающиеся оценки констант равновесия реакций



$2.8 \leq \lg K_H \leq 3.3$; $4.45 \leq \text{p}K_a \leq 4.8$ [42]. Сложность обработки результатов измерений связана как с близостью $\lg K_H$ и $\text{p}K_a$, так и с отличием в 4–40 раз максимальных величин светопоглощения для изученных длин волн.

Мы применили программу CLINP 2.1, рассматривая в качестве искоемых параметров $\lg K_H$, pK_a и молярные коэффициенты поглощения форм H_2Q^+ , HQ и Q^- при всех изученных длинах волн. Применяли модель погрешностей, в которой среднее квадратическое отклонение светопоглощений $\sigma(A) = 10^{-2}$, а статистические веса всех измерений $w_{ik} = 10^4$.

На первом этапе обработки, задав процент грубых выбросов $\delta = 0$, нашли МНК-оценки (табл. 1). Судя по величинам $\chi^2_{\text{эксп}}$, $\bar{\Delta}$, $\tilde{\Delta}$, модель адекватна эксперименту. Вместе с тем, выборочный эксцесс распределения взвешенных невязок $\gamma_2 \gg 0$. т.е. распределение остатков имеет более тяжелые хвосты, чем нормальное распределение.

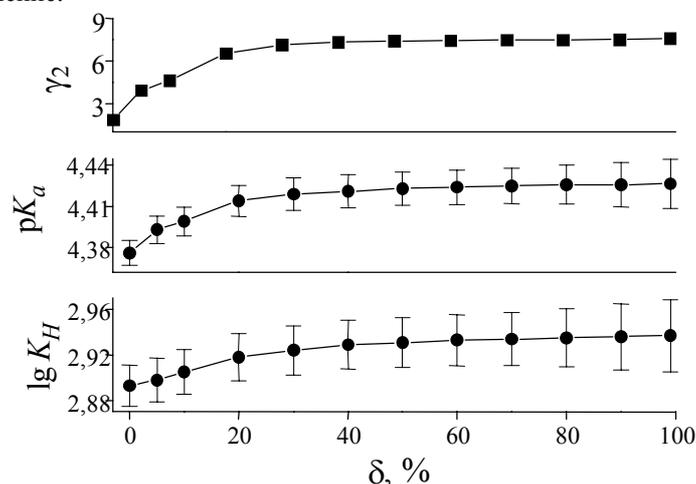


Рис. 1. Зависимость $\lg K_H$, pK_a и выборочного эксцесса γ_2 от значения параметра δ . Здесь и далее вертикальными отрезками отмечены 90 %-ные доверительные интервалы Бонферони для рассчитанных параметров.

Варьируя величину процента грубых выбросов δ , повторили процедуру параметрической идентификации (табл. 1, рис. 1). Легко видеть, что, начиная с $\delta = 20 \%$, оценки параметров и γ_2 стабилизируются; можно принять $\lg K_H = 2.93 \pm 0.01$; $pK_a = 4.425 \pm 0.005$. Важно отметить, что в указанные интервалы **не попадают** МНК-оценки параметров. Локальные критерии адекватности (рис. 2) показывают наличие в плане эксперимента нескольких областей со взвешенными невязками $|\xi_{kl}| = |w_{kl}^{1/2} \Delta_{kl}|$, превосходящими уровень погрешностей экспериментальных данных. Таким образом, массив обработанных данных действительно содержит промахи; применение робастных оценщиков в данном случае обязательно.

Анализ данных о протолитических свойствах N-бензоил-N-фенилгидроксиламина, ковалентно закрепленного на поверхности кремнезема. Определение параметров равновесий с участием функциональных групп, закрепленных на поверхности кремнезема, вызывает особые затруднения, если концентрация привитых реагентов мала, а поверхность модифицированного кремнезема химически неоднородна. В этом случае даже небольшие погрешности в первичных экспериментальных данных способны повлечь за собой построение неправильных моделей.

К указанным объектам принадлежит аэросил А-175, химически модифицированный N-бензоил-N-фенилгидроксиламином (БФГА, HQ) [43]. Концентрация привитого БФГА составляла 0.21 ммоль/г. Протолитические свойства сорбента исследованы методом рН-метрического титрования водных суспензий сорбентов раствором КОН при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в присутствии в растворе избытка фонового электролита КСl. Рассмотрим обработку кривой титрования материала Аэросил-БФГА при ионной силе раствора $I = 0.75$ моль/л.

Таблица 1. Результаты параметрической идентификации модели равновесий в растворе м-аминобензойной кислоты

$\delta, \%$	Параметр								
	$\lg K_H$	pK_a	$\bar{\Delta}$	$\tilde{\Delta}$	\tilde{A}	γ_2	f^*	$\chi^2_{\text{эксп}}$	$\chi^2(f; 0.05)$
0	2.893	4.376	$-1 \cdot 10^{-14}$	0.51	0.26	1.88	113	67.5	138.8
5	2.898	4.393	-0.03	0.49	0.51	3.94	43	27.9	59.3
10	2.905	4.399	-0.03	0.48	0.63	4.63	39	26.5	54.6
20	2.919	4.417	-0.03	0.48	0.39	6.54	30	23.3	43.8
30	2.924	4.419	-0.03	0.48	0.34	7.13	29	23.8	42.6
40	2.929	4.421	-0.02	0.47	0.30	7.33	28	23.6	41.3
50	2.931	4.423	-0.02	0.47	0.25	7.40	28	23.9	41.3
60	2.933	4.424	-0.02	0.47	0.21	7.45	28	24.1	41.3
70	2.934	4.425	-0.02	0.47	0.17	7.48	28	24.3	41.3
80	2.935	4.426	-0.01	0.47	0.14	7.49	27	23.5	40.1
90	2.936	4.426	-0.01	0.47	0.12	7.51	27	23.6	40.1
99	2.937	4.426	0.002	0.47	0.10	7.60	27	23.65	40.1

* f – здесь и в табл. 2, 3 при $\delta > 0$ число степеней свободы исправлено по формуле (15).

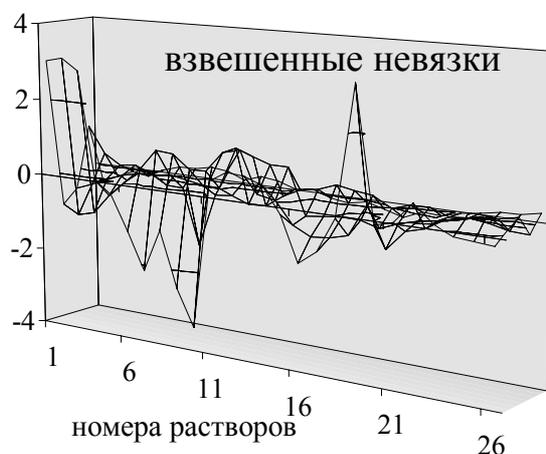


Рис. 2. Локальные критерии адекватности для модели равновесий в растворах м-аминобензойной кислоты. Расчет по программе CLINP 2.1 для $\delta = 20 \%$.

Построение моделей начали с простейшей гипотезы о реакциях привитых групп: учитывали лишь диссоциацию групп БФГА



где K^+ – катион фонового электролита KCl, линией над формулой отмечены закрепленные реагенты, K_a – смешанная константа диссоциации привитых групп. В качестве свойства, аппроксимируемого моделью, выбрали $h = 10^{-pH}$; при назначении статистических весов принимали относительную погрешность измерения h $s_r(h) = 30 \%$, что соответствует погрешности определения рН ~ 0.1 . Оказалось, что единственной реакции (20) недостаточно для адекватного воспроизведения экспериментальных данных: при оценке интенсивности грубых промахов $\delta = 0 \%$ получено: $\lg K_a = -7.105$ ($s_{\lg K} = 0.06$); глобальные критерии адекватности: $\chi^2_{\text{эксп}} = 42.6 > \chi^2(f=16; 0.005) = 34.0$, $\bar{\Delta} = 0.76$, $\tilde{\Delta} = 1.33$, $\tilde{A} = 0$, $\gamma_2 = -1.5$; взвешенные невязки $\xi_k = w_k^{1/2} \cdot (h^{\text{вычислено}} - h^{\text{эксп}})$ велики и имеют неслучайный характер (рис. 3), модель нуждается в дополнении.

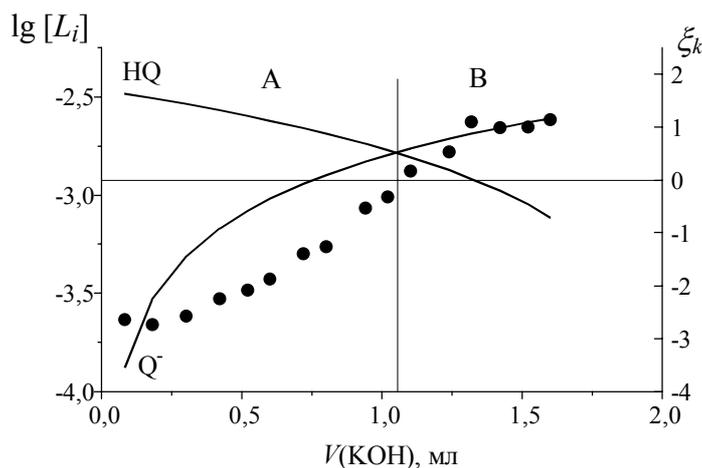


Рис. 3. Результаты испытания пробной модели равновесий с участием привитых групп БФГА. Здесь и на рис. 4 точки – взвешенные невязки ξ_k , линии – логарифмы равновесных молярных концентраций реагентов. Вертикальная линия разделяет области плана эксперимента А и В с различным соотношением $[HQ] / [KQ]$.

Состав вводимой в модель химической формы – продукта реакции гомосопрежения



нашли методом Бугаевского. Новая модель, учитывающая реакции (20) и (21), значительно лучше описывала экспериментальные данные (рис. 4).

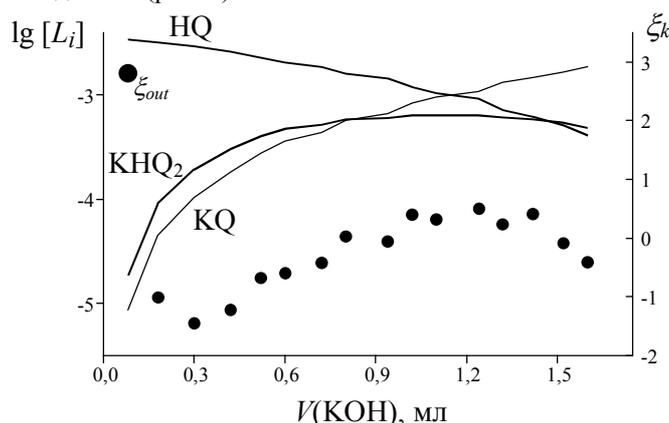


Рис. 4. Характеристики пробной модели равновесий после ее пополнения (расчет для $\delta = 0\%$).

Меняя величину процента грубых выбросов в интервале $0 \leq \delta \leq 99\%$, мы выполнили параметрическую идентификацию дополненной модели (табл. 2, рис. 5). Начиная с $\delta = 20\%$, значения γ_2 и оценки искомых параметров стабилизируются и, следовательно, можно принять $\lg K_a = -7.03 \pm 0.01$; $\lg K_G = 2.94 \pm 0.025$. Легко видеть, что МНК-оценка параметра $\lg K_G$ не входит в найденный доверительный интервал.

Локальные критерии адекватности (рис. 4) указывают, что данные содержат единственный промах – измерение в первой точке кривой титрования. Отбросив ее, нашли МНК-оценки, совпадающие с робастными (найденными по полному набору данных) (табл. 2).

Кросс-оценивание достоверности подтвердило вывод о том, что измерения в первой точке кривой титрования содержат грубый промах: при дисперсии кросс-оценивания $\tilde{s}_0^2 = 1.47$, указывающей на устойчивость оценок параметров, наибольшая невязка кросс-валидации получена именно в первой точке кривой титрования: $d_1 = 3.68$ (все остальные невязки d_k по абсолютной величине не превышают 1.2).

Таблица 2. Результаты параметрической идентификации модели равновесий с участием групп БФГА, привитых на поверхность аэросила

$\delta, \%$	Параметр						
	$-\lg K_a$	$\lg K_T$	\hat{A}	γ_2	f	$\chi^2_{\text{эксп}}$	$\chi^2(f; 0.05)$
0	7.036	2.803	2.30	3.29	15	14.6	25.0
10	7.028	2.907	4.73	5.47	4	4.28	9.49
20	7.032	2.915	4.96	5.66	4	4.30	9.49
30	7.035	2.926	5.23	5.89	4	4.36	9.49
50	7.039	2.934	5.41	6.04	4	4.39	9.49
70	7.043	2.955	5.70	6.31	4	4.52	9.49
90	7.042	2.966	5.74	6.36	4	4.61	9.49
99	7.042	2.965	5.74	6.35	4	4.62	9.49
0*	7.025±0.02	2.95±0.03	0.12	-1.17	14	4.22	23.7

* Обработка массива данных после исключения первого измерения.

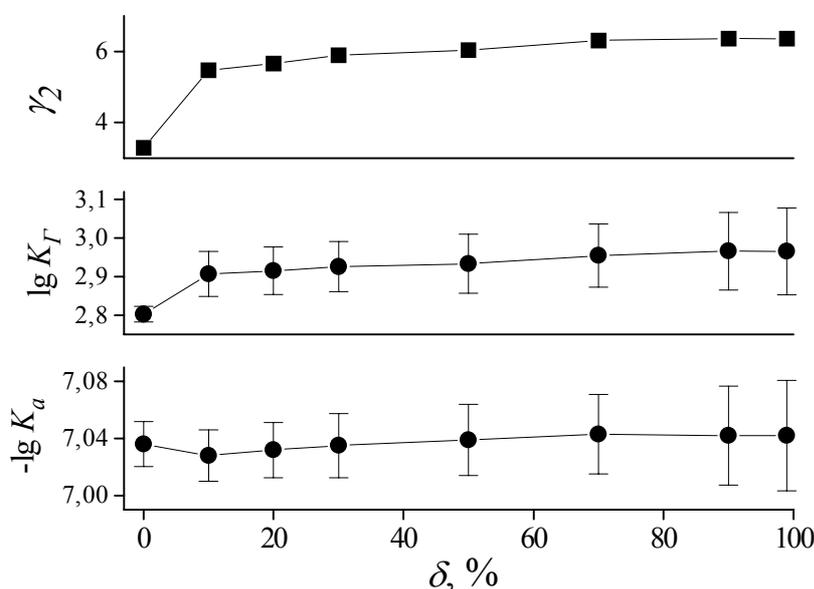


Рис. 5. Зависимость $\lg K_a$, $\lg K_T$ и выборочного эксцесса γ_2 от значения параметра δ при параметрической идентификации модели равновесий с участием групп БФГА, привитых на поверхность аэросила.

С помощью программы CLINP 1.0 [44, 45] мы нашли также МНК-оценки, соответствующие минимуму критерия

$$U = \sum_{k=1}^N \omega_k (p\hat{H}_k - pN_k)^2. \quad (22)$$

При назначении статистических весов ω_k принимали стандартное отклонение $s(pH) = 0.10$. Расчет констант равновесия минимизацией критерия (22) соответствует гипотезе о логарифмически нормальном распределении погрешностей величин $h = 10^{-pH}$. МНК-оценки ($\lg K_a = -6.96 \pm 0.03$; $\lg K_T = 2.75 \pm 0.10$), полученные по набору данных с грубым промахом, далеки от М-оценок. Исключение промаха из обрабатываемого массива привело к значениям $\lg K_a = -7.045 \pm 0.03$; $\lg K_T = 2.99 \pm 0.08$. Эти величины совпадают с М-оценками, найденными при обработке полного набора данных. Они согласуются и с МНК-оценками, полученными минимизацией критерия

$$U = \sum_{k=1}^N w_k \left(h^{\text{вычислено}} - h^{\text{эксп}} \right)^2 \quad (23)$$

по данным с исключенным выбросом (табл. 2). Таким образом, М-оценки Хьюбера устойчивы как к наличию промахов в обрабатываемых данных, так и к варьированию свойств равновесной системы, аппроксимируемых моделью.

Моделирование гидролитических равновесий Au(III) и Sb(III) по данным о растворимости гидроксидов. Измерение растворимости гидроксидов металлов в зависимости от pH раствора – один из излюбленных методов исследования мономерного гидролиза ионов металлов. В гетерогенных гидролитических системах мономерному гидролизу сопутствуют разнообразные и сложные процессы (гидролитическая полимеризация в твердой фазе, образование полиядерных гидроксокомплексов в растворах, окислительно-восстановительные реакции и др.) [46]. Велико и время, необходимое для достижения равновесия гетерогенными системами. Можно ожидать, что в силу указанных обстоятельств, а также неминуемых погрешностей, связанных с измерением очень низкой растворимости, массивы экспериментальных данных о растворимости гидроксидов могут быть засорены промахами.

В работе [46] приведены результаты измерения растворимости (A , моль/л) ряда гидроксидов металлов, в частности, Au(III) и Sb(III), в зависимости от pH растворов. В качестве исходных фаз использовали: для Sb(III) – водные оксиды, для Au(III) – свежесажженный водный оксид золота (III). Эксперименты выполняли при 25 °С, ионной силе раствора 0.1 моль/л (NaClO_4) при экспозиции до 40 суток. Результаты измерений представлены на рис. 6, 7.

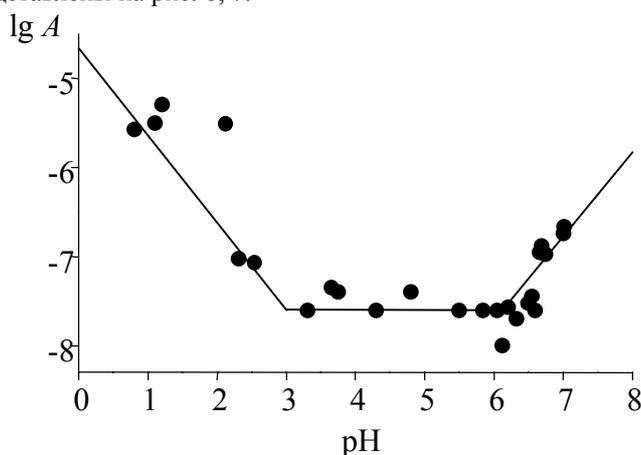


Рис. 6. Зависимость растворимости $\text{Au}(\text{OH})_3$ от pH.

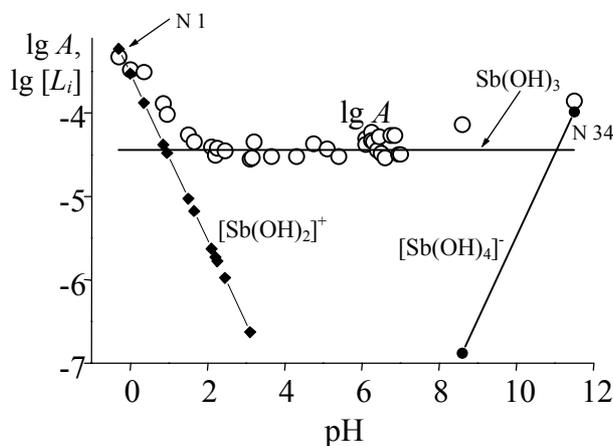
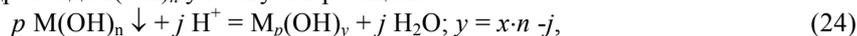


Рис. 7. Зависимость логарифмов равновесных концентраций гидроксокомплексов Sb(III) и растворимости $\text{Sb}(\text{OH})_3$ от pH.

Примем, что гидроксид $\text{M}(\text{OH})_n$ участвует в реакциях



заряды комплексов опущены. Растворимость равна

$$A = \sum_{p,y} p \cdot [\text{M}_p(\text{OH})_y] = \sum_{p,y} p \cdot K_{Syp} \cdot a_H^j, \quad (25)$$

где K_{Syp} – смешанная константа равновесия реакции (24), $a_H = 10^{-\text{pH}}$ – оценка активности ионов водорода в растворе. Если общие концентрации ионов металла в растворе малы, вклад в растворимость полиядерных комплексов пренебрежимо мал, и можно положить $p = 1$. Тогда формула (25) упрощается:

$$A = \sum_y [\text{M}(\text{OH})_y] = \sum_y K_{Sy} \cdot a_H^j. \quad (26)$$

Линейные участки на зависимости $\lg A$ от pH (рис. 6, 7) соответствуют условиям, когда в сумме (26) одно слагаемое намного превышает остальные. Для этих участков по зависимости

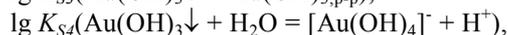
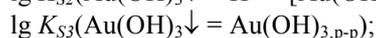
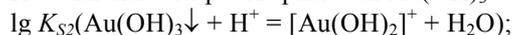
$$\lg A = \lg K_{Sj} - j \cdot \text{pH} \quad (27)$$

определяют коэффициент j (он характеризует стехиометрический состав гидроксокомплекса) и значение $\lg K_{Sj}$. Найденные таким способом $\lg K_{Sj}$ мы использовали как начальные приближения при расчете констант гидролитических равновесий по программе CLINP 2.1. Обработывая результаты измерений, статистические веса задавали как

$$w_k = 1 / \{ \sigma_r(A) \cdot A_k \}^2, \quad (28)$$

где $\sigma_r(A)$ – оценка относительного среднего квадратического отклонения A .

По зависимости растворимости $\text{Au}(\text{OH})_3$ от pH рассчитывали

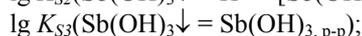
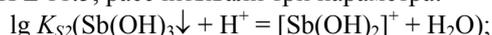


принимая $\sigma_r(A) = 0.5$. При значении $\delta = 0\%$ получили величину выборочного эксцесса $\gamma_2 = 0.87$, указывающую на довольно длинные хвосты распределения взвешенных невязок. Варьируя δ , мы установили, что величины γ_2 , $\lg K_{S2}$, $\lg K_{S3}$, $\lg K_{S4}$ стабилизируются лишь при $\delta \geq 80\%$, причем МНК-оценки параметров $\lg K_{S3}$ и $\lg K_{S4}$ далеки от М-оценок. (табл. 3, рис. 8). Таким образом, следует принять робастные оценки: $\lg K_{S2} = -4.77 \pm 0.08$; $\lg K_{S3} = -7.64 \pm 0.03$; $\lg K_{S4} = -14.69 \pm 0.15$.

Таблица 3. Результаты моделирования гидролитических равновесий с участием $\text{Au}(\text{OH})_3$

$\delta, \%$	Параметр							
	$-\lg K_{S2}$	$-\lg K_{S3}$	$-\lg K_{S4}$	\tilde{A}	γ_2	f	$\chi^2_{\text{экс}}$	$\chi^2(f; 0.05)$
0	4.66	7.85	14.33	0.97	0.87	22	27.5	33.9
10	4.67	7.79	14.34	1.12	1.38	13	17.3	22.4
20	4.69	7.75	14.40	1.23	1.75	12	16.0	21.0
30	4.71	7.71	14.51	1.30	2.10	11	15.0	19.7
40	4.73	7.69	14.58	1.36	2.33	10	14.0	18.3
50	4.74	7.68	14.62	1.41	2.47	10	14.2	18.3
60	4.75	7.68	14.64	1.45	2.55	10	14.4	18.3
70	4.75	7.68	14.62	1.53	2.68	10	14.9	18.3
80	4.77	7.64	14.69	1.63	2.89	9	13.9	16.9
90	4.77	7.63	14.70	1.64	2.92	9	13.9	16.9
99	4.775	7.63	14.69	1.68	2.96	9	13.9	16.9

Используя данные тридцати четырех измерений растворимости $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) при $-0.3 \leq \text{pH} \leq 11.5$, рассчитывали три параметра:



Назначая статистические веса, принимали $\sigma_r(A) = 0.25$. Результаты расчетов для $\delta = 0\%$ (табл. 4) указывают на применимость МНК-оценок и позволяют считать модель адекватной эксперименту. Модель нельзя признать избыточной, поскольку невелики и множественные коэффициенты корреляции R_i параметров, и отношение минимального сингулярного числа матрицы Якоби к максимальному $\kappa_{\text{мин}} / \kappa_{\text{макс}} = 1 / 333$.

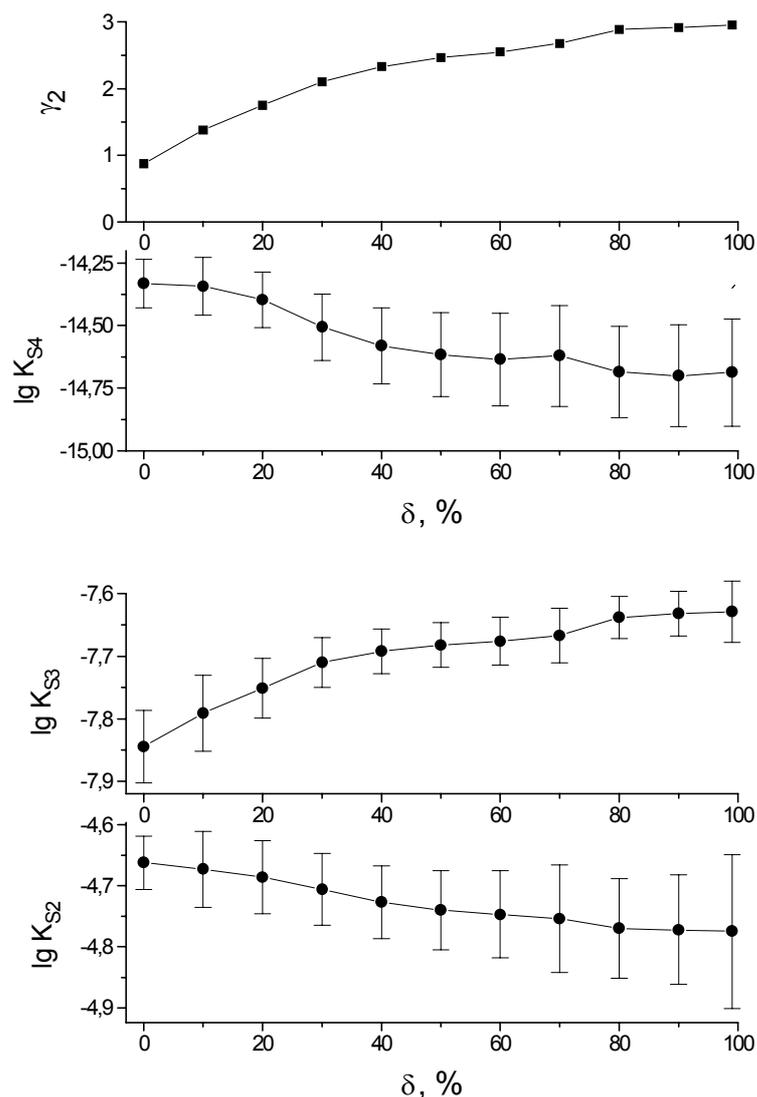


Рис. 8. Зависимость логарифмов констант равновесия реакций с участием $\text{Au}(\text{OH})_3$ и выборочного эксцесса распределения невязок (γ_2) от значения δ .

Таблица 4. Результаты моделирования гидролитических равновесий с участием $\text{Sb}(\text{OH})_3$ для априорной интенсивности грубых промахов $\delta = 0 \%$. В скобках приведены средние квадратические отклонения параметров

Характеристики адекватности модели		Характеристики рассчитанных параметров		
характеристика	значение	параметр	значение	множественный коэффициент корреляции R_i
s_0^2	1.02	$\lg K_{S2}$	-3.53 (0.03)	0.11
\bar{A}	0.008	$\lg K_{S3}$	-4.44 (0.01)	0.12
$\bar{\Delta}$	0.23	$\lg K_{S4}$	-15.48 (0.10)	0.15
$\tilde{\Delta}$	0.80			
γ_2	-1.13			
$\chi^2_{\text{эксп}}$	31.7			
$\chi^2(f=31; 0.05)$	45.0			

Лишь перекрестная оценка достоверности вскрыла ненадежность построенной модели. Отбрасывая из массива 34 экспериментальных точек по одному измерению, находили значения неизвестных

параметров и взвешенные невязки кросс-оценивания d_k , а по ним рассчитали дисперсию кросс-оценивания $\tilde{s}_0^2 = 2.19 \cdot 10^4$. Взвешенная невязка $d_{34} = 800$ на порядки превосходит взвешенную невязку $\xi_{34} = 0.5$ (рис. 9). Если тридцать четвертую точку отбросить из массива данных, то значение $\lg K_{S4}$ меняется на две с половиной единицы, тогда как удаление других измерений на оценке $\lg K_{S4}$ не сказывается (рис. 10). Таким образом, измерение 34 является точкой разбалансировки для риск-параметра $\lg K_{S4}$.

Выявить точку разбалансировки в плане эксперимента можно и другим способом. Достаточно рассмотреть матрицу Якоби

$$J_{N \times p} = \|\partial \xi_k / \partial \theta_i\|. \quad (29)$$

При правильном назначении статистических весов в экспериментальных точках, важных для определения параметра θ_i , абсолютные величины производных $J_{ki} = \partial \xi_k / \partial \theta_i$ – величины порядка единицы. Если, напротив, измерение A_k практически не влияет на оценку параметра θ_i , производная J_{ki} близка к нулю. Для риск-параметра θ_r производные J_{kr} малы во всех точках, за исключением одной, а точкой разбалансировки следует признать то единственное измерение, для которого значение $|J_{kr}|$ велико.

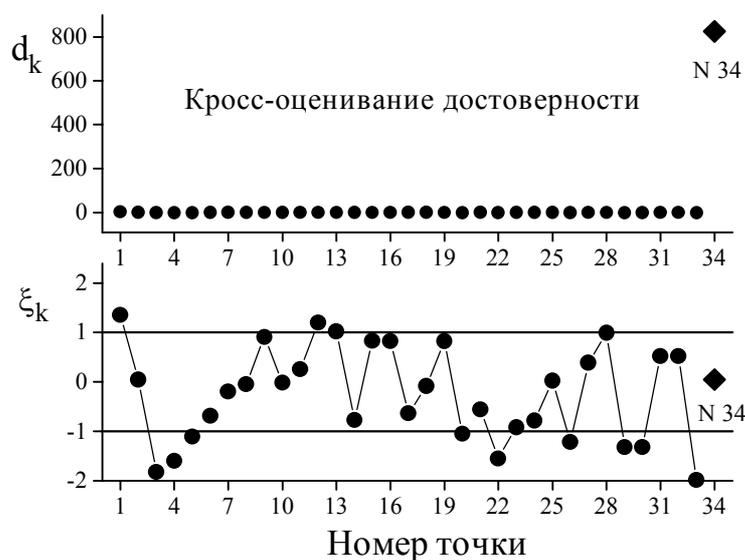


Рис. 9. Невязки кросс-оценивания d_k и локальные критерии адекватности ξ_k для модели гидролитических равновесий $Sb(III)$.

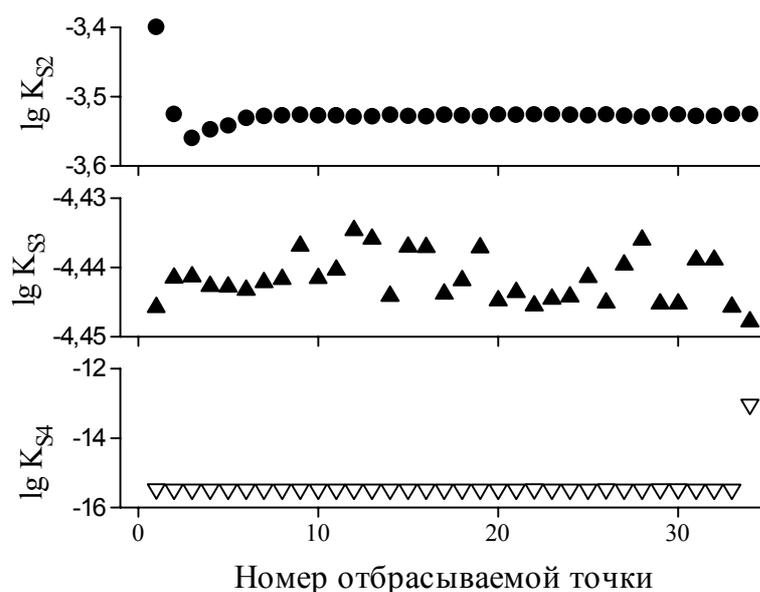


Рис. 10. Изменение параметров моделируемой системы при усечении массива обрабатываемых данных о растворимости $Sb(OH)_3$ на одну точку.

Результаты расчета матрицы J для данных о растворимости $Sb(OH)_3$ приведены на рис. 11. Поскольку производная $J_{34, \lg K_{S4}}$ на порядки превосходит остальные производные по параметру $\lg K_{S4}$, это – риск-параметр, а тридцать четвертое измерение – точка разбалансировки.

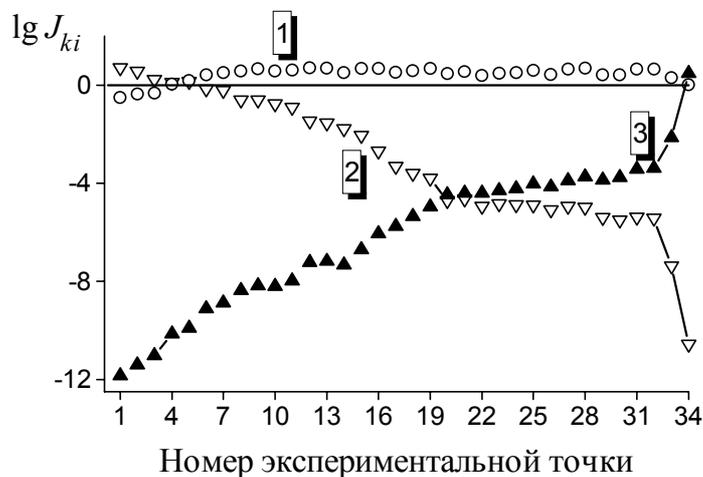


Рис. 11. Логарифмы элементов матрицы Якоби. 1 – $\lg J_{k, \lg K_{S2}}$, 2 – $\lg J_{k, \lg K_{S3}}$, 3 – $\lg J_{k, \lg K_{S4}}$.

Появление точки разбалансировки легко объяснить, обратившись к равновесным концентрациям комплексов (рис. 7): комплекс $[Sb(OH)_4]^-$ представлен в системе в единственной экспериментальной точке No 34 (pH = 11.5).

Кросс-оценивание оказывается полезным и при выборе числа комплексов, которые следует учесть в модели. Мы провели перекрестную оценку достоверности для семи моделей, описывающих гидролитические равновесия $Sb(III)$ и содержащих от одного до трех подгоночных параметров (табл. 5). Наименьшее значение \tilde{s}_0^2 достигнуто для модели с искомыми параметрами $\lg K_{S2}$ и $\lg K_{S3}$, а включение параметра $\lg K_{S4}$ в число искомых лишает модели устойчивости (рис. 12).

Таблица 5. Модели, подвергнутые кросс-оцениванию

Номер модели	Подгоночные параметры	Дисперсия кросс-оценивания \tilde{s}_0^2
1	$\lg K_{S4}$	$8.6 \cdot 10^3$
2	$\lg K_{S2}$	15.0
3	$\lg K_{S3}$	1.88
4	$\lg K_{S2}$ $\lg K_{S3}$	1.57
5	$\lg K_{S2}$ $\lg K_{S4}$	$1.3 \cdot 10^5$
6	$\lg K_{S3}$ $\lg K_{S4}$	$1.9 \cdot 10^4$
7	$\lg K_{S2}$ $\lg K_{S3}$ $\lg K_{S4}$	$2.2 \cdot 10^4$

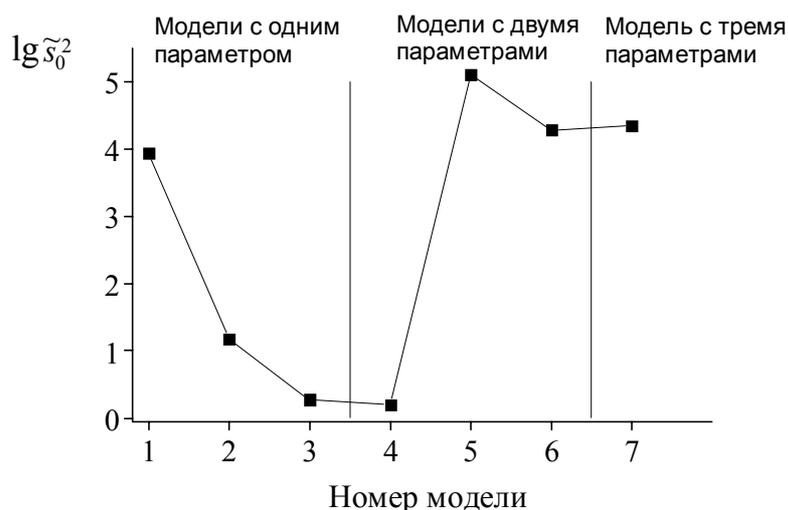


Рис. 12. Зависимость дисперсии кросс-оценивания \tilde{s}_0^2 от числа подгоночных параметров модели.

Таким образом, результаты кросс-валидации позволяют считать наилучшей модель с двумя подгоночными параметрами $\lg K_{S2}$ и $\lg K_{S3}$ (табл. 6). Глобальные критерии указывают на адекватность модели, но большие невязки ξ_k в двух последних экспериментальных точках (рис. 13) заставляют предположить ее неполноту. Поскольку испытание более полной модели не привело к однозначному выводу об образовании в условиях эксперимента комплекса $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$, не остается ничего иного, как рекомендовать выполнение дополнительных экспериментов. В них следует измерить растворимость $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при pH 11 – 12.

Главный вывод из рассмотренного примера состоит в том, что традиционные способы проверки адекватности модели, включая анализ остатков, не позволили вскрыть недостатки модели с тремя подгоночными параметрами, тогда как кросс-валидация успешно справилась с этой задачей.

Таблица 6. Результаты испытания модели гидролитических равновесий Sb(III) при двух искомым параметрах. Априорная интенсивность грубых промахов $\delta = 0\%$, в скобках приведены средние квадратические отклонения параметров

Характеристики адекватности модели		Характеристики рассчитанных параметров		
характеристика	значение	параметр	значение	Коэффициент корреляции R_i
s_0^2	1.27	$\lg K_{S2}$	-3.53 (0.05)	0.11
\tilde{A}	0.12			
$\tilde{\Delta}$	0.30	$\lg K_{S3}$	-4.44 (0.02)	0.11
$\tilde{\Delta}$	0.89			
γ_2	-0.57			
$\chi^2_{\text{эксп}}$	40.5			
$\chi^2(f=32; 0.05)$	46.2			

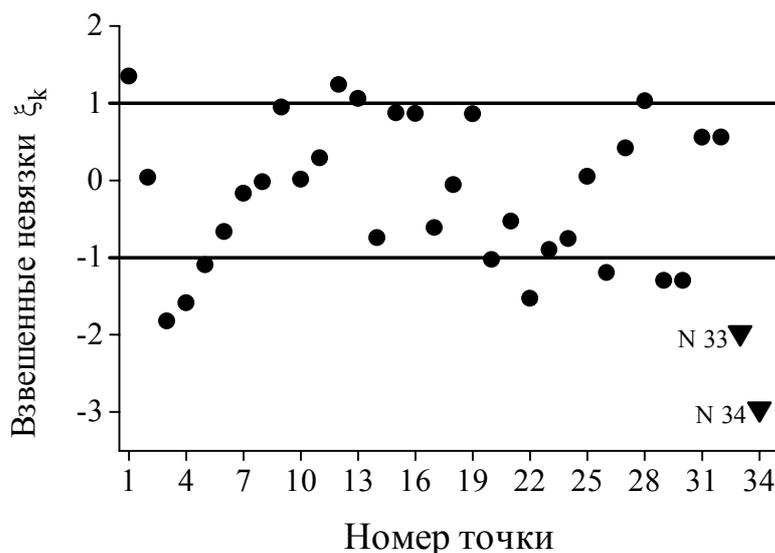


Рис. 13. Локальные критерии адекватности для модели с подгоночными параметрами $\lg K_{S2}$ и $\lg K_{S3}$.

Авторы благодарны проф. Г.М. Варшал за данные о растворимости гидроксидов золота и сурьмы, д.х.н. В.Н. Зайцеву за предоставление кремнезёмов, химически модифицированных БФГА, с.н.с. А.И. Коробову, проф. А.А. Бугаевскому и доц. Л.П. Логиновой за помощь в работе и полезные дискуссии. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международной научно-образовательной программы (грант YSU 083061).

Литература

1. Аносов В.Я., Озерова Н.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. Москва: Наука, 1976. 504 с.
2. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности комплексообразующих кремнезёмов. Харьков: Око, 1997. 138 с.
3. Бугаевский А.А. Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С.164-176.
4. Nagypal I., Gergely A. Magyar Kemiai Folyoirat. 1972. V.78. P.18-25.
5. Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. М.: Изд-во МГУ, 1988. 192 с.
6. Быстров Л.В., Горский В.Г., Швецова-Шиловская Т.Н. V Всесоюзн. шк.-семинар «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий». Тез. докл. Ч. I. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1985. С. 92-96.
7. Бек М., Надпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М. Мир, 1989. 413 с.
8. Meloun M., Havel J. Computation of solution equilibria. 1. Spectrophotometry. 1984. 184 p. 2. Potentiometry. 1985. 145 p. Brno: Univerzita J.E. Purkine-Prirodovedecka Faculta.
9. Meloun M., Havel J., Hogfeldt E. Computation of solution equilibria: a guide to methods in potentiometry, extraction and spectrophotometry. Chichester: Ellis Horwood, 1988. 298 p.
10. Bugaevsky A.A., Kholin Yu.V. Anal. Chim. Acta. 1991. V.249. P.353-365.
11. Бугаевский А.А., Мерный С.А., Холин Ю.В. Вестник Харьк. ун-та. № 319. Электрохимия. Ионные равновесия в растворах. Харьков: Выща школа, 1988. С. 38-42.
12. Белеванцев В.И. V Всесоюзн. шк.-семинар «Применение математических методов для описания и исследования физико-химических равновесий». Тез. докл. Ч. I. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1985. С. 3-7.
13. Мерный С.А., Коняев Д.С., Холин Ю.В. Вісник Харк. ун-ту. 1998. Вип. 420. Хімія. № 2. С. 112-120.
14. CLINP 2.1: <http://klsp.kharkov.ua/kholin/clinp.html>
15. Бугаевский А.А., Мухина Т.П. Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С.20-35.
16. Gans P., Sabatini A., Vacca A. Talanta. 1996. V. 43. P. 1739-1753.
17. Meloun M., Javurek M., Havel J. Talanta. 1998. V. 33. P. 513-524.
18. Бугаевский А.А., Рудная Л.Е. Журн. неорг. химии. 1976. Т. 21. С. 2827-2831.

19. Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика: Исследование зависимостей. Под ред. С.А.Айвазяна. М.: Финансы и статистика, 1985. 487 с.
20. Уилкс С. Математическая статистика. М.: Наука, 1967. 632 с.
21. Хьюбер П. Робастность в статистике. М.: Мир, 1984. 303 с.
22. Мудров В.И., Кушко В.Л. Метод наименьших модулей. М.: Знание, 1971. 64 с.
23. Мудров В.И., Кушко В.Л. Методы обработки измерений. Квазиправдоподобные оценки. М.: Радио и связь, 1983. 304 с.
24. Круглов В.О., Бугаевский А.А. Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С. 110-113.
25. Huber P. Robust statistical procedures. CBMS-NSF regional conference series in applied mathematics. Philadelphia: Soc. for Industrial and Appl. Mathematics, 1996. 68 p.
26. Edlund O., Ekblom H., Madsen K. Computational Statistics. 1997. V. 12. P. 373-383.
27. Ekblom H., Madsen K. ВІТ. 1989. V. 29. P. 60-76.
28. Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика: Основы моделирования и первичная обработка данных. Под ред. С.А.Айвазяна. М.: Финансы и статистика, 1983. 471 с.
29. Хастингс Н., Пикок Дж. Справочник по статистическим распределениям. М.: Статистика, 1980. 95 с.
30. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986. 288с.
31. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990. 232 с.
32. Лоусон Ч., Хенсон Р. Численное решение задач метода наименьших квадратов. М.: Наука, 1980. 252 с.
33. Zekany L., Nagypal I. Computational methods for the determination of formation constants. Ed. by D.J. Legget. New York: Plenum, 1985. P. 291-353.
34. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация. М.: Мир, 1985. 509 с.
35. Дэннис Дж., Шнабель Р. Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений. М.: Мир, 1988. 440 с.
36. Себер Дж. Линейный регрессионный анализ. М.: Мир, 1980. 456 с.
37. Вучков И., Бояджиева Л., Солаков Е. Прикладной линейный регрессионный анализ. М.: Финансы и статистика, 1987. 239 с.
38. Большев Х.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983. 413с.
39. Stone M. Journ. of the Royal Statistical Soc. Part B. 1974. V. 36. P. 111-147.
40. Osten D.W. Journ. of Chemometrics. 1988. V. 2. P. 39-48.
41. Brunger A.T. Methods in enzymology. V. 207. New York: Academic Press, 1997. P. 366-396.
42. Garcia B., Domingo P., Leal J.M. Collection Czechoslovak Chem. Commun. 1987. V. 52. P. 1087-1096.
43. Zaitsev V.N., Kholin Yu.V., Gorlova E.Yu., Khristenko I.V. Anal. Chim. Acta. 1999. V. 379. P. 1-11.
44. Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Коняев Д.С. Журн. неорг. химии. 1993. Т.38. С. 350-356.
45. Холин Ю.В., Коняев Д.С. Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. С. 918.
46. Варшал Г.М., Бугаевский А.А., Буачидзе Н.С. и др. Вестник Харьк. ун-та. Вып. 359. Проблемы физической органической химии. Харьков: Основа, 1991. С. 94-97.

Поступила в редакцию 2 февраля 1999 г.

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

Construction of complexation models: from measurements to final verdict.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. No 3. 1999.

The main steps needed to build a complexation model from «composition – property» dependencies are discussed and the origins of errors in final models are detected. The paper presents the tools which improve the common procedure of model building and assessment and allow to avoid the errors. The key tools are related with methods of robust non-linear regression, data analysis, theory of ill-posed problems and applied statistics. As a result of research an improved strategy for simulation of complexation equilibria is proposed.

According to the approach presented, robust (stable to contamination of data), quick and globally descending algorithms for computation of stability constants and intensity factors of complex compounds should be accompanied with

- determination of parameters' covariations;
- evaluation of partial, global and total correlation coefficients of parameters;
- investigation of adequacy with the aid of global (residual variance, robust chi-square, skewness and kurtosis of weighted discrepancies, residual mean and mean residual) and local (weighted discrepancies) criteria;
- cross-validation of the model;
- detection and rejection of redundant complexes;
- *a posteriori* analysis of experimental design.

Simulation of solution and chemisorption equilibria studied by methods of pH-metric titration, multiwave spectrophotometry and solubility evidences a usefulness and an efficiency of the strategy.