ИЗВЕСТИЯ

ТОМСКОГО ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА ИМ.С.М.КИРОВА

Том 257 1973

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА МИНИМАЛЬНО-ОПРЕДЕЛЯЕМОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

А.А.Каплин, А.И.Рубан, А.Н.Покровская

Одними из основных метрологических критериев в аналитической химии являются чувствительность и точность. В различных аналитических методах (спектральный, активационный, фотометрический и др.) используются разнообразные способы их количественных оценок, однако единый подход отсутствует. В данной работе рассматривается общий статистический подход к оценке предела обнаружения аналитического сигнала.

Пусть имеются две случайные выборки: I. $x_1, \ldots, x_{n_1}$ с математическим ожиданием m_x и дисперсией σ_x^2; 2. $y_1, \ldots, y_{n_2}$ с математическим ожиданием m_y и дисперсией σ_y^2. В частности, в методе амальгамной и пленочной полярографии под выборкой $\{x_i\}$ следует понимать измерения тока, обусловленного, например, наличием "холостого опыта" (или остаточного тока), а под $\{y_i\}$ - измерения после введения в раствор анализируемой пробы. В дальнейшем будем считать, что $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma$, а m_x и m_y неизвестны. Необходимо по имеющейся информации выяснить, равны ли m_x и m_y, а если не равны, то оценить минимальную величину их разности Δm, которую можно распознать с заданной вероятностью. Рассчитаем выборочные средние $\bar{x}$ и $\bar{y}$ и образуем новую величину $z = \bar{x} - \bar{y}$, математическое ожидание которой равно $m_z = m_x - m_y$, а дисперсия $\sigma_z^2 = \sigma^2(n_1^{-1} + n_2^{-1})$. Для решения поставленной задачи воспользуемя результатами статистической теории [I,2] распознования следующих двух гипотез:

H_I - гипотеза о том, что $m_z = 0$; H_2 - гипотеза о том, что m_z с заданной вероятностью равна минимальной распознаваемой величине Δm.

Обозначим через $f_1(z)$ плотность распределения случайной величины z, когда верна гипотеза H_I, и через $f_2(z)$, когда верна гипотеза H_2. Тогда для законов распределения, обладающих свойством

$$f_2(z) = f_1(z), \qquad (I)$$

минимаксное правило распознования гипотез в итоге приобретает вид: если $f_2(z) \geqslant f_1(z)$, то принимается гипотеза H_I; если $f_2(z) < f_1(z)$, то принимается гипотеза H_2, или если $z \geqslant П$, то принимается H_I, если $z < П$, то принимается H_2. Здесь П - порог, определяемый либо из условия $f_2(z) = f_1(z)$, либо из уравнения $\alpha = \int_П^\infty f_1(z)\,dz$ при заданной ошибке первого рода α. Минимально определяемый не нулевой сигнал Δm при этом распознается с вероятностью p = I - α и Δm = 2П. Рассчитаем величину этого сигнала, предполагая, что выборочные значения $\{x_i\}$, $\{y_i\}$ независимы и имеют нормальный закон распределения.

I. Считаем, что σ^2 известна, тогда

$$\Delta m = 2\,U_{1-\alpha}\,\sigma_z = 2\,U_{1-\alpha}\,\sigma\sqrt{n_1^{-1} - n_2^{-1}}, \qquad (2)$$

где $U_{1-\alpha}$ - квантиль нормального закона распределения.

2. Если σ^2 неизвестна, то рассчитывается ее оценка

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_1}(x_i - \bar{x})^2 + \sum_{j=1}^{n_2}(y_i - \bar{y})^2}{n_1 + n_2 - 2} \qquad (3)$$

и тогда $f_1(z)$ имеет закон распределения Стьюдента с (n_1+n_2-2) степенями свободы. Так как этот закон удовлетворяет условию (I), то, применяя описанное правило распознавания, будем иметь

$$\Delta m = 2\,t_{1-\alpha}\,S\sqrt{n_1^{-1} + n_2^{-1}}, \qquad (4)$$

где $t_{1-\alpha}$ - квантиль закона Стьюдента.

3. Если имеется одна выборка $x_1, \ldots, x_n$ и необходимо выделить минимально распознаваемый сигнал m_x, то в предыдущих расчетах необходимо положить $\Delta m = m_x$; $z = \bar{x}$; $\sigma_z^2 = \sigma^2 n^{-1}$. В результате получаем

$$\Delta m = m_x = 2\,t_{1-\alpha}\frac{S}{\sqrt{n}}; \quad S = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2. \qquad (5)$$

В методе амальгамной и пленочной полярографии между регистрируемым током и концентрацией существует функциональная зависимость $J = AC$, где коэффициент чувствительности $A = K_a S \gamma V v^{-1}$ определяется параметрами всех стадий процесса. С учетом этого величина минимально определяемой с заданной гарантией концентрации ионов в растворе C вычисляется по соответствующему из соотношений (2,4,5), в которых $\Delta m = \Delta J = AC^*$.

Изложенный выше принцип положен в основу разработки статистической теории разрешающей способности; в этом случае выборка $x_1, \ldots, x_n$ обусловливается измерениями величин анодного тока мешающего элемента при потенциале пика определяемого элемента.

Литература

I. Я.З.Цыпуин. Основы теории обучающихся систем. М., "Наука", 1970.

2. Прием сигналов при наличии шума. Сб. под ред. А.С.Гуткина, М., ИЛ., 1960.