

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА МИНИМАЛЬНО-ОПРЕДЕ-
ЛЯЕМОЙ 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: 1. x_1, \dots, x_{n_1} с математическим ожиданием m_x и дисперсией σ_x^2 ; 2. y_1, \dots, 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 $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma^2$, 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 воспользуемся результатами статистической теории [1, 2] распознавания следующих двух гипотез: H_1 — 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_1 , и через $f_2(z)$, когда верна

гипотеза H_2 . Тогда для законов распределения, обладающих свойством

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

минимаксное правило распознавания гипотез в итоге приобретает вид: если $f_2(z) \geq f_1(z)$, то принимается гипотеза H_1 ; если

$f_2(z) < f_1(z)$, то принимается гипотеза H_2 , или если $z \geq \Pi$, то принимается H_1 , если $z < \Pi$, то принимается H_2 . Здесь Π - порог, определяемый либо из условия $f_2(z) = f_1(z)$, либо из уравнения

$\alpha = \int_{\Pi}^{\infty} f_1(z) dz$ при заданной ошибке первого рода α . Минимально определяемый не нулевой сигнал Δm при этом распознается с вероятностью $p = 1 - \alpha$ и $\Delta m = 2\Pi$. Рассчитаем величину этого сигнала, предполагая, что выборочные значения $\{x_i\}$, $\{y_i\}$ независимы и имеют нормальный закон распределения.

1. Считаем, что σ^2 известна, тогда

$$\Delta m = 2 u_{1-\alpha} \sigma \sqrt{n_1^{-1} + n_2^{-1}}, \quad (2)$$

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

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

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

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

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

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

3. Если имеется одна выборка x_1, \dots, x_n и необходимо выделить минимально распознаваемый сигнал m_x , то в предыдущих расчетах необходимо положить $\Delta m = m_x$; $z = \bar{x}$; $\sigma_2^2 = \sigma^2 n^{-1}$. В результате получаем

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

В методе амальгамной и пленочной полярографии между регистрируемым током и концентрацией существует функциональная зависимость

$J = AC$, где коэффициент чувствительности $A = K_a S \gamma V U^{-1}$ 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, \dots, x_n обуславливается измерениями величин анодного тока мешающего элемента при потенциале пика определяемого элемента.

Л и т е р а т у р а

1. 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.