

К ВОПРОСУ О СТАТИСТИЧЕСКИХ КРИТЕРИЯХ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ

А. А. КАПЛИН, А. А. ЖЕЛТОНОЖКО, А. Н. ПОКРОВСКАЯ, Б. А. КУБРАК

(Представлена научно-методическим семинаром
кафедры физической химии)

1. Статистические критерии чувствительности

Ранее [1] на основе теории статистических гипотез предложено в качестве критерия минимально-определяемой с заданной гарантией концентрации элемента в растворе — предела обнаружения — соотношение

$$C_0 = (U_\alpha + U_\beta) \sigma_x A^{-1/n-1/2}, \quad (1)$$

где σ — среднеквадратичное отклонение холостого опыта при выборке n ; U_α и U_β — квантили нормального распределения при заданных ошибках первого и второго рода α и β ,

A — коэффициент пропорциональности между током и концентрацией. При $\alpha = \beta$

$$C_0 = 2U_{\alpha\tau x} A^{-1/n-1/2} \quad (1a)$$

Соотношение (1) получено в предположении нормального закона распределения сигнала и помехи; под помехой предполагались анодные пики определяемого элемента, обусловленные загрязнением системы этим же элементом или элементом с одинаковой величиной φ_n относительно электрода сравнения и одинаковой величиной A . Другое существенно важное допущение заключалось в равенстве дисперсии «холостого опыта» и «холостого опыта» плюс проба при равенстве выборок.

При условии $U_\alpha = U_\beta$ имеем

$$I_0 = (U_\alpha + U_\beta) \sigma_x^{n-1/2}, \quad (1б)$$

$$\text{а при } U_\alpha = U_\beta; \sigma_1^2 = \sigma_2^2 \quad (1б)$$

величина минимально определяемого с заданной гарантией сигнала — чувствительность метода по току

$$I_0 = 2U_{\alpha\tau x}^{-1/2}. \quad (2)$$

В данной работе приведены исследования по уточнению величины минимально-определяемого с заданной гарантией сигнала: количественного учета дисперсий помех и суммарного анодного тока — сигнала после помехи без наложения условия о их равенстве, учета условия малых выборок в методе АПН и др. На основе приближенной процедуры распознавания флуктуирующих сигналов на фоне флуктуирующих по-

мех нами получено соотношение для минимального статистически разрешаемого с заданной гарантией на фоне помех сигнала

$$I_0 = g, \quad (3a)$$

$$g = 2(\sigma_1^2 t_1 n_1^{-1/2} + \sigma_2^2 t_2 n_2^{-1/2}) (\sigma_1^2 n_1^{-1/2} + \sigma_2^2 n_2^{-1/2}), \quad (3б)$$

σ_1^2 и σ_2^2 — оценки дисперсий помехи и суммарного тока определяемого элемента и помехи при потенциале анодного тока определяемого элемента и выборках n_1 и n_2 соответственно;

t_1 и t_2 — коэффициенты Стьюдента для выборок n_1 и n_2 и вероятности правильного обнаружения $(1-\alpha)$. Соотношение (3) выведено в предположении нормального закона распределения и аддитивного характера сигнала и помехи, равенства ошибок 1 и 2 рода ($\alpha=\beta$), где $\alpha=\psi(U_\alpha)$ и (U_α) — функция распределения нормальной случайной величины с нулевым средним и единичной дисперсией.

Для коэффициента g , характеризующего статистические свойства сигналов и помехи, нами предлагается термин «коэффициент помех устойчивости».

При выводе соотношения (3) не делалось ограничений на природу сигнала и помехи, поэтому соотношение (3б) носит общий характер и справедливо при указанных выше условиях при регистрации любых сигналов (и не только полярографических) и наличии помех любой природы. В методе АПН это могут быть анодные токи «холостого опыта», мешающих элементов¹, остаточный ток, в том числе емкостный, электрические помехи и т. д.

Минимально-определяемая с заданной гарантией концентрация ионов в растворе, соответствующая регистрации минимального, статистически разрешаемого с заданной гарантией сигнала I_0

$$C_0 = gA^{-1},$$

где A , как и в соотношениях (1, 2), — коэффициент пропорциональности между током и концентрацией определяемого элемента в растворе, следовательно, A характеризует изменение сигнала с изменением концентрации. Для коэффициента A нами предлагается термин «коэффициент чувствительности».

Возможным для коэффициента A является, по-видимому, термин «чувствительность метода», однако в методе АПН под этим термином понимают минимальную концентрацию.

Для расчета коэффициента чувствительности A можно использовать:

1. Единичные измерения анодного тока при заданной концентрации ионов в растворе и фиксированных значениях других параметров:

$$A = I \cdot C^{-1}$$

2. Градуировочные графики в координатах: величина анодного тока — концентрация ионов в растворе

$$A = \frac{\Delta I}{\Delta C}$$

3. Регрессионные уравнения зависимости анодного тока от концентрации, полученные в виде полиномов с использованием планирования эксперимента при заданных ограничениях на параметры:

$$A = \frac{dI}{dC}; I = f(x_i); i = 1; 2; 3; \dots x_i - x_a.$$

4. Уравнения параметрической теории:

¹ Это положено нами в основу статистической теории разрешающей способности.

$$A = K_a S \cdot \gamma;$$

$$\gamma = 1 - e^{-\theta}; \theta = \frac{K_a}{ZF} S \frac{\tau}{V}. \quad (5)$$

Величины K_a, K_s могут быть определены экспериментально и теоретически. Теоретический расчет K_a основан на решении 2-го закона Фика при заданных начальных и граничных условиях, следовательно, в основе теоретического расчета K_a лежит анализ математических уравнений анодного тока. Величина K_s в принципе может быть рассчитана из теории гидродинамики.

Таким образом, величина коэффициента чувствительности определяет детерминированную связь минимально-определяемой концентрации и «истинных» — теоретических (п. 4) или средних статистических величин параметров (п. 1—3) стадии накопления, анодного окисления и регистрации пика.

Величина коэффициента помехоустойчивости, характеризующая ошибка опыта σ_i , как следует из соотношения (3), определяется только статистическими характеристиками — дисперсиями сигнала и помехи, т. е. точностью метода:

Поэтому

$$g = f(\sigma_1^2; \tau_2^2; C_1; n_1; n_2; a);$$

$$\sigma_1; \sigma_2 = f(A, C_1, i);$$

$$\sigma_1^2; \sigma_2^2 = f(K_a, S, \sigma, C, i).$$

Определение коэффициента g основано на обработке экспериментальных данных.

Для расчета g можно использовать:

а) выборки n_1 и n_2 повторных измерений помех и суммарного анодного тока сигнала и помехи при фиксированных значениях параметров анализа;

б) регрессионные уравнения зависимости анодного тока помехи и суммарного тока сигнал-помеха от различных параметров; для нахождения регрессионных зависимостей применимы методы планирования эксперимента. Получение регрессионных зависимостей и их обработка для нахождения применимы, если помехой является, например, анодный

$$\sigma_1^2, \sigma_2^2 = f(x_i), \text{ где } x = (\gamma, S, K_s, \tau \dots) \quad (6)$$

ток мешающего элемента и для помехи могут быть выбраны определяющие параметры и интервалы их варьирования.

Из изложенного следует, что минимально-определяемая с заданной гарантией концентрация ионов в растворе зависит только от двух обобщенных параметров: коэффициента чувствительности A и коэффициента помехоустойчивости g , определяемых параметрами всех стадий процесса амальгамно-полярографического определения и их статистическими характеристиками.

2. Статистическая разрешающая способность

Вопрос о разрешающей способности ставится в полярографии при наличии взаимного мешающего влияния двух элементов (или только одного на другой), выражающегося в частичном или полном взаимном наложении волн или пиков. В основу статистической теории разрешающей способности метода АПН и ППН нами положены те же предпосылки, что и при рассмотрении теории статистической чувствительности. Величина I_0 , определяемая соотношением (3), является общим критерием

минимального, статистически разрешимого с заданной гарантией полярногографического сигнала на фоне помех. Частным случаем помех в методе АПН является анодный ток мешающего элемента при потенциале анодного пика определяемого элемента.

Задача расчета предельной статистической разрешающей способности сводится к оценке минимального статистически разрешимого сигнала I_2 элемента (2) на фоне помехи — анодного тока i_1 — элемента (1) присутствующего в растворе в концентрации C_1 ; потенциалы анодных пиков элементов (1) и (2) соответственно φ_1 и φ_2 . Как следует из соотношения (3), минимальная величина сигнала элемента (2)

$$I_2^0 = I_0 = g. \quad (7)$$

Предельное отношение анодных токов сигнала и помехи, при которых возможно выделение минимального сигнала I_2^0 с заданной гарантией ($1 - \alpha$), обозначим через P .

Соотношение (7) характеризует предельную разрешающую способность по току. В полярографии для характеристики разрешающей способности принято отношение токов (и концентраций) мешающего элемента к определяемому. Следовательно, предельная разрешающая способность по току:

$$PI = \frac{i_1(\varphi_2)}{I_2^0(\varphi_2)} = g^{-1} A_1(\varphi_2) C_1, \quad (8)$$

$$PI = K_1(\varphi_2) S \gamma S_1 g^{-1}, \quad (8a)$$

где K_1 — коэффициент анодного тока мешающего элемента (1) при потенциале предельного элемента (2). Из теории АПН следует, что величина $K_1(\varphi_2)$ связана с константой анодного тока и зависит от ряда параметров:

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1; \varphi_0; Z; I; D \dots$$

В частном случае можно записать

$$K_1(\varphi_2) = K_1(\varphi_1) \cdot B \exp [f(\varphi_2 - \varphi_1)]. \quad (8b)$$

Понимая под разрешающей способностью по потенциалу минимальное $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$, при котором возможна регистрация предельного сигнала I_2^0 , т. е. возможно разделение по току PI , имеем

$$P_\varphi = (\varphi_2 - \varphi_1)_{\min} = \frac{1}{f} \left[\ln \frac{I_1(\varphi_1)}{I_2^0(\varphi_2)} + \ln \frac{1}{B} \right]. \quad (9)$$

Разрешающая способность по концентрации

$$P_c = \frac{C_1}{C_0} = C_1 A_2(\varphi_2) g^{-1} \text{ или} \quad (10)$$

$$P_c = K_2(\varphi_2) S \gamma C_1 g^{-1}$$

Из соотношений (8) следует, что разрешающая способность по току определяется коэффициентом чувствительности мешающего элемента и уменьшается с уменьшением A или $K_1(\varphi_2)$. Разрешающая способность по концентрации определяется «чувствительностью» определения элемента (2) и растет с ростом $A_2(\varphi_2)$. Отсюда следует, например, физический смысл (при $g = \text{const.}$) вывода о том, что, например, ток необратимого окисления элемента может или увеличивать, или уменьшать разрешающую способность. Различие связано с тем, является ли рассматриваемый элемент мешающим или определяемым.

Из соотношений (8—10) следует, что статистическая разрешающая способность зависит от параметров всех стадий процесса и критерий чувствительности определяется коэффициентами чувствительности и по-

мехоустойчивости. Выводы, сделанные выше относительно зависимости A и g от различных параметров, и способы их оценки применимы при расчете P_1 и P_c . Единый подход к рассмотрению критериев чувствительности, разрешающей способности, точности позволяет установить между этими критериями четкую количественную связь.

Выводы

1. Предложены критерии для минимально определяемой с заданной гарантией концентрации элемента в растворе и предельной разрешающей способности по току, амплитуде и концентрации.

2. Предложены варианты количественного расчета критериев предельной чувствительности и разрешающей способности метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Каплин, Б. А. Кубрак, Ю. А. Иванов. «Электронная техника», серия 12, вып. 5 (11), 1971.
