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

Том 258 1976

О ЗАКОНЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ АНОДНОГО ТОКА В МЕТОДЕ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Б. А. КУБРАК, А. А. КАПЛИН, А. Н. ПОКРОВСКАЯ, В. Н. ПОЛЯКОВА

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры физической химии)

Знание закона распределения величины анодного тока в методе АПН при повторных измерениях необходимо в качестве исходной предпосылки при выводе теоретических соотношений для минимально-определяемой концентрации, разрешающей способности, расчете доверительных интервалов при обработке результатов анализа, решении некоторых физико-химических вопросов и т. д.

Особенностью метода АПН при большом числе повторных измерений является влияние ряда протекающих во времени в растворе и на поверхности электрода процессов (например, адсорбция ПАВ на электроде, вымывание примесей из стенок сосуда и др.) на величину средней и дисперсии. Это не позволяет утверждать, что такое измерение из относительно большой выборки (более 20) в особенности при больших временах накопления определяет оценку средней и дисперсии генеральной совокупности.

Нами предположено, что измерение 3÷5 последовательных пиков является выборкой нормально распределенной совокупности. Выборка из 3÷5 измерений соответствует и аналитической практике метода АПН. Для проверки этой гипотезы мы использовали группы нескольких последовательных наблюдений, сделанных в различные моменты времени. Объединение всех наблюдений в одну совокупность возможно при переходе к переменной

$$u = \frac{\chi_{iv} - \chi_i}{S_i}. \quad (1)$$

Если измерения высот пиков подчиняются нормальному закону распределения, то переменная

$$t = \frac{u\sqrt{n-2}}{\sqrt{n-1-u^2}} \quad (2)$$

следует закону распределения Стьюдента с $(n-2)$ степенями свободы при объеме выборок n.

Для проверки гипотезы о том, что переменная u следует распределению Стьюдента, применим критерий Колмогорова [1] следующим образом.

Для одного измерения из выборки с любым постоянно фиксированным номером v вычисляется переменная по формуле (1) для всех выборок; т. е. для N выборок вычисляют N значений u. По величине u

вычисляется N значений t по формуле (2), которые располагают в возрастающем порядке. Затем в зависимости от t и числа степеней свободы $f=n-2$ находятся значения функции распределения, причем $F(-t)=1-F(t)$.

Значения t записаны в возрастающем порядке и каждая имеет частоту появления, равную 1, поэтому значения функции эмпирического распределения F_j^* определяют по выражению:

$$F^*_j=\frac{j-{}^1/_2}{N}, \qquad (3)$$

где

j — порядковый номер значений t из таблицы, а

N — число выборок, значения F_j^* записывают в таблицу. Затем находят разности $F(t_j)-F_j^*=d_n$ и сравнивают большую из разностей d_n с величиной $\frac{\lambda}{\sqrt{N}}$, где λ находится из таблицы значений функций Колмогорова для $N(x)$, равной заданной вероятности, обычно 0,90—0,95 [1].

Если $d_n<\frac{\lambda}{\sqrt{N}}$, то можно сделать заключение, что переменная t с эмпирическим распределением F_t^* следует закону распределения Стьюдента, а выборки n взяты из нормально-распределенной совокупности.

В данной работе произведена проверка нормальности распределения высот пиков элементов Си, Рв, Bi, Cd при анализе ряда веществ методом АПН по малым выборкам. При различных концентрациях элементов взято по 10 выборок (N=10), по 5 измерений в каждой выборке ($n=5$).

Вычисление t производилось для третьего измерения в каждой выборке.

Значения эмпирического распределения F_j^* приведены в табл. 1; в столбцах таблицы приведены значения $d_n=F(t_j)-F_j^*$ соответственно для следующих концентраций элементов (*г/мл*):

1. C (Cu) = $1{,}6\ 10^{-7}$	11. C (Bi) = $1{,}5\ 10^{-7}$
2. C (Cu) = $4\ 10^{-7}$	12. C (Bi) = $2\ 10^{-7}$
3. C (Cu) = $8\ 10^{-7}$	13. C (Bi) = $3\ 10^{-7}$
4. C (Рв) = $1{,}6\ 10^{-7}$	14. C (Bi) = $4{,}8\ 10^{-7}$
5. C (Рв) = $4\ 10^{-7}$	15. C (Bi) = $1{,}2\ 10^{-8}$
6. C (Рв) = $8\ 10^{-7}$	16. C (Bi) = $4{,}4\ 10^{-8}$
7. C (Bi) = $1\ 10^{-6}$	17. C (Bi) = $8\ 10^{-8}$
8. C (Bi) = $4\ 10^{-6}$	18. C (Cd) = $1{,}2\ 10^{-7}$
9. C (Bi) = $8\ 10^{-6}$	19. C (Cd) = $4\ 10^{-7}$
10. C (Bi) = $1\ 10^{-7}$	20. C (Cd) = $8\ 10^{-7}$

Как следует из табл. 1, наибольшая разность $d_{max}=0{,}407$ меньше, чем величина $d^{0,95}_{кр}=\frac{\lambda(0{,}95)}{\sqrt{N}}=\frac{1{,}36}{\sqrt{N}}=\approx 0{,}429$,

или $d^{0,90}_{кр}=\frac{\lambda(0{,}90)}{\sqrt{N}}=\frac{1{,}22}{\sqrt{10}}=0{,}386$.

На основе проведенных расчетов можно сделать вывод о том, что переменная t следует закону распределения Стьюдента, а малые выборки взяты из нормально распределенной совокупности. Выводы не носят общего характера и предполагают дополнительные количественные измерения для различных вариантов метода, элементов и диапазонов концентраций.

Таблица 1

№	t_j	F_j^*	$F(1_j)$	$F(t_j)-F_j^*$
1	—1,5631	0,1	0,182	0,082
2	—1,1955	0,3	0,221	0,079
3	—0,21964	0,5	0,431	0,069
4	—0,16413	0,7	0,449	0,251
5	—0,0041237	0,9	0,5	0,400

Таблица 2

№	t_j	F_j^*	$F(t_j)$	$F(t_j)-F_j^*$
1	—1,4791	0,1	0,1384	0,0384
2	—1,3742	0,3	0,152	1,148
3	—0,43045	0,5	0,355	0,145
4	0,22294	0,7	0,431	0,269
5	0,0219	0,9	0,493	0,407

Таблица 3

№	t_j	F_j^*	$F(t_j)$	$F(t_j)-F_j^*$
1	—1,7074	0,1	0,115	0,015
2	—1,6965	0,3	0,116	0,184
3	—0,0144	0,5	0,483	0,077
4	0,00255	0,7	0,501	0,199
5	0,00722	0,9	0,506	0,394

Выводы

1. Рассмотрен метод количественного расчета совпадения эмпирического распределения и нормального закона при малых выборках.

2. На примере ряда элементов показано, что гипотеза о нормальном распределении анодных пиков в методе АПН не отвергается.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Маринеску, Ч. Мойнягу и др. Основы математической статистики и ее применение. М., «Статистика», 1970.