

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 $3 \div 5$ последовательных пиков является выборкой нормально распределенной совокупности. Выборка из $3 \div 5$ 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

$$u = \frac{\chi_{1v} - \chi_1}{S_1} \quad (1)$$

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:

$$F_j^* = \frac{j-1/2}{N}, \quad (3)$$

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

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

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

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^*	$F(t_j)$	$F(t_j)-F_j^*$
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.