СТАТИСТИЧЕСКАЯ РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕТОДА АПН

А.А.Каплин, А.А.Желтоножко, А.И.Рубан

Разрешающая способность (РС) является одной из основных характеристик физических и физико-химических методов анализа. Вопросы РС в полярографии рассмотрены в основном применительно к переменно-токовым вариантам / I,2 /. За критерий статической РС принимается минимальная разница между потенциалами полуволны или пиков, при которой для фиксированного отношения концентраций возможно определение одного из элементов с заданной погрешностью. Аналогично за меру РС по концентрации при фиксированных $\varphi_{I/2}$ или φ_n принимается предельное отношение концентраций, при котором определение элементов может быть проведено с заданной погрешностью. Применительно к методу АПН аналогичный подход, который может быть назван детерминированным, развит в работах / 3,4 /. За величину предельной РС в параметрической теории метода АПН / 5 / предложено отношение анодных токов окисления двух элементов, соответствующее регистрации горизонтальной площадки вблизи пика определяемого элемента; анодные пики аппроксимируются функцией типа Гаусса. Этот подход является частично детерминированным, так как в расчетах используется ряд определенных на опыте среднеарифметических величин δ_I, δ_2, φ_{n_1}, φ_{n_2}. В обоих подходах катодный или анодный ток одного из элементов рассматривается как источник систематической погрешности при измерении другого. Полностью детерминированный подход к оценке статической РС позволяет рассчитать теоретическую РС, как функцию ряда параметров стадии анодного окисления ($D, W, \tau, K_s, \ldots$), однако теоретический предел РС на опыте, как правило, не достигается из-за случайных колебаний анодных токов определяемых элементов в условиях опыта.

Нами предлагается статистический подход к оценке предельной РС, основанный на решении задачи выделения сигнала на фоне помех. Регистрируемые при потенциале φ_2 определяемого элемента (2) ток $i_1(\varphi_2)$ мешающего элемента (I) и суммарный ток $I_{I,2}(\varphi_2)$, после введения определяемого элемента (2) рассматриваются как случайные величины. Требуется определить минимальную разницу $I^o_{2(\varphi_2)}$ между обоими сигналами с учетом их статистического характера. После расчета $I^o_{2(\varphi_2)}$ величину статистической РС по току ρ_J можно оценить по следующим соотношениям :

$$\rho_J \stackrel{\circ}{=} \frac{I_1(\varphi_1)}{I^o_2(\varphi_2)} , \qquad (1)$$

или

$$\rho_J = C_1 \frac{K}{I^o_2(\varphi_2)} , \qquad (2)$$

где C_1 - фиксированная концентрация элемента (I) в растворе. С учетом выражения

$$C_0 = I_2^0 K^{-1} \qquad (3)$$

соотношение РС по концентрациям имеет вид

$$\rho_C = C_1 \frac{K}{I^o_2(\varphi_2)} , \qquad (4)$$

где, в соответствии с параметрической теорией,

$$K_i = K_{a,i} \cdot S \gamma V v^{-1} , \qquad (5)$$

$$\gamma = 1 - e^{-B} , \qquad (6)$$

$$B = \frac{K_e}{zF} \cdot S_o \cdot \frac{\tau}{V} . \qquad (7)$$

Таким образом, оценка ρ_C и ρ_J сводится к определению предела обнаружения $I^o_{2(\varphi_2)}$. Для оценки предела обнаружения в литературе[1)] предложено, особенно для спектрального метода, большое число соотношений, в той или иной мере использующих статистические характеристики полезного сигнала и помехи; в качестве помехи часто рассматривается "холостой опыт". Практически, по-видимому, все соотношения для предела обнаружения могут быть использованы для оценки $I^o_{2(\varphi_2)}$ и последующего расчета предела статистической РС. Однако эти соотношения для $I^o_{2(\varphi_2)}$, как мы уже отмечали ранее / 7 /, имеют ряд недостатков: использование больших выборок для оценки дисперсий, отсутствие в ряде соотношений таких переменных, как заданная вероятность правильного обнаружения и вероятность "ложной тревоги", учета статистических характеристик как полезного сигнала, так и помехи, отсутствия постановки задач на поиск оптимальных условий обнаружения полезного сигнала. Естественно, что эти недостатки сохраняются и при использовании вывод соотношений для оценки РС в методе АПН.

В данной работе предполагается вывод соотношений для $I_2^c(\varphi_2)=\Delta m$, лишенных ряда перечисленных недостатков и соотношений для статистической РС.

Пусть имеются две случайные независимые выборки[2]:
$\{x_1, x_2, \ldots, x_{n_1}\} = \{x_i\}$ и $\{y_1, y_2, \ldots, y_{n_2}\} = \{y_i\}$ с математическими ожиданиями соответственно m_x, m_y и дисперсиями σ_x^2 и σ_y^2. Неизвестными параметрами являются m_x и m_y. Необходимо установить, равны ли m_x и m_y и, если неравны, то оценить предел обнаружения - минимальную величину их разности $\Delta m = m_x - m_y$, распознаваемую с заданной гарантией Р. Произведем предварительную обработку выборок, образовав случайную величину

$$z = \bar{x} - \bar{y}, \qquad x = \frac{1}{n_1}\sum_{i=1}^{n_1} x_i, \qquad y = \frac{1}{n_2}\sum_{j=1}^{n_2} y_j, \tag{8}$$

где z имеет следующие первые моменты:

$$m_z = m_x - m_y, \qquad \sigma_z^2 = \frac{\sigma_x^2}{n_1} + \frac{\sigma_y^2}{n_2} \tag{9}$$

Для решения задачи необходимо использовать следующие две простые гипотезы: H_0 - гипотеза о том, что $m_z = 0$

H_I - гипотеза о том, что m_z с заданной вероятностью Р равна минимально распознаваемой величине Δm.

Дисперсии σ_x^2 и σ_y^2 в формуле (9) предполагались неизвестными. В противном случае располагаем их оценками

$$S_x^2 = \frac{1}{n_1-1}\sum_{i=1}^{n_1}(x_i-\bar{x})^2, \qquad S_y^2 = \frac{1}{n_2-1}\sum_{j=1}^{n_2}(y_j-\bar{y})^2 \tag{I0}$$

С учетом несмещенности оценок S_x^2, S_y^2 для σ_z^2 несмещенная оценка

$$S_z^2 = \frac{S_x^2}{n_1} + \frac{S_y^2}{n_2} \tag{II}$$

Дальнейшее решение задачи распознавания двух гипотез H_0 и H_I следует проводить располагая лишь оценками S_x^2 и S_y^2. Решение существенно зависит от выполнения гипотезы о равенстве дисперсий σ_x^2 и σ_y^2.

I) Обзор методов оценки предела обнаружения дан, например, в монографии / 6 /.

2) В методе АПН и ППН выборка (2) относится к измерениям тока $i_1(\varphi_2)$ элемента (I), а выборка (I) - к измерениям суммарного тока после введения определяемого элемента (2).

Некоторые сведения из статистической теории распозн - вания двух гипотез /9/. Выбор правил распозн вания

Введем следующие обозначения:

$f(Z/H_i) = \varphi_i(Z)$ - плотность распределения вероятности случайной величины Z, если верна гипотеза H_i (i = 0; I);

P_i - априорная вероятность реальности гипотезы H_i (i = 0; I); $P_0 + P = I$; $\vec{C} = \begin{vmatrix} C_{00} & C_{01} \\ C_{10} & C_{11} \end{vmatrix}$ - платежная матрица (матрица потерь); C_{ij} - потери в случае принятия гипотезы H_j, если верна гипотеза H_i; $C_{ii} \leq$ - отрицательные потери рассматриваются как выигрыш при правильном решении; Z - область изменения случайной величины Z; Z_i - область изменения Z_1, при попадании в которую делается вывод о правильности гипотезы H_i

Величина среднего риска /8/, характеризующая процесс распознования двух простых гипотез

$$R = \int_{Z_0} C_{00} P_0 \varphi_0(Z)\,dZ + \int_{Z_1} C_{01} P_0 \varphi_0(Z)\,dZ + \int_{Z_1} C_{11} P_1 \varphi_1(Z)\,dZ + \int_{Z_0} C_{10} P_1 \varphi_1(Z)\,dZ \qquad (I2)$$

При фиксированном n из условия минимума среднего риска по решающему правилу получаем уравнение поверхности, разделяющей область Z на две части : Z_0 и Z_1,

$$\varphi_{01}(Z) = (C_{00} - C_{01}) P_0 \varphi_0(Z) + (C_{10} - C_{11}) P_1 \varphi_1(Z) = 0, \qquad (I3)$$

а оптимальное решающее правило приобретает вид: принимается гипотеза H_0 (или $Z \in Z_0$) если $\varphi_{01}(Z) \geq 0$, принимается гипотеза H_I (или $Z \in Z_1$) если $\varphi_{10}(Z) < 0$ (I4).

В уравнении для среднего риска(I2) $\int_{Z_1} \varphi_0(Z)\,dZ = \alpha$ - ошибка первого рода (вероятность того, что принимается гипотеза H_I в то время как верна гипотеза H_0);

$\int_{Z_0} \varphi_0(Z)\,dZ = 1 - \int_{Z_1} \varphi_1(Z)\,dZ = 1 - \alpha$ - вероятность правильного решения относительно гипотезы H_0; $\int_{Z_1} \varphi_1(Z)\,dZ = \beta$ - ошибка второго рода (вероятность ошибочного принятия гипотезы H_0 в то время как верна гипотеза H_I; $\int_{Z_1} \varphi_1(Z)\,dZ = 1 - \beta$ - вероятность правильного решения относительно H_I.

Решающее правило (I4) можно представить в виде пороговой процедуры: если $\ell(Z) \geq h$, то принимается гипотеза H_0 ; если

$\ell(z) < h$, то принимается гипотеза H_I. При этом

$$\ell(z)=\frac{\varphi_0(z)}{\varphi_1(z)} \text{ - отношение правдоподобия,} \qquad (I6)$$

$$h=\frac{C_{01}-C_{11}}{C_{01}-C_{00}}\cdot\frac{P_1}{P_0} \text{ - порог}$$

В решающем правиле(I5) иногда удобнее использовать не $\ell(z)$ и h, а $\ln\ell(z)$ и $\ln h$. Приведенную байесовскую процедуру можно применять, если известны априорные вероятности P_0 и P_I. Платежная матрица дается исследователем или подстраивается в процессе обучения / 8,9 /.

Из изложенного общего подхода, основанного на минимизации средних потерь, следует большинство существующих правил распознавания двух гипотез / 6,7 /. Аналогично проводится распознование нескольких гипотез.

<u>Правило минимакса</u>. Если априорные вероятности P_0 и P_I неизвестны, то используется правило минимакса. Рассчитывается максимум среднего риска по априорной вероятности P_0 (при этом $P_I = I - P_0$), т.е. проводится ориентация на наихудший случай. Затем осуществляется минимизация полученного значения среднего риска по решающему правилу. В итоге процедура распознавания остается пороговой (I5), но порог удовлетворяет дополнительному соотношению , полученному из условия максимума среднего риска по P_0. Предположим, что $C_{11} = C_{22} = 0$, т.е. что интерес представляют только потери, вызванные неправильным принятием решения. Тогда

$$R=C_{01}P_0\alpha + C_{10}(1-P_0)\beta \qquad (I7)$$

подбирается такая величина P_0, которая обеспечивает максимум R . При этом P_0 удовлетворяет

$$C_{21}\beta = C_{12}\alpha . \qquad (I8)$$

Далее применяем правило (I5), где

$$h=\frac{C_{21}}{C_{12}}\cdot\frac{1-P_0^*}{P_0^*} \qquad (I9)$$

Распознавание гипотез по правилу минимакса при нормальном законе распределения для выборок

Обратимся к решению поставленных ранее задач распознавания гипотез, приняв $C_{12} = C_{21}$. Считаем, что выборка $\{x_i\}$

имеет нормальный закон распределения[I)] с математическим ожиданием m_x и дисперсией $\sigma_x^2 - N(m_x; \sigma_x^2)$. Аналогичное предположение делаем относительно выборки $\{y_i\} - N(m_y; \sigma_y^2)$. При этом случайная величина z имеет нормальный закон распределения $N(m_z; \sigma_z^2)$ с параметрами (9). Из условия (I8) следует, что $P_0 = P_I = I/2$. В результате пороговая процедура распознавания (I5) приобретает вид:

если $z \leqslant \frac{\Delta m}{2}$, то принимается гипотеза H_0;

если $z > \frac{\Delta m}{2}$, то принимается гипотеза H_I, где минимально распознаваемая с заданной вероятностью P величина Δm определяется из выражения для вероятности правильного решения относительно H_0:

$$P = 1 - \alpha = \int_{-\infty}^{\frac{\Delta m}{2}} \varphi_c(z)\, dz = \Phi\left(\frac{\Delta m}{2\sigma_z}\right) = \Phi(u_{1-\alpha}). \qquad (20)$$

В соотношении (20) $\Phi(j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{j} e^{-\frac{t^2}{2}}\, dt$ - табулированная функция распределения нормального закона; $u_{1-\alpha}$ - квантиль, определяемый из таблиц функции $\Phi(j)$ по заданной вероятности P (или α). С учетом (20) и (9)

$$\Delta m = u_{1-\alpha} \cdot 2\sigma_z = 2 u_{1-\alpha} \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{n_1} + \frac{\sigma_y^2}{n_2}}\,. \qquad (2I)$$

Рассмотрим практически важный случай, когда дисперсии σ_x^2 и σ_y^2 неизвестны, а известны оценки для них. При этом решение задачи о распознавании гипотез зависит от того, равны или нет σ_x^2 и σ_y^2.

I. Предполагаем, что $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma^2$. Несмещенная оценка σ^2 определяется как

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_i - \bar{x})^2 + \sum_{j=1}^{n_2} (y_j - \bar{y})^2}{n_1 + n_2 - 2} \qquad (22)$$

и случайная величина

$$T = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S\sqrt{n_1^{-1} + n_2^{-1}}} \qquad (23)$$

имеет закон распределения Стьюдента (независящий от неизвестного параметра σ^2) с $\nu = (n_1 + n_2 - 2)$ степенями свободы. Обычно табличное значение закона распределения Стьюдента (плотности распределения) даются для случайной величины, имеющей

I) Соответствие распределения величин анодных пиков в методе АПН нормальному закону показано в работе / IO /.

математическое ожидание, равное нулю. Обозначим эту плотность $\varphi(t,\nu)$. Как правило, априорные вероятности P_0, P_I в практических случаях неизвестны. Поэтому вновь обратимся к минимаксной процедуре, рассматривая вместо z случайную величину T /см. (23)/. При этом соотношение $\varphi_0(z)$ заменяется на $\varphi(t,\nu)$, а $\varphi_1(z)$ - на $\varphi\left(t-\frac{\Delta m}{S\sqrt{n_1^{-1}+n_2^{-1}}},\nu\right)$. Решающее правило приобретает вид:

принимается гипотеза H_0, если $t \leqslant \frac{\Delta m}{2S\sqrt{n_1^{-1}+n_2^{-1}}}$;

принимается гипотеза H_I, если $t > \frac{\Delta m}{2S\sqrt{n_1^{-1}+n_2^{-1}}}$. (24)

Минимально распознаваемая с заданной вероятностью $P = I - \alpha$ величина Δm определяется из соотношения

$$P = 1-\alpha = \int_{-\infty}^{\frac{\Delta m}{2S\sqrt{n_1^{-1}+n_2^{-1}}}} \varphi(t,\nu)\,dt, \tag{25}$$

т.е.

$$\Delta m \cong 2t_{1-\alpha,\nu}\cdot S(n_1^{-1}+n_2^{-1})^{1/2}, \tag{26}$$

где $t_{1-\alpha,\nu}$ - квантиль распределения Стьюдента при $\nu=(n_1+n_2-2)$ степенях свободы.

Если имеется две выборки $\{x_i\}$; $\{y_i\}$, дисперсии которых не равны $\sigma_x^2 \neq \sigma_y^2$ (эта гипотеза проверяется предварительно), то процедура распознавания будет приближенной. Не обсуждая вопрос о степени приближения, приведем конечную формулу расчета величины минимально распознаваемого с заданной вероятностью (I $-\alpha$) полезного сигнала

$$\Delta m \cong 2t_{1-\alpha,\nu}\cdot S_z \;; \qquad \nu = n_1+n_2-2\,, \tag{27}$$

где S_z определяется выражениями(IO) и (II). Полученные соотношения для Δm используем для оценки статистической РС по току и концентрации.

Напр., основные соотношения для РС по току

$$\rho_J = C_1\cdot\frac{K_{a,1}(\varphi_1)\,S_0\,\nu\,V}{2U_{1-\alpha}\cdot v}\cdot\left(\frac{\sigma_x^2}{n_1}+\frac{\sigma_y^2}{n_2}\right)^{-1/2}, \tag{28}$$

$$\rho_J = C_1\cdot\frac{K_{a,1}(\varphi_1)\,S_0\,\nu\,V}{2t_{1-\alpha,\nu}\,S\,v}\cdot\left(\frac{1}{n_1}+\frac{1}{n_2}\right)^{-1/2}, \tag{29}$$

$$\rho_J = C_1\cdot\frac{K_{a,1}(\varphi_1)\,S_0\,\nu\,V}{2t_{1-\alpha,\nu}\,v}\cdot\left(\frac{S_x^2}{n_1}+\frac{S_y^2}{n_2}\right)^{-1/2}, \tag{30}$$

где S_x , S_y , S определяются из (I0), (II) и (22). Соответствующие соотношения для ρ_c можно получить при подстановке в (4) значений Δm и $K_{a,2}(\varphi_2)$. Оценки РС по потенциалу ρ_φ громоздки и не приводятся в данной работе.

Таким образом, соотношения для ρ_I и ρ_c представляют возможность рассчитать предельную статистическую РС как функцию детерминированных характеристик анодных пиков мешающего и определяемого элементов $[K_{a,1}(\varphi_1) ; K_{a,2}(\varphi_2)]$, условий проведения концентрирования (S), концентрации мешающего элемента в растворе (c_I) и статистических характеристик анодных токов обоих элементов при потенциале пика (φ_2) определяемого элемента.

Для расчета предельной статистической РС в заданном интервале изменения параметров возможен следующий подход. С помощью планирования эксперимента составляются регрессионные зависимости $K_{a,1}(\varphi_1)$; $K_{a,2}(\varphi_2)$; σ_x ; σ_y ; S ; S_x ; S_y от изучаемых параметров. Эти зависимости подставляются в соответствующие соотношения для ρ_y или ρ_c . Далее задачи оптимизации по параметрам сводятся или к поиску максимума РС, или к поиску параметров, при которых РС равна заданной величине. Для случая заданных величин c_I и $I^o_2(\varphi_2)$ оптимизация сводится к нахождению максимума функции $K_{a,1}(\varphi_1)$ или $K_{a,2}(\varphi_2)$ из уравнений анодного тока.

Описанный в работе подход позволяет сравнить теоретическую и экспериментальную РС различных вариантов полярографического метода.

Литература

I. С.Б.Цфасман. Электронные полярографы. М., Металлургиздат, I960.
2. В.В.Сенкевич. ЖАХ, 26, 46I, I97I.
3. В.Е.Городовых. Изв. ТПИ, I64, I04, I967.
4. А.Г.Стромберг, В.Ф.Янкаускас. Изв. ТПИ, I64, 99, I967.
5. А.Г.Стромберг, А.А.Желтоножко, А.А.Каплин. ЖАХ, 6, I045, I973.
6. Н.И.Тарасевич и др. Методы спектрального и химико-спектрального анализа. М., Химия, I973.
7. А.А.Каплин, А.И.Рубан. Успехи полярографии с накоплением. Томск, Изд. ТГУ, I973.

8. Я.З.Цыпкин. Основы теории обучающихся систем. М., Наука, I970.
9. Сб.„Прием сигналов при наличии шума". М., Изд. ИЛ, I960.
IO. А.А.Каплин, А.Н.Покровская, Б.А.Кубрак, М.В.Крашенинников. Химия и химическая технология. Томск, Изд. ТГУ, I973.

К ТЕОРИИ ОКОМКОВАНИЯ ВЛАЖНЫХ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.М.Витюгин

Широкое внедрение гранулированных дисперсных материалов в металлургию и химическую технологию настоятельно требует создания прочной теоретической базы для направленного совершенствования этого процесса. Возможность применения и эффективность процесса гранулирования в первую очередь определяется склонностью каждого конкретного дисперсного материала к окомкованию, т.е. его комкуемостью. Комкуемость, в конечном счете, определяет и два основных технико-экономических показателя процесса: удельную производительность оборудования и качество гранулята. Таким образом, выяснение причин, обуславливающих комкуемость дисперсных материалов, и разработка научно обоснованной методики оценки комкуемости являются первоочередными задачами теории гранулирования.

Критерии для оценки комкуемости должны учитывать как свойства дисперсного материала, так и специфику процесса окомкования в механических грануляторах барабанного и тарельчатого типов. В этом смысле наибольшее значение приобретают соответственно водно-физические характеристики дисперсного материала и структурно-механические свойства комкуемой системы. Водно-физические свойства, выражаемые через характеристические влагоемкости, предопределяют прочность сырого гранулята / I /. Пластичность комкуемого материала, в свою очередь, оказывает решающее влияние на скорость окатывания, так как основная особенность этого процесса заключается в большой свободе развития объемных деформаций формирующихся гранул; устойчивый процесс будет эффективным лишь в случае преимущественного развития пластических деформаций / 2 /.

Естественно, что водно-физические и структурно-механи-