УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТОДИК ВИЗУАЛЬНОГО ТЕСТОВОГО АНАЛИЗА

Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В.
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
Anton.V.Panteleimonov@univer.kharkov.ua

Метрологическими характеристиками тестовой методики являются предел обнаружения, ширина области ненадежной реакции, нижняя граница определяемых содержаний. Определение этих величин для конкретной методики означает ее полное количественное описание при определенных условиях.

В настоящее время для оценки метрологических характеристик методик визуального тестового анализа применяются математические и графические методы, с помощью которых подбирают теоретическую функцию распределения, наиболее близкую к экспериментальным частотам обнаружения аналита. Нами предложен альтернативный подход, основанный на подборе кривых плотности вероятности Пирсона.

Метод построения кривых плотности вероятности Пирсона применяют в тех случаях, когда нет оснований для ограничения перечня возможных теоретических кривых распределения. Кривая плотности вероятности Пирсона строится исходя из выборочных значений первых четырех начальных моментов эмпирического распределения ($m_1^/$, $m_2^/$, $m_3^/$, $m_4^/$). По значениям начальных моментов вычисляют центральные моменты распределения (m_2, m_3, m_4) и функции моментов β_1 и β_2. Вычисляется и критерий Пирсона, по величине которого определяется принадлежность кривой распределения к одному из шести типов.

При обработке данных о частотах обнаружения аналита в более чем двадцати методиках тестового анализа оказалось, что практически все распределения $P^{эксп}(c)$ – независимо от аналитов, используемых реактивов, носителей, условий анализа – описываются кривыми распределения Пирсона I типа. Уравнение частотной функции следующее:

$$P_i = f_0\left(\gamma - m_1^/ + c_i\right)^u \left(\delta + m_1^/ - c_i\right)^v ,$$

где f_0 – нормировочный множитель; γ, δ, u и v – параметры кривой, вычисляемые исходя из значений моментов распределения, $m_1^/$ - первый начальный момент, i – номер точки.

В приведенном уравнении разность (γ-$m_1^/$) соответствует нижней границе области ненадежной реакции. Сумма (δ+$m_1^/$) соответствует 100%-ной вероятности обнаружения компонента. Исходя из этого, можно оценить ширину области ненадежной реакции. Предел обнаружения с 95%-ной вероятностью вычисляется численным интегрированием дифференциальной кривой.

Интегрируя полученную дифференциальную кривую, получали интегральные кривые распределений $P^{эксп}(c)$. Адекватность аппроксимации оценивали с помощью критериев χ^2 и Колмогорова-Смирнова (λ-критерий). Для всех методик вычислялись, также, величины коэффициентов асимметрии и эксцесса распределения.

Вычисленные таким образом характеристики методики сравнивались с соответствующими величинами, найденными на основе применения теоретических статистических функций. При близком качестве описания $P^{эксп}(c)$ различными теоретическими функциями распределения и системой функций Пирсона, близкими оказались метрологические характеристики методик, что свидетельствует в пользу использования свободного от априорных предположений и более быстрого в вычислительном плане метода Пирсона для моделирования функций распределения вероятностей.