

УДК 543.061+311.21

## О ДОСТОВЕРНОЙ ОЦЕНКЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕСТОВОГО АНАЛИЗА

© 2003 Е.А. Решетняк<sup>1</sup>, Н.А. Никитина<sup>1</sup>, Ю.В. Холин<sup>1</sup>, Н.В. Светлова<sup>1</sup>, В.М. Островская<sup>2</sup>

Для методик тестового анализа с визуальной индикацией сформулирован алгоритм оценки предела обнаружения ( $c_{min}$ ) и нижней границы диапазона определяемых концентраций аналита ( $c_h$ ). Выбор гипотез о соответствии распределения экспериментальных частот обнаружения аналита в области ненадежной реакции теоретическим законам распределения предложено строить с использованием комплекса вычисленных критериев:  $\chi^2$ , Колмогорова-Смирнова, коэффициентов асимметрии и эксцесса. Алгоритм предусматривает проверку достаточности объема эксперимента. На примере тест-определений суммы тяжелых металлов, Fe(II), и Cd(II) с использованием реагентных индикаторных бумаг РИБ-Металл-тест-II, РИБ-Железо(II)-тест и РИБ-Кадмий-тест оценены значения  $c_h$  и  $c_{min}$ .

В последние годы интерес к тестовым методам анализа не ослабевает. Этой проблеме посвящены обзорные статьи в научных журналах, монографии [1, 2]. В 2000 году Государственный комитет Российской Федерации по стандартизации и метрологии ввел новый реестр разрешенных методов – реестр тест-систем химического анализа. Основная цель использования тест-методов – быстрая оценка наличия и полуколичественное определение содержания контролируемых компонентов, проведение предварительного скрининга проб при массовом анализе [1]. Диапазон определяемых концентраций большинства предлагаемых тест-методик включает предельно-допустимые и опасные концентрации аналита или близок к ним. Ответ «нет, не обнаружен» рассматривается как правильный и окончательный, позволяющий не проводить дальнейший более сложный анализ с использованием дорогостоящего оборудования. Это обстоятельство требует надежной и унифицированной оценки важных метрологических характеристик методик тестового анализа с визуальной индикацией — нижней границы диапазона определяемых концентраций ( $c_h$ ) и предела обнаружения ( $c_{min}$ ).

Визуальная индикация анализируемого компонента — процесс, подверженный действию случайных погрешностей, причем вероятность обнаружения аналита ( $P$ ) зависит от его концентрации ( $c$ ). Используемые в настоящее время способы оценки предела обнаружения в тестовых методах анализа основаны на пионерской работе Н.П. Комаря [3], полагавшего, что вероятность обнаружения аналита описывается законом нормального распределения. Проверка самой гипотезы о нормальности распределения, оценка среднего значения и дисперсии функции распределения требуют многократных наблюдений в интервале концентраций аналита, соответствующем "области ненадежной реакции", в которой  $0 < P(c) < 1$ . Пределом обнаружения считают концентрацию, для которой  $P(c) = 0.95$ .

Подход Комаря был распространен на другие законы распределения (логнормальное, экспоненциальное, Вейбулла) и опробован на различных хромогенных реакциях [4-14]. Для проверки гипотез о виде функций распределения и оценки параметров этих функций в работе [4] предложено использовать методы максимума правдоподобия и минимума  $\chi^2$ . Результаты расчета, проведенного авторами [4] для реакции на натрий (или калий) с кроконатом калия (натрия), показали, что для сопоставления функций нормального, логнормального и экспоненциального распределений более чувствительным оказался  $\chi^2$ -критерий, чем функция правдоподобия.

В работах [5-8] предложено применять «быстрые, наглядные и удобные» графические методы. Согласие модели с экспериментом авторы оценивали, сопоставляя графики линеаризованных зависимостей функций частот обнаружения аналита в области ненадежной реакции от функции его концентрации. Вид распределения выбирали на основании лучшего приближения ансамбля точек к прямой линии («на глазок» [5]). Параметры ис-

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия

следуемых распределений находили из графиков. При необходимости эти параметры могли «служить начальными приближениями при уточнении оптимизацией функции правдоподобия на ЭВМ», поскольку, по мнению авторов, методы максимума правдоподобия и минимума  $\chi^2$  при их строгости лишены наглядности и требуют расчетов на ЭВМ [5].

Позже графические методы проверки гипотез о законах распределения применяли авторы работ [9-14] при определении  $c_{\min}$ . Выбор вида распределения авторы строили, сопоставляя значения коэффициентов регрессии соответствующих линеаризованных зависимостей, что является не совсем корректным, т.к. точки «линий» для разных концентраций аналита в области ненадежной реакции имеют разный статистический вес.

В работах [15-18] мы предложили от графических приемов перейти к численным способам проверки гипотез о распределении частот обнаружения аналита с помощью комплекса критериев:  $\chi^2$ , Колмогорова-Смирнова, по коэффициентам асимметрии и эксцесса.

Данная работа посвящена оценке метрологических характеристик тест-определений, в которых используются три различные реакции (определение  $Cd^{2+}$ ,  $Fe(II)$  и суммы ионов тяжелых металлов) на одном и том же носителе — целлюлозе.

Ниже описан алгоритм, который использовался для достоверной оценки  $c_h$  и  $c_{\min}$  каждой тест-методики. Алгоритм включает специальные шаги по проверке достаточности экспериментального материала (в литературе отсутствует единое мнение о том, сколько наблюдений необходимо для достоверной оценки  $c_{\min}$ : 20-50 [9-11], 60-90 [5, 12, 13], 230-250 [6, 7] или 350 [4]).

### **Алгоритм оценки предела обнаружения и нижней границы**

#### **диапазона определяемых концентраций**

- Группой независимых наблюдателей, состоящей из 15-20 человек, выявляли область ненадежной реакции, в которой имелись положительные и отрицательные результаты наблюдений.

- В качестве ориентировочного значения  $c_h$  принимали концентрацию, ограничивающую «сверху» эту область, т.е. концентрацию, которую обнаружили все наблюдатели. Для экспериментальной оценки стандартного отклонения результата определения концентрации ( $s_c$ ) вблизи концентрации  $c_h$  создавали цветовую шкалу, на которой последующая концентрация аналита отличалась от предыдущей вдвое.

- Используя цветовую шкалу, определяли содержание аналита в модельном растворе, выбранном так, чтобы его концентрация не совпадала с реферными концентрациями шкалы. Наблюдатель мог выбрать один из трех вариантов ответа: исследуемый раствор имеет концентрацию, соответствующую а) верхнему, б) нижнему, в) среднему значению диапазона. Число наблюдений было равно 50. По результатам наблюдений вычисляли значение  $s_c$ , а утроенное стандартное отклонение ( $3s_c$ ) принимали за окончательную оценку  $c_h$ .

- Область ненадежной реакции разбивали на J равных интервалов (7-12 уровней концентраций), при этом минимальная разность между уровнями ( $\Delta_c$ ) была не меньше утройенной абсолютной погрешности приготовления растворов.

- Для каждой исследуемой концентрации  $c_k$  получали выборку №1, состоящую из 45-55 результатов трех-четырех серий наблюдений, и вычисляли частоту обнаружения  $P(c_k)$  в каждой серии:

$$P(c_k) = \frac{n_k}{N_k}, \quad (1)$$

где  $n_k$  — число положительных ответов наблюдателей о появлении окраски,  $N_k$  — общее число испытаний для концентрации  $c_k$  в серии.

По Q-критерию проверяли наличие грубых промахов, затем вычисляли среднее значение частоты обнаружения для  $k$ -той концентрации  $\overline{P(c_k)}$  и дисперсию частоты обнаружения  $s_k^2$  по формуле:

$$s_k^2 = \frac{1}{I-1} \sum_{i=1}^I \left\{ P(c_k)_i - \bar{P}(c_k) \right\}^2, \quad (2)$$

где I-число серий наблюдений.

6. Используя средние значения частот обнаружения, проверяли соответствие эмпирических распределений функциям нормального (3), логнормального (4), экспоненциального (5) распределений, а также функциям распределений Вейбулла (6) и Пуассона (7):

$$P(c) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^{c_n} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{c - \bar{c}}{\sigma} \right)^2 \right] dc \quad (3)$$

$$P(c) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^{c_n} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{\ln(c/\bar{c})}{\sigma} \right]^2 \right\} dc \quad (4)$$

$$P(c) = 1 - \exp \left( -\frac{c - a}{b} \right) \quad (5)$$

$$P(c) = 1 - \exp \left( -\left( \frac{c - a}{b} \right)^k \right) \quad (6)$$

$$P(c) = \int_0^{c_n} \frac{\bar{c}^c c^k \exp(-\bar{c})}{c!} dc \quad (7)$$

Параметры законов распределения получали с использованием симплекс-метода и метода сопряженных градиентов. По найденным значениям параметров для каждого вида распределения вычисляли значения  $\hat{P}(c_k)$  и взвешенные остатки  $\Delta_k$ :

$$\Delta_k = \frac{\hat{P}(c_k) - P(c_k)}{s_k}, \quad (8)$$

где  $s_k$  – стандартное отклонение  $P(c_k)$ , найденное экспериментально.

7. Вычисляли значения статистик  $\chi^2_{\text{эксп}}$  и критерия Колмогорова-Смирнова ( $\lambda_{\text{эксп}}$ ):

$$\chi^2_{\text{эксп}} = \sum_{k=1}^J \Delta_k^2 \quad (9)$$

$$\lambda_{\text{эксп}} = \max_{1 \leq k \leq J} |P(c_k) - \hat{P}(c_k)| \times \sqrt{J} \quad (10)$$

Анализируя распределение взвешенных остатков, рассчитывали коэффициенты асимметрии  $\tilde{A}$  и эксцесса  $\gamma_2$ .

Вычисленные значения статистик  $\chi^2_{\text{эксп}}$  и  $\lambda_{\text{эксп}}$  сопоставляли с 5%-ными точками распределений  $\chi^2$  и  $\lambda$  при числе степеней свободы  $f = J - Z$  ( $J$  – число концентраций,  $Z$  – число рассчитанных параметров закона распределения) [19]. Гипотезу о соответствии эмпирического распределения тому или иному теоретическому принимали, если  $\chi^2_{\text{эксп}} < \chi^2_{P,f}$ ,  $\lambda_{\text{эксп}} < \lambda_{P,f}$ , а выборочные оценки  $\tilde{A}$  и  $\gamma_2$  распределения остатков  $\Delta_k$  близки к нулю. Если эти условия выполнялись для нескольких видов распределения, предпочтение отдавали тому из них, для которого значения всех вычисленных критериев были меньше.

Для выбранного распределения, задавая  $P(c)=0.95$ , вычисляли величину  $c_{\min}$ .

8. Чтобы убедиться в достаточности объема экспериментального материала, получали вторую выборку, состоящую из 45-55 результатов новых трех-четырех серий наблюдений.

Для нее вычисляли  $\overline{P(c_k)}$  и  $s_k^2$  для каждой концентрации, проверив предварительно по Q-критерию наличие грубых промахов.

9. С использованием F- и t-критериев проверяли, относятся ли выборки №1 и №2 к одной генеральной совокупности. Если эта гипотеза подтверждалась, выборки объединяли и с объединенной выборкой повторяли все действия, указанные в п.п. 6-7.

10. Если новая оценка  $c_{min}$  отличалась от предыдущей меньше, чем на  $\pm \Delta_c$  (см. п. 4), ее принимали за окончательный результат. При больших различиях первой и второй оценок эксперимент продолжали, получая новые 45-55 результатов наблюдений для каждой концентрации, вычисляя новые значения  $\overline{P(c_k)}$  и  $s_k^2$ , объединяя выборки, если позволяли F- и t-критерии, и повторяя действия п.п. 6-7. Увеличение объема наблюдений оставливали, если изменение значения  $c_{min}$  было меньше  $\Delta_c$ .

### Экспериментальная часть

Индикаторные полосы РИБ-Металл-тест-II для визуального определения суммы тяжелых металлов ( $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) изготовлены из тетрадентатной нерегулярной 1-(2-карбоксифенил)-5-(4-метил-6-метоксиридин-2-ил)-формазан-6-целлюлозы с ковалентно закрепленным реагентом [2, 18, 20]. При pH 6-7 окраска бумаги менялась от светло-желтой до коричнево-фиолетовой. Модельные растворы готовили с равным содержанием всех ионов металлов по ГОСТ 4212-76.

Индикаторная бумага РИБ-Кадмий-тест изготовлена из нерегулярной 1-(2-метоксифенил)-5-(4-метил-1,6-дигидро-1H-6-оксопиримидин-2-ил)-формазан-6-целлюлозы с ковалентно закрепленным реагентом [2]. Окраска бумаги менялась от желто-оранжевой до красно-коричневой в зависимости от концентрации ионов металла в растворе. В растворах поддерживали pH=9 добавками боратного буфера.

Для тест-определения железа(II) применяли индикаторную бумагу РИБ-Железо(II)-тест с иммобилизованным гексацианоферратом(III) цирконила [2]. Светло-лимонная бумага образует окрашенное соединение с железом(II) сине-голубого цвета в присутствии более чем 100-кратных избытков железа(III) и ряда восстановителей. Измерения вели при pH=3, добавляя уксусную кислоту. Исходный раствор  $FeSO_4$  каждый день перед измерениями пропускали через кадмивый редуктор и уточняли концентрацию  $Fe^{2+}$  дихроматометрически. Присутствие в растворе малых количеств ионов кадмия не мешало развитию синей окраски бумаги.

Все растворы металлов концентрировали, пропуская их со скоростью 20мл/ 5мин через реакционную зону соответствующей бумаги диаметром 6 мм в камеру карманного индикаторного устройства [21], и через 5 мин наблюдали изменение окраски этой зоны.

### Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведен пример экспериментальной оценки стандартного отклонения определения концентрации  $Cd^{2+}$  по цветовой шкале, а в табл. 2 - диапазоны концентраций металлов, соответствующих выявленной области ненадежной реакции, и значения нижней границы диапазона определяемых концентраций металлов.

Выявленную область ненадежной реакции для ионов кадмия разбили на 10 уровней концентраций с  $\Delta_c=1\cdot10^{-4}$  мг/ л, для суммы металлов - на 7 уровней концентраций с  $\Delta_c=1\cdot10^{-4}$  мг/ л, для железа - на 9 уровней концентраций с  $\Delta_c=2.5\cdot10^{-3}$  мг/ л. Было получено общее количество наблюдений в каждой точке: для кадмия - 150 (9 серий наблюдений), для суммы металлов - 300 (16 серий наблюдений), для железа - 200 (11 серий). Для каждой выборки, состоящей из 2-4 серий наблюдений, согласно п. 5 алгоритма, считали средние значения частот обнаружения металлов, их дисперсии и стандартные отклонения. Пример такого расчета приведен в табл. 3.

**Таблица 1.** Пример экспериментальной оценки стандартного отклонения определения концентрации  $\text{Cd}^{2+}$  ( $s_c$ ) по цветовой шкале ( $n = 50$ ) с использованием индикаторных бумаг

c( $\text{Cd}^{2+}$ ), $10^{-3}$ , мг/ л		Варианты ответов	число ответов
Задано	5.0	- соответствует нижней метке - соответствует верхней метке - находится посередине	10 17 23
Нижняя метка на шкале	3.0		
Верхняя метка на шкале	6.0		
Середина	4.5		
$s_c$		$1.13 \cdot 10^{-3}$ мг/ л	

**Таблица 2.** Область ненадежной реакции и значения нижней границы определяемых концентраций ионов металлов с использованием РИБ

Индикаторная бумага	Область ненадежной реакции, мг/ л	$c_H = 3s_c$ , мг/ л ( $n = 50$ )
РИБ-Металл-тест-I	$(3.7 - 4.3) \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$
РИБ-Кадмий-тест	$(1.7 - 3.1) \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$
РИБ-Железо(II)-тест	$(1.25 - 3.25) \cdot 10^{-2}$	$3.6 \cdot 10^{-2}$

**Таблица 3.** Пример расчета средних значений частот обнаружения суммы ионов металлов в области ненадежной реакции с применением РИБ-Металл-тест-II для выборки, состоящей из трех серий наблюдений, ( $\bar{P}(c_k)$ ) и расчета стандартного отклонения этих частот ( $s_k$ )

$c_k, 10^{-3}$ мг/ л	серия № 1 ( $N=20$ )		серия № 2 ( $N=20$ )		серия № 3 ( $N=15$ )		$\bar{P}(c_k)$	$s_k$
	n	$P(c_k)$	n	$P(c_k)$	n	$P(c_k)$		
3.7	4	0.200	3	0.150	1	0.067	0.139	0.067
3.8	5	0.250	7	0.300	4	0.267	0.272	0.025
3.9	7	0.350	13	0.650	7	0.467	0.489	0.152
4.0	13	0.650	9	0.450	11	0.733	0.611	0.145
4.1	14	0.700	16	0.800	13	0.867	0.789	0.084
4.2	16	0.800	18	0.900	14	0.933	0.878	0.069
4.3	19	0.950	18	0.900	15	1.000	0.950	0.050

Проверка по Q-критерию показала, что не все экспериментальные серии можно объединять и что не все «выпадающие» наблюдения появляются в начале эксперимента. Так, для кадмия «выпадающие» результаты для двух концентраций появились в сериях наблюдений № 8 и № 9.

Интересно отметить, что стандартные отклонения полученных экспериментальных частот обнаружения ионов металлов почти во всех случаях были выше внутри диапазона ненадежной реакции, чем на его границах, хотя авторы работ [5-8] утверждали, что асим-

птиотические оценки стандартных отклонений  $P(c)$  [22] максимальны на границах области ненадежной реакции.

В табл. 4 – 6 приведены вычисленные значения статистик  $\chi^2_{\text{эксп}}$ ,  $\lambda_{\text{эксп}}$ ,  $\tilde{A}$ ,  $\gamma_2$ , предела обнаружения ( $c_{\min}$ ) для всех исследованных систем. Сопоставляя значения статистик с 5%-ными точками соответствующих распределений для разных испытанных функций распределения, пришли к выводу, что эмпирические частоты обнаружения суммы ионов металлов лучше всего описывает распределение Вейбулла, железа (II) и кадмия – нормальное распределение.

Проверка достаточности объема эксперимента (п.п. 8 – 10 алгоритма) показала, что для достоверной оценки  $c_{\min}$  для всех реакций можно было остановиться на 150 наблюдениях, хотя для подтверждения этого вывода в случае железа (II) потребовалась получить еще дополнительно 40 наблюдений.

Авторы статьи благодарны доктору хим. наук, профессору, заведующей кафедрой химической метрологии Логиновой Лидии Павловне за плодотворное обсуждение результатов данной работы.

**Таблица 4.** Результаты проверки согласия эмпирического распределения частот обнаружения суммы ионов металлов (РИБ-Металл-тест-II) с теоретическими распределениями

Теоретическое распределение		Общее число наблюдений (N)				
		45	100	150	200	270
Нормальное	$\chi^2_{\text{эксп}}$	0.081	3.09	2.27	0.65	0.93
	$\lambda_{\text{эксп}}$	0.510	0.270	0.185	0.110	0.112
	$\tilde{A}$	0.86	-0.78	-0.99	-1.11	-0.90
	$\gamma_2$	-1.04	-0.24	-0.41	-0.64	-1.04
	$c_{\min}, 10^{-3}, \text{ мг/ л}$	4.27	4.36	4.37	4.39	4.40
Логнормальное	$\chi^2_{\text{эксп}}$	0.075	2.72	1.87	0.47	0.72
	$\lambda_{\text{эксп}}$	0.496	0.250	0.165	0.093	0.095
	$\tilde{A}$	0.88	-0.82	-1.02	-1.07	-0.83
	$\gamma_2$	-1.03	-0.14	-0.32	-0.63	-1.05
	$c_{\min}, 10^{-3}, \text{ мг/ л}$	4.22	4.30	4.31	4.33	4.34
Вейбулла	$\chi^2_{\text{эксп}}$	0.066	1.86	0.92	0.17	0.22
	$\lambda_{\text{эксп}}$	0.474	0.156	0.098	0.07	0.104
	$\tilde{A}$	0.84	-0.84	-0.77	0.18	1.54
	$\gamma_2$	-0.98	-0.58	-1.10	-1.18	1.11
	$c_{\min}, 10^{-3}, \text{ мг/ л}$	4.23	4.35	4.37	4.38	4.41
Экспоненциальное	$\chi^2_{\text{эксп}}$	0.05	5.30	3.22	1.95	1.42
	$\lambda_{\text{эксп}}$	0.39	0.186	0.28	0.21	0.18
	$\tilde{A}$	-0.19	-0.30	-0.95	-0.36	0.51
	$\gamma_2$	-0.63	-0.17	-0.19	-1.58	-1.47
	$c_{\min}, 10^{-3}, \text{ мг/ л}$	4.32	4.54	4.53	4.59	4.59
Пуассона	$\chi^2_{\text{эксп}}$	11.8	128	138	78.9	74.9
	$\lambda_{\text{эксп}}$	0.97	1.00	1.08	1.06	1.03
	$\tilde{A}$	0.77	-0.28	-0.65	-0.59	-0.60
	$\gamma_2$	0.44	-1.23	-0.73	-0.79	-0.52
	$c_{\min}, 10^{-3}, \text{ мг/ л}$	5.07	6.40	6.26	6.29	6.39

$$\chi^2_{f=5} (\alpha = 5\%) = 11.1$$

$$\lambda_{f=5} (\alpha = 5\%) = 0.56$$

**Таблица 5.** Результаты проверки согласия эмпирического распределения частот обнаружения Fe (II) (РИБ-Железо(II)-тест) с теоретическими распределениями

Теоретическое распределение		Общее число наблюдений (N)			
		53	120	160	200
Нормальное	$\chi^2_{\text{эксп}}$	3.04	2.21	0.43	0.17
	$\lambda_{\text{эксп}}$	1.22	0.75	0.33	0.19
	$\tilde{A}$	-1.26	0.21	0.44	1.43
	$\gamma_2$	-1.37	-0.87	-0.40	1.43
	$c_{\min}, 10^{-2}, \text{ мг/ л}$	2.26	3.09	3.33	3.43
Логнормальное	$\chi^2_{\text{эксп}}$	4.46	18.59	12.9	10.48
	$\lambda_{\text{эксп}}$	1.21	1.26	1.14	0.89
	$\tilde{A}$	-0.26	-0.09	-0.03	0.14
	$\gamma_2$	-1.35	-0.63	-0.88	-1.59
	$c_{\min}, 10^{-2}, \text{ мг/ л}$	2.35	1.75	3.02	3.52
Вейбулла	$\chi^2_{\text{эксп}}$	42.63	4.29	3.40	3.15
	$\lambda_{\text{эксп}}$	1.08	0.74	0.70	0.64
	$\tilde{A}$	2.43	1.10	1.60	1.79
	$\gamma_2$	2.07	-0.91	-0.32	-0.74
	$c_{\min}, 10^{-2}, \text{ мг/ л}$	92.0	25.8	34.2	97.2
Экспоненциальное	$\chi^2_{\text{эксп}}$	6.58	1.65	0.57	0.27
	$\lambda_{\text{эксп}}$	1.10	0.69	0.30	0.16
	$\tilde{A}$	0.25	0.001	-0.45	0.71
	$\gamma_2$	-0.37	-0.79	-0.51	-1.08
	$c_{\min}, 10^{-2}, \text{ мг/ л}$	2.72	4.24	4.62	4.79
Пуассона	$\chi^2_{\text{эксп}}$	1.8	21.3	18.5	19.7
	$\lambda_{\text{эксп}}$	1.64	1.68	1.38	1.43
	$\tilde{A}$	0.58	-0.70	0.19	0.73
	$\gamma_2$	-0.02	-1.28	-0.54	-1.39
	$c_{\min}, 10^{-2}, \text{ мг/ л}$	1.21	1.44	1.17	1.42

$$\chi^2_{f=7} (\alpha = 5\%) = 14.1$$

$$\lambda_{f=7} (\alpha = 5\%) = 0.48$$

**Таблица 6.** Результаты проверки согласия эмпирического распределения частот обнаружения Cd<sup>2+</sup> (РИБ-Кадмий-тест) с теоретическими распределениями

Теоретическое распределение		Общее число наблюдений (N)		
		43	95	150
Нормальное	$\chi^2_{\text{эксп}}$	4.50	1.24	0.26
	$\lambda_{\text{эксп}}$	0.86	0.38	0.29
	$\tilde{A}$	-1.63	-0.33	-0.62
	$\gamma_2$	2.06	-0.87	-1.14
	$c_{\min}, 10^{-3}, \text{ мг/ л}$	3.18	3.27	3.18
Логнормальное	$\chi^2_{\text{эксп}}$	4.84	1.42	0.36
	$\lambda_{\text{эксп}}$	0.88	0.41	0.24
	$\tilde{A}$	-1.51	-0.36	-0.42
	$\gamma_2$	1.88	-0.81	-0.73
	$c_{\min}, 10^{-3}, \text{ мг/ л}$	3.13	3.23	3.18

Таблица 6. Продолжение

Вейбулла	$\chi^2_{\text{эксп}}$	4.53	1.35	0.35
	$\lambda_{\text{эксп}}$	0.86	0.39	0.24
	$\tilde{A}$	-1.62	-0.37	-0.45
	$\gamma_2$	2.05	-0.83	-0.77
	c min, $10^{-3}$ , мг/ л	2.99	3.18	3.12
Экспоненциальное	$\chi^2_{\text{эксп}}$	5.35	1.68	0.67
	$\lambda_{\text{эксп}}$	0.91	0.43	0.26
	$\tilde{A}$	-1.33	-0.28	-0.12
	$\gamma_2$	1.61	-0.51	-0.13
	c min, $10^{-3}$ , мг/ л	3.39	3.64	3.51
Пуассона	$\chi^2_{\text{эксп}}$	7.18	5.73	5.88
	$\lambda_{\text{эксп}}$	1.20	0.43	0.45
	$\tilde{A}$	-0.94	-0.02	-0.45
	$\gamma_2$	2.06	-0.87	-1.14
	c min, $10^{-3}$ , мг/ л	3.10	3.39	3.35

$$\chi^2_{f=8} (\alpha = 5\%) = 15.5$$

$$\lambda_{f=8} (\alpha = 5\%) = 0.45$$

### Литература

- Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Еди-ториал УРСС. 2002. 304 с.
- Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индика-торные системы. М.: ФГУП ВТИИ, 2002. 266 с.
- Комарь Н.П. Основы качественного химического анализа. Харьков: Изд-во ХГУ, 1955, 447 с.
- Бугаевский А.А., Круглов В.О., Кравченко М.С. Заводск. лабор. 1976. Т. 42. № 1. С. 68.
- Бугаевский А.А., Кравченко М.С. Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 1. С. 17.
- Кравченко М.С., Фумарова М.Ш., Хейфец Л.Я. Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 8. С. 1371.
- Kravchenko M.S., Fumarova M.S., Bugaevski A.A. Intern. J. Environ. Chem. 1988. V. 33. P. 257.
- Унифицированные методы исследования качества вод. Тестовые методы анализа вод. Под ред. Кравченко М.С., Осыки В.Ф. М.: Постоянная комиссия СЭВ по сотрудничес-тву в области охраны окружающей среды. 1990. 120 с.
- Панталер Р.П., Егорова Л.А., Авраменко Л.И., Бланк А.Б. Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 5. С. 521.
- Гудзенко Л.В., Панталер Р.П., Авраменко Л.И., Бланк А.Б. Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 5. С. 993.
- Панталер Р.П., Егорова Л.А., Авраменко Л.И., Бланк А.Б. Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 9. С. 997.
- Панталер Р.П., Тимченко А.К., Авраменко Л.И., Бланк А.Б. Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 4. С. 384.
- Панталер Р.П., Лебедь Н.Б., Авраменко Л.И., Бланк А.Б. Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 6. С. 643.
- Панталер Р.П., Ивкова Т.И., Гудзенко Л.В. и др. Вестник Харьковского националь-ного университета. 2001. № 532. Химия. Вып. № 7(30). С. 31.
- Решетняк Е.А., Холин Ю.В. Международный симпозиум «Разделение и концентриро-вание в аналитической химии». Тезисы докладов. Краснодар. 6-11 октября 2002. С. 272-273.
- Пантелеимонов А.В., Решетняк Е.А., Холин Ю.В. IV Всеукраїнська наукова конфере-нція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. Тези доповідей. Київ. 21-22 травня 2003. С. 13-14.

17. Островская В.М., Решетняк Е.А., Холин Ю.В., Никитина Н.А. Международный форум «Аналитика и аналитики». Тезисы докладов. Воронеж, Россия. 2-6 июня 2003. С. 115.
18. Островская В.М., Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Пантелеимонов А.В., Холин Ю.В. Журн. аналит. химии (в печати).
19. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.: Наука. 1983. 136 с.
20. Зверева Г.А., Островская В.М., Юшкова О.Г., Решетняк Е.А. XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов. Киев. 10-13 июня 2003. С. 258-259.
21. Островская В.М. Пат.РФ 2095779. Бюл. № 31, 1997.
22. Ван дер Варден Б.Л. Математическая статистика. М.:Изд. иностр. лит. 1960.434 с.

Поступила в редакцию 10 ноября 2003 г.

*Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). E.A. Reshetnyak, N.A. Nikitina, Yu.V. Kholin, N.V. Svetlova, V.M. Ostrovskaya. Metrological characteristics in test analysis: reliable estimates.*

The algorithm for estimating the limit of detection (LDC) and limit of determination (LDM) in test analysis with visual indication is formulated. Distributions of experimental frequencies of analyt revealing in unreliable reaction region are compared with theoretical distributions, and the choice is made using the following parameters:  $\chi^2$  - criterion, Kolmogorov-Smirnov criterion, coefficients of asymmetry and excess. The algorithm check the sufficiency of experimental data. As an example, LDC and LDM values were estimated using reagent indicating paper RIP-Metal-Test-II, RIP-Ferrum (II)-Test and RIP-Cadmium-Test for the sum of heavy metals, Fe(II) and Cd(II).