

# **Обнаружение следовых концентраций в количественном рентгеноспектральном анализе как задача обнаружения сигнала в шуме и оценки его параметров. Теоретический предел обнаружения**

*Eduard Shekhter,*

*The free researcher, Germany, Linsingenstr. 34, 30163 Hannover,*

[ed.shekhter@gmail.com](mailto:ed.shekhter@gmail.com)

[www.chekhter.de](http://www.chekhter.de)

*" Things should be described as simply as possible, but no simpler" Albert Einstein*

## *Резюме*

При применении количественного рентгеноспектрального анализа как аналитического метода принято при обсуждении предела обнаружения ссылаться на рекомендации IUPAC [1] или ISO [2], например в работах [3, 4]. Эти организации используют статистическую теорию проверки гипотез для определения предела обнаружения вещества в аналитической химии. Это определение IUPAC, будучи в принципе правильным, является слишком общим, чтобы служить практическим интересам количественного рентгеноспектрального анализа. Цель данной статьи дать более точное определение, которое лучше служит нашим целям. С этой целью задача обнаружения следовых концентраций трактуется как задача обнаружения многокомпонентного сигнала на фоне шума при наличии естественных ограничений на определяемые параметры, например уравнение нормировки для суммы весовых концентраций, стехиометрические соотношения и так далее.

## **1 Введение**

Речь пойдет о пределе обнаружения примеси в образце, компоненты с малым содержанием, с помощью спектрального прибора. Именно возможность такого обнаружения и оценки точности результата делает спектрометр измерительным прибором аналитической химии.

В наших целях стоит рассмотреть ситуацию, сложившуюся в рентгеноспектральном анализе. Зачастую путают при постановке задач количественного анализа модельную и регрессионную постановки задач.

Чтобы пояснить это, разделим все такие формулировки на две категории. Первая категория это физические зависимости, такие как метод фундаментальных параметров. При этом предполагается некий природный механизм, который мы можем удачно описать с помощью математической модели. Модель описывает реальность не совсем точно, а приблизительно, справедлива при определенных допущениях и ограничениях на параметры. Задача физики сформулировать эти ограничения. Мы можем далее, задавая величину этих параметров, рассчитать с хорошим приближением измеряемые величины, например, спектры излучения. И наоборот, померяв спектры излучения, рассчитать состав вещества. Такая задача называется обратной задачей или задачей оценки параметров модели, она возможна с погрешностью, обусловленной «шумами» модели. Модель является универсальной, не зависит от прибора или лаборатории, параметрам модели мы придаем физический смысл.

Другой вид зависимостей – это регрессионные зависимости. Они не предполагают никакой природной связи между измеряемыми величинами и переменными параметрами, кроме единственного предположения, что при воспроизведении тех же самых условий эксперимента будут получены те же самые результаты измерений. Зависимость измерений от параметров описывается тогда какой-либо произвольно выбранной функцией, чаще всего (но не всегда) линейной или полиномом, коэффициенты определяются из калибровочного эксперимента по совокупности калибровочных измерений. Полученные кривые используются для предсказания значений. Предсказание тем точнее, чем ближе точка предсказания к области точек, через которые была проведена аппроксимирующая кривая. Число параметров (степень полинома и число коэффициентов) произвольно. Интуитивным примером может служить кривая траектории ракеты с целью предсказания будущих значений положения. Для каждой новой ситуации (траектория ракеты) аппроксимация должна быть проведена по новой. Все зависит от конкретной ситуации.

Одна и та же физическая ситуация при анализе конкретного образца может быть описана как той, так и другой моделью, в зависимости от смысла решаемой задачи. Регрессионные модели часто применяются в рентгенофлуоресцентном количественном анализе [17]. Единственно, что недопустимо, это подменять одни понятия другими без их четкого различения.

Поэтому вызывает удивление применение в рамках метода фундаментальных параметров регрессионных зависимостей для определения предела обнаружения и чувствительности рентгеновских спектральных приборов. Делается это с целью подгонки под определения IUPAC и ISO. Это не встречает всеобщего понимания, смотри, например, работу [5]. Отсутствие адекватного рассмотрения задачи приводит к тому, что ссылаются в определениях до сих пор на работы 50-летней давности [6]

Рассмотрим ситуацию в деталях

Международный стандарт в аналитической химии на эту тему устроен следующим образом: дословный перевод с английского определения предела обнаружения вещества, так называемый IUPAC критерий [2]:

«Предел обнаружения выражается в виде концентрации,  $c_L$ , или количества вещества,  $q_L$ , вычисленных с помощью наименьшего сигнала,  $x_L$ , который может быть обнаружен с достаточной степенью уверенности для данной аналитической процедуры. Значение  $x_L$  задается уравнением

$$x_L = \bar{x}_{bi} + \sigma_b t_{1-\alpha} \quad (1)$$

где  $\bar{x}_{bi}$  это среднее значение сигнала при отсутствии анализируемого вещества (фоновый сигнал),  $\sigma_b$  равно стандартному отклонению фонового сигнала и числовой множитель  $t_{1-\alpha}$  выбран, исходя из уровня доверительной вероятности обнаружения».

Этот критерий прекрасно подходит для обнаружения малых концентраций вещества в растворах, хотя прямо это не утверждается. Аналитический сигнал пропорционален количеству растворенного вещества. Критерий утверждает, что если зарегистрированный аналитический сигнал  $x_L$  превышает в несколько раз сигнал фона  $x_b$ , то можно с определенной вероятностью утверждать о наличии вещества в растворе. Случайная погрешность обусловлена флуктуациями фонового сигнала, случайность аналитического сигнала вовсе не учитывается. Это неверно в принципе в нашем случае многокомпонентного образца.

Однако, разработчики спектральной аппаратуры стараются подогнать методику аттестации прибора под этот стандарт, чтобы аттестовать прибор как измерительный прибор аналитической химии [3,4].

Попробуем дать определение предела обнаружения, более подходящее для нашего случая

## 2 Проверка гипотез и решающие правила

Рассмотрим задачу обнаружения малой следовой концентрации вещества в многокомпонентном образце как статистическую задачу обнаружения сигнала и проверки статистических гипотез.

Так как аналитический сигнал в рентгеновской спектроскопии формируется как отношение интенсивностей пиков характеристического излучения к аналогичной интенсивности, измеренной на образце сравнения (или рассчитанной), с целью исключения приборной константы, то уравнения связи можно записать

$$\frac{c_i}{c_i^{st}} = \frac{I_i}{I_i^{st}} f_i(c_1, \dots, c_n, p_1, \dots, p_m) = k_i f_i(c_1, \dots, c_n, p_1, \dots, p_m) \quad (2)$$

Здесь  $\frac{c_i}{c_i^{st}}$  относительные концентрации,  $k_i = \frac{I_i}{I_i^{st}}$  отношение интенсивности излучения характеристической линии, исправленной на фон сплошного излучения, к аналогичному излучению от эталонного образца,  $f_i(c_1, \dots, c_n, p_1, \dots, p_m)$  - сложная функция, скорее алгоритм, описывающая механизм взаимодействия элементов. За подробностями я отсылаю к работе – обзору [6].

Если  $F_i(c) = \frac{c_i}{c_i^{st} f_i(c_1, \dots, c_n, p_1, \dots, p_m)}$  наша расчетная физическая модель, то уравнение

(2) с учетом шумов эксперимента можно переписать

$$\mathbf{k} = \mathbf{F}(\mathbf{c}) + \mathbf{n} \quad (3)$$

где все величины, входящие в формулу, считаются векторными для многокомпонентного случая. Вектор  $\mathbf{n}$  обозначает вектор статистических погрешностей, вектор шума с известными статистическими свойствами. Будем считать, что погрешности обусловлены только статистикой счета рентгеновских квантов. Тогда среднее значение шума равно нулю и вектор  $\mathbf{k}$  это случайный вектор экспериментальных данных, имеющий нормальное распределение с известной дисперсионной матрицей  $\mathbf{D}_k(\mathbf{c})$ , и  $\mathbf{c}$  вектор искоемых концентраций. Матрица  $\mathbf{D}_k(\mathbf{c})$  диагональна, так как погрешности аналитического сигнала для различных компонент статистически независимы.

Кроме того, должно априори выполняться

$$\sum_i c_i = 1 \quad (4)$$

Сумма всех весовых концентраций должна составлять 100%. Часто анализируемые образцы в геологии или полупроводниковые составы, равно как сплавы металлов представляют собой соединения с частично известными химическими формулами. Тогда весовые концентрации элементов связаны стехиометрическими соотношениями. Эти стехиометрическими соотношения совместно с уравнением (4) можно записать в виде матричного соотношения

$$\mathbf{G}\mathbf{c} = \mathbf{u} \quad (5)$$

где  $\mathbf{G}(r \times n)$  неквадратная матрица ограничений,  $\mathbf{u}$  вектор. Подробности определений смотри [8].

## 2.1 Правило обнаружения. Двухкомпонентный образец

Рассмотрим двухкомпонентный образец, регистрируются две спектральные линии для двух элементов.

Предположим, что обнаружение производится только по одному из двух зарегистрированных сигналов. Мы предполагаем один аналитический сигнал  $k_1$  с дисперсией  $\sigma_k$  и вычисляемым  $k$  - отношением

$$\bar{k}_1 = F_1(c_1, c_2) = F_1(c_1, 1 - c_1) = R(c_1) \quad (6)$$

для следовой концентрации искомого элемента  $c_1$ . Мы использовали в (10) уравнение (4). В этом случае имеем две гипотезы  $H_0: c_1 = 0$  и альтернативную гипотезу  $H_1: c_1 > 0$ , где  $c_1$  неизвестно. Теория предполагает выражение для отношения правдоподобия (8)

$$\Lambda(k) = \frac{\max_c P(k_1^* | H_1)}{P(k_1^* | H_0)} \underset{H_0}{\overset{H_1}{>}} \eta \quad (7)$$

Для функций правдоподобия мы имеем в случае нормального распределения в этом одномерном случае

$$P(k_1^* / H_0) = (2\pi\sigma_0^2)^{-1/2} \exp\left\{-1/2\left[(k_1^*)^2 / \sigma_k^2\right]\right\}$$

так как при отсутствии примеси среднее значение сигнала равно нулю.

$$P(k_1^* / H_1) = (2\pi\sigma_1^2)^{-1/2} \exp\left\{-1/2\left[(k_1^* - R(c_1))^2 / \sigma_k^2\right]\right\}$$

Максимум в числителе для гипотезы  $H_1 : c_1 > 0$  достигается, если  $k_1^* = R(\hat{c})$ . и, следовательно,  $\max_c P(k_1^* | H_1) = (2\pi\sigma_k^2)^{-1/2}$ . После логарифмирования (10) решающее правило

$$k_1^* \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} \begin{matrix} H_1 \\ H_0 \end{matrix} \sqrt{2\sigma_k^2 \ln \eta} = \text{const} \sigma_k = k_0 \quad (8)$$

что предполагает сравнение  $k$  – отношения с порогом.

Выражение (11) получено в предположении, что  $\sigma_{k_{H_0}}^2 = \sigma_{k_{H_1}}^2$ , дисперсия обусловлена в обоих случаях только сигналом от образца сравнения, чистого элемента, что справедливо для следовых концентраций, смотри [11]. Впрочем, этот критерий может быть уточнен в указанном смысле для более общего случая.

Логика рассуждений в этом случае проста: если примеси нет, то флуктуации фона находятся внутри доверительного интервала заданной доверительной вероятности.

следовательно если порог сравнения  $k_L = \sigma_k t_{1-\alpha}$  и

$$k^* > k_L, \quad (9)$$

то примесь присутствует

## 2.2 Ошибки обнаружения

Изложенная ниже логика принятия решений справедлива не только в случае одного аналитического сигнала и двухкомпонентного образца, но и в многокомпонентном случае и многоканальной обработке сигналов.

Если на самом деле компонента отсутствует,  $c = 0$ , то справедлива гипотеза  $H_0$ . При этом, получив на опыте значение оценки  $k^* > k_L$ ,  $k_L = \sigma_k t_{1-\alpha}$ , смотри изложенное выше (13), и, приняв решение о наличии сигнала, мы можем совершить *ошибку первого рода*  $\alpha$ , (ложная тревога – следуя терминологии радарного обнаружения целей), считая, что компонента присутствует, когда ее нет, гипотеза  $H_1$ , вторая строка классификации из раздела 2. Вероятность такой ошибки равна  $\alpha$  и зависит от вида распределения условной вероятности  $P(k | c = 0)$  и от выбора порога сравнения  $k_0$ .

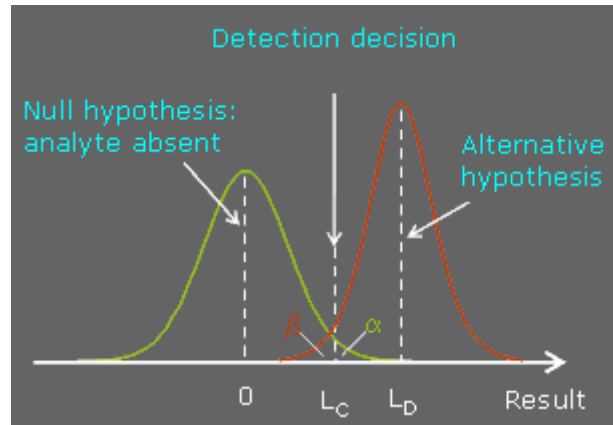
Если принято решение, что *объект отсутствует*, когда его действительно нет, то вероятность правильного решения равна  $1 - \alpha$  (мощность критерия).

Но если в этой ситуации *анализируемый объект все же присутствует*, мы можем совершить ошибку, считая, что его нет, тогда, когда он есть (ошибку второго рода, ошибку пропуска сигнала, с вероятностью  $\beta$ ). Вероятность этой ошибки зависит от распределения  $P(k | c > 0)$  и от действительного среднего значения сигнала  $E(k) = F_i(c)$ . Если, например,

$E(k) = k_0$  (равно порогу сравнения для нулевой гипотезы), то в 50% случаев сигнал будет ниже порога сравнения ( $\beta = 0.5$ ) и ошибка будет велика.

Наша цель, конечно, иметь ошибки обоих родов на допустимо низком уровне. Это нельзя сделать с помощью только одного порога сравнения.

Мы выберем тогда два порога сравнения,  $k_0$  и  $k_1$ . Выберем первый порог сравнения  $k_0 = \sigma_k t_{1-\alpha}$  таким образом, чтобы вероятность ложного обнаружения пика, когда в действительности компоненты нет, была невелика,



$$\Pr\{0 \leq k^* \leq k_0\} = \int_0^{k_0} P(x|c=0)dx = 1 - \alpha, \quad (10)$$

Где  $\alpha$  достаточно малая вероятность ошибки.

Если выполняется  $k^* \leq k_0$ , то считаем, что сигнал отсутствует.

Второй порог сравнения выберем, например,  $k_1 = 2k_0$ . Если  $k^* \geq k_1 = 2k_0$ , то считаем, что компонента присутствует с достаточно большой степенью уверенности.

Для таких компонент, сигнал от которых превысил также второй порог, вероятность пропуска сигнала  $\beta$  при сравнении с первым порогом  $I_0$  достаточно мала и равна численно в этом случае вероятности ложного обнаружения  $\alpha$ ,  $\alpha = \beta$ . Тем самым мы отсекаем сигналы с недостаточно большой амплитудой.

Промежуток  $k_0 = \sigma_k t_{1-\alpha} < k^* < k_1 = 2\sigma_k t_{1-\alpha}$  будем считать промежутком неопределенности. В этом промежутке мы уверенно отсекаем первым порогом ложные сигналы, если компоненты нет, но при этом вероятность пропустить сигнал, когда компонента все же присутствует (слабый сигнал), велика.

Чтобы уменьшить неуверенность, если это требуется, надо продолжить наблюдения, пытаясь уменьшить  $\sigma_k$ , если это возможно, тем самым приближая первый порог ко второму.

Приведенный график иллюстрирует сказанное и взят из обзора, посвященного данной теме, Limit of detection [7]. Данные определения приняты на международном уровне, например, в аналитической химии и согласованы понятия между Международной Организацией по Стандартизации ((ISO)) и Международным Союзом для Чистой и Прикладной

Химии (IUPAC). Правда, определения не разъяснены так подробно, как это сделано здесь, что приводило и приводит к недопониманию и недоразумениям.

В аналитической химии различают различные величины предела обнаружения (Limit of Detection, LOD):

1. Инструментальный предел обнаружения (instrument detection limit (IDL)),
2. Методический предел обнаружения (method detection limit (MDL)),
3. Практически достижимый предел обнаружения (practical quantification limit (PQL)),
4. Предел обнаружения с возможностью оценки количества (limit of quantification (LOQ)).

Перечисленные определения отличаются выбором уровня доверительной вероятности в формуле (11). Они укладываются в выше описанную схему принятия решений для трех случаев соответственно: когда сигнал достигает первого порога обнаружения, попадает в интервал неопределенности и превышает его.

Различают обнаружение без оценки количества и с возможностью оценки количества вещества (limit of quantification (LOQ)). А попросту говоря, хорошо бы знать не только, что вещество присутствует, но и с определенной вероятностью сколько его.

В самом предлагаемом критерии содержится противоречие. Исследователю важна способность прибора не просто обнаружить примесь, а обнаружить примесь вещества, которая больше определенного содержания. То есть возможность вычислить  $c_L$ .

Но в определении IUPAC ничего не говорится о способе вычисления концентраций, ведь, в зависимости от способа оценки концентраций по уже обнаруженному аналитическому сигналу, оценка может иметь разную точность (дисперсию оценки, смещенность оценки). От этого зависит действительное качество обнаружения.

Поясним это. Так если принять, что  $\hat{c} = k^*$ , то  $\sigma_c^2 = \sigma_k^2$ , но оценка смещена, в среднем  $\Delta = c - F(c)$ .

Для эмпирической процедуры итераций, используемой в электронно-растровом рентгеновском микроанализе (схема Хейнриха), вообще невозможно оценить теоретически погрешность вычислений

### 2.3 Формула Зиболда

Пусть для простоты в одномерном случае аналитический сигнал равен  $k = F(c)$ . Коль скоро  $\delta k = \frac{\partial F}{\partial c} \delta c$ , то  $\sigma_c = \left| \frac{\partial F(c)}{\partial c} \right|^{-1} \sigma_k$ . Величина  $q = \left| \frac{\partial F(c)}{\partial c} \right|^{-1}$  называется чувствительностью анализа.

Для того, чтобы ее найти, надо по зарегистрированному сигналу найти количество вещества, то есть решить уравнения связи. Критерий IUPAC сформулирован так обще, что не уточняет, как это сделать.



Но не только это. Нужно суметь рассчитать дисперсию решения, чтобы просчитать вероятность ошибки.

Как раз ее -то и не могут рассчитать славные физики для эмпирической процедуры итераций для многокомпонентного образца. Это удалось сделать только Зиболду в 1967 году для двухкомпонентного образца и выбранной им линейной модели взаимодействия элементов. На этот результат ссылаются до сих пор [6].

Зиболд [11] вычислил оценку концентраций для двухкомпонентного состава, линейной модели поправки и условия (3). Для этой модели он рассчитал дисперсию оценки и на этой основе определил предел обнаружения  $c_L$  и разрешающую способность рентгеновского электронно-зондового микроанализа. Ввиду важности этих результатов проанализируем их.

Если предположить, что  $c_1 = k_1 [c_1 + \alpha_{12}(1 - c_1)]$ , [11], то модель формулы (3) преобразуется

$$k = \frac{[c + a_{12}(1 - c)]}{c} + n \quad (11)$$

Пусть  $k^*$  какая - либо реализация случайного процесса  $k$ , формула (12), тогда, согласно

Зиболду, оценка концентрации  $\hat{c}_1 = \frac{k_1^* \alpha_{12}}{1 - k_1^* (1 - \alpha_{12})}$ . Так как  $k^* = \bar{k} + \delta k$ , то

$$\hat{c}_1 = \frac{(\bar{k} + \delta k) \alpha_{12}}{1 - (\bar{k} + \delta k)(1 - \alpha_{12})}$$

Разложив это выражение в ряд Тейлора по  $\delta k$  и осреднив по повторным экспериментам и

учитывая, что, если модель правильная, то истинное  $c_1 = \frac{\bar{k}_1 \alpha_{12}}{1 - \bar{k}_1 (1 - \alpha_{12})}$ , мы получим

$$E(\hat{c}_1) = c_1 - c_1^2 \frac{\alpha_{12} - 1}{\alpha_{12}} \frac{\sigma_k^2}{\bar{k}_1^2}$$

или

$$\frac{\hat{c}_1 - c_1}{c_1} = -\frac{\sigma_k^2}{\bar{k}_1^2} c_1 \frac{(\alpha_{12} - 1)}{\alpha_{12}} \quad (12)$$

Оценка оказалась смещенной. На это не обратили внимание Зиболд и другие. Для дисперсии оценки получим

$$\frac{\sigma_c^2}{c_1^2} = \frac{\sigma_k^2}{\bar{k}_1^2} \left[ 1 + c_1 \frac{(\alpha_{12} - 1)}{\alpha_{12}} \right]^2, \quad (13)$$

что совпадает с результатом Зиболда.

Дисперсия оценки зависит от действительного значения  $c_1$ , что было справедливо замечено еще Зиболдом [11].

Иначе это можно записать

$$\sigma_{c_1} = \frac{[c_1(1-\alpha_{12}) + \alpha_{12}]^2}{\alpha_{12}} \sigma_{k_1} \approx \alpha_{12} \sigma_{k_1} \quad (14)$$

и при предельно малых детектируемых концентрациях и образце сравнения чистом элементе, как у Зиболда, можно считать, что, как в случае наличия, так и отсутствия сигнала, дисперсия постоянна и обусловлена измерениями на образце сравнения, формула (17), сравни также Зиболд [11] и критерий IUPAC.

Но в остальных случаях это не так, в случаях limit of quantification (LOQ) нужно использовать формулу (17). Для многокомпонентного образца влияют все остальные компоненты. Так что проблематично оценивать обнаружение, лишь сравнивая аналитический сигнал с фоновым сигналом, полученным от образца сравнения.

Далее Зиболд, задаваясь величиной доверительной вероятности (95%) для обнаружения компоненты, определяет величину порога обнаружения  $k_0$  для  $k$ , то есть способом прямо противоположным методу, рекомендованному IUPAC, что верно.

В этом случае правило сравнения: если  $\frac{c_1}{\sigma_{c_1}} > u_{1-\alpha}$ , то справедлива гипотеза  $H_1: c_1 > 0$  и

$u_{1-\alpha}$  порог сравнения, квантиль нормального распределения, выбранный из соображений величины доверительной вероятности. Если пороговое значение для обнаруживаемой примеси равно  $c_u = u_{1-\alpha} \sigma_{c_1}$ , то пороговое значение для аналитического сигнала равно  $k_0 = R(c_u)$  и зависит от этого уровня доверительной вероятности и уравнения связи для данного образца, сравни с критерием IUPAC.

В общем случае многокомпонентного образца этот, определяемый таким образом порог, будет зависеть от всего состава образца.

Можно, планируя будущий эксперимент, выбрать определенное количество  $c_L$  вещества, задаться вопросом, каковы должны быть пороги обнаружения, чтобы обнаружить это количество с заданными вероятностями правильных решений и ошибок.

При одной и той же вероятности правильного обнаружения для одной и той же рассматриваемой компоненты, они будут, естественно, разными для различных составов образца вследствие наличия взаимодействия элементов и необходимости учета уравнения (5). По существующему критерию это не так.

Не имея подходящего решения проблемы, физики поступили просто. Забыв о фундаментальных уравнениях связи, о наличии взаимодействия элементов, о наличии других

измерений для других компонент, вычисляют предельную концентрацию  $c_d$ , исходя из линейной регрессионной зависимости  $x = x_b + ac$  и только одной измеряемой спектральной составляющей. Коэффициент наклона  $a$  определяют с помощью калибровки на стандартных образцах [3]. Все правильно. Но физики здесь больше нет. Это регрессионная зависимость второго вида, описанная во введении. Причем не очень точная.

## 2.4 Двухкомпонентный образец, двухканальные наблюдения

Теперь учтем оба измерения,  $k_1$ ,  $k_2$ . Так как  $c_2 = 1 - c_1$ , то, исключив  $c_2$  из обеих уравнений связи, мы получим для одной компоненты  $c_1$  два аналитических сигнала  $k_1$  и  $k_2$ . Практически мы имеем двухканальную систему регистрации для одной неизвестной величины. Вычислим затем оптимальную условную оценку концентрации и дисперсию этой оценки, равную в этом случае границе Крамера – Рао. Процедура такого оценивания описана в [10]

С некоторыми старыми представлениями при этом надо распрощаться. Так, дисперсионная матрица оптимального решения будет вырожденной вследствие наличия «бесшумных» (точных) наблюдений – условий. Степень вырождения – количество условий. Тогда результат для двумерного случая и уравнения нормировки, уравнения (3) и (5), выглядит так :

в этом случае мы имеем  $c_1 + c_2 = 1$  и, так как  $\delta c_1 = -\delta c_2$ , то  $\sigma_{c_1}^2 = \sigma_{c_2}^2 = \sigma^2$  и  $\langle \delta c_1 \delta c_2 \rangle = -\sigma^2$  Следовательно, граничная дисперсионная матрица неравенства Крамера – Рао равна

$$\mathbf{D}_{bond} = \sigma_{\min}^2 \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (15)$$

Эта матрица вырождена, ее определитель равен нулю. Здесь  $\sigma_{\min}^2$  граничная минимальная дисперсия из теоремы Крамера – Рао. Она меньше, чем результат, посчитанный Зиболдом и содержит оба измерения для обоих компонент. Тогда процедура обнаружения и доверительный интервал для концентрации  $c_1$  также модифицируются и выглядят не так просто, как прежде. Они используют всю имеющуюся информацию и зависят от обоих измерений  $k_1$  и  $k_2$ . В [11] показано, что

$$\sigma_{\min}^2 = \frac{1}{(\sigma_c^{-2})_1 + (\sigma_c^{-2})_2} = (\sigma_c^2)_1 \frac{1}{1 + \frac{(\sigma_c^2)_1}{(\sigma_c^2)_2}} \quad (16)$$

Здесь  $(\sigma_c^{-2})_1$  и  $(\sigma_c^{-2})_2$  дисперсии, полученные с использованием только одного из двух каналов наблюдения, как у Зиболда.

Мы видим, что граничная дисперсия для оптимальной оценки меньше любой из дисперсий, полученных с использованием только одного из каналов наблюдения.

Попробуем обнаружить примесь с заданной вероятностью обнаружения и с использованием оптимальной оценки  $\hat{c}_1$  и двух каналов наблюдения  $k_1$  и  $k_2$ . Примем модель нормального шума и будем считать, что, как в случае наличия, так и в случае отсутствия компоненты  $c_1$ , дисперсия сигнала постоянна и обусловлена измерениями на образце сравнения. Это справедливо для малых концентраций. Тогда, применяя критерий принадлежности оценки доверительному интервалу с доверительной вероятностью  $\alpha$  для нулевой гипотезы, получим, как и прежде, правило сравнения

$$\frac{\hat{c}_1}{\sigma_{\min}} \begin{cases} >_{H_1} \\ <_{H_0} \end{cases} t_{1-\alpha} \quad (17)$$

и величину пороговой концентрации  $c_{1tr} = t_{1-\alpha} \sigma_{\min}$ . Здесь  $t_{1-\alpha}$  квантиль нормального распределения для доверительной вероятности  $\alpha$  и  $\sigma_{\min}$  из формулы (20).

Теперь можно вывести правило сравнения для самих аналитических сигналов. Для пороговых сигналов получим  $k_{1tr} = R_1(c_{1tr})$ ,  $k_{2tr} = R_2(c_{1tr})$ , и правило обнаружения: для всякой реализации  $\mathbf{k} = \mathbf{k}^*$  справедливо:

$$\left. \begin{array}{l} k^*_1 > k_{1tr} \\ k^*_2 < k_{2tr} \end{array} \right\} \text{справедлива } H_1 \quad (18)$$

$$\left. \begin{array}{l} k^*_1 < k_{1tr} \\ k^*_2 > k_{2tr} \end{array} \right\} \text{справедлива } H_0 \quad (19)$$

Промежуточный случай неравенств является случаем неопределенности, наблюдения должны быть продолжены. Неравенства в (22) и (23) имеют противоположные знаки для

разных компонент, так как средние значения  $\bar{k}_i$  монотонно зависят от концентрации и чем больше  $k^*_1 - k_{1tr}$ , тем меньше должно быть  $k^*_2 - k_{2tr}$ .

А как быть в случае большего числа измерений? Любому физику известно, что в случае одной неизвестной разность оценки переменной и истинного значения находится внутри так называемого доверительного интервала. Его величина зависит от дисперсии оценки переменной и доверительной вероятности, которой мы характеризуем оценку (так называемое интервальное оценивание).

Если предположить нормальность распределения эффективных оценок, полученных с помощью алгоритма, описанного в работе [13], то решение системы двух и более уравнений, зависящих от двух переменных, при наличии шумов эксперимента характеризуется доверительным эллипсоидом, областью, внутри которой одновременно с заданной вероятностью находятся разности между истинными значениями неизвестных и их оценками.

$$\Pr \{ (\hat{\mathbf{c}} - \mathbf{c})' \mathbf{D}_c^+ (\hat{\mathbf{c}} - \mathbf{c}) \leq \chi_{1-\alpha}^2 \} \quad (20)$$

где  $\chi_{1-\alpha}^2$  верхний  $100(1-\alpha)$  квантиль одностороннего хи-квадрат распределения. Здесь  $\hat{c}_1, \dots, \hat{c}_n$  несмещенные оценки компонент  $c_i$ ,  $E(\hat{c}_i(k_1, \dots, k_n)) = c_i$ , с дисперсионной матрицей  $\mathbf{D}_c = \{d_{ij}\}$ ,  $d_{ij} = E[(\hat{c}_i - c_i)(\hat{c}_j - c_j)]$ .

Если оценки не коррелированы, то дисперсионная матрица диагональна, оси эллипса ориентированы по осям компонент  $c_i$ , их длина пропорциональна соответствующим дисперсиям  $\sigma_{c_i}^2$ . Если оценки коррелированы (наш случай), то нужно линейным преобразованием оценок (геометрически линейное преобразование системы координат) привести дисперсионную матрицу  $\mathbf{D}_c$  к диагональному виду (преобразование главных компонент). Оси эллипсоида больше не ориентированы по осям компонент  $c_i$ . Их проекции на новые оси переменных образуют одновременные доверительные интервалы для линейных комбинаций компонент.

Однако, истинные значения концентраций нам неизвестны. Тогда мы делаем предположения о них – формулируем гипотезы, которые можно проверить. В этом суть того, что мы делали выше.

Это классическая теория.

У нас все осложняется тем, что присутствуют бесшумные наблюдения – условия, уравнения (7). Соответствующие им дисперсии равны нулю и, если есть  $l$  независимых условий для  $n$  искомым величин, то матрица  $\mathbf{D}_c$  вырождена, имеет ранг  $n-l$ ,  $l$  компонент «схлопываются». В нашем примере двухкомпонентного образца с условием нормировки двухразмерный эллипс редуцируется до отрезка, лежащего на прямой  $c_1 + c_2 = 1$ , уравнение в проекциях  $(\hat{c}_1 - c_1) = -(\hat{c}_2 - c_2)$ . Этим объясняется необычный вид процедуры обнаружения, уравнения (22), (23).

Аналогичным образом допускают четкую постановку задачи о апостериорной вероятности той или иной эмпирической химической формулы по результатам измерений, определение степени однородности образца с помощью статистического теста и другие интересные задачи.

В своем изложении я специально обходил все трудности, связанные с многообразием постановки задач в различных физических ситуациях и многообразием видов исследуемых объектов. Сказанное выше относится к полубесконечному образцу (толстой пробе). Более подробное изложение превратилось бы в монографию. Но излагаемый принцип определения и поиска решения применим всюду без ограничений.

## 2.5 О шумах эксперимента

Как сказано выше, построение наилучших несмещенных оценок минимальной дисперсии возможно только при условии, если известны статистические свойства «шумов» эксперимента, то есть если наряду с физическими условиями проведения эксперимента опубликованы статистические условия проведения эксперимента, описание статистического поля событий при проведении эксперимента, необходимое для теоретического вычисления дисперсии решения.

Так, например, если речь идет о единичном эксперименте, в ходе которого проводятся измерения на исследуемом образце и образце сравнения, то случайная ошибка обусловлена статистикой набора квантов характеристического излучения детектором на исследуемом и эталонном образце. Другие погрешности эксперимента, такие как неточность юстировки аппаратуры или ошибки теоретической модели будут систематическими ошибками в этом случае.

Если измерения проводятся при этом только на исследуемом образце, а спектр для эталона рассчитывается, то случайная погрешность обусловлена только статистикой счета на

образце, ошибки, связанные с расчетом спектров для эталона будут систематическими ошибками.

Если же проводится многократный повторный эксперимент с повторным юстированием прибора или изменением энергии возбуждающего излучения, с целью выявления ошибок аппаратуры или факторов теоретической модели, влияющих на погрешность вычислений, то все факторы, причисленные ранее к разряду систематических ошибок, должны считаться случайными ошибками, даже если они имеют неслучайную природу.

И уж вовсе нельзя путать устойчивость решения к вариациям параметров модели со статистической погрешностью решения, как это делают некоторые авторы.

## Литература

1. International Standard, ISO 3534-1, Statistics-Vocabulary and symbols, (1993)
2. IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition (1997)
3. E. Lifshin, N. Doganaksoy, J. Sirois, R. Gauvin, *Microsc. Microanal.* 4, 598-604, 1999
4. John V. Gilfrich\* and L. S. Birks «Estimation of Detection Limits in X-ray Fluorescence Spectrometry», *Anal. Chem.* 1984, 56, 77-79
5. Gary L. Long, J. D. Winefordner «Limit of Detection, A Closer Look at the IUPAC Definition», *ANALYTICAL CHEMISTRY*, VOL. 55, NO. 7, JUNE 1983
6. «Uncertainties in electron probe microanalysis» R B Marinenko and S Leigh, 11th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis IOP Publishing, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 7 (2010) 012017 doi:10.1088/1757-899X/7/1/012017
7. Wikipedia, [http://en.wikipedia.org/wiki/Limit\\_of\\_detection](http://en.wikipedia.org/wiki/Limit_of_detection)
8. Steinbrecher, Stefan. A unified Monte Carlo approach for quantitative standardless x-ray fluorescence and electron probe microanalysis inside the scanning electron microscope. Dissertation, 2004, <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn:nbn:de:bsz:21-opus-13007>
9. Limit of detection <http://www.chemometry.com/Research/LOD.html>
10. Э. Шехтер, «Метод фундаментальных параметров в рентгеновской спектроскопии как задача статистической оценки параметров при наличии ограничений. Критический анализ ситуации», . <http://www.chekhter.de>
11. Э. Шехтер, «Неравенство Крамера –Рао для оценок с ограничениями и потенциальная точность количественного рентгеноспектрального анализа», [www.chekhter.de](http://www.chekhter.de)
12. Э. Шехтер, «Матричная форма стехиометрических соотношений», [www.chekhter.de](http://www.chekhter.de)
13. Ziebold T.O., «Precision and sensitivity in electron microprobe analysis» *Anal. Chem.* 1967, v.39, Nr. 8, p.86
14. Ziebold T.O., Ogilvie R.E., *Anal. Chem.* 1964, v.36, p.322-327
15. E. Shekhter, *Industrial Laboratory*, 1986, v. 52, Nr. 5, p.p. 445-449
16. E. Shekhter, G. Edelstein, *Industrial Laboratory*, 1991, v. 57, Nr. 5, p.p. 536-545
17. H. R. Van Trees, *Detection, Estimation, and Modulation Theory*, part 1, J.W., N.Y., (1968) (есть русский перевод)
18. D.C. Montgomery, E.A. Peck, G.G. Vining, *Introduction to Linear Regression Analysis*, 3 ed., J.W.&S., N.Y., 2001
19. G. A. F. Seber, A.J. Lee, *Linear Regression Analysis*, 2. ed., J.W. & S. (2003)1

20. A. Albert, Regression and the Moore-Penrose Pseudoinverse, A.P., N.Y.(1972) 12. A. Albert, Regression and the Moore-Penrose Pseudoinverse, A.P., N.Y.(1972)
21. 13. C.R. Rao, Linear Statistical Inference and Its Application, 2nd ed., J.W., N.Y., (1973)
22. 14. Juan M. Rodriguwz-Poo, Computer-aided Introduction to Econometrics, edited by Springer (2002), 350 p., SBN:354044114X
23. 15. D. Kahaner, C.B. Moller, S. Nash, Numerical methods and software, Prentice-Hall, (1989)
24. 16. G. A. F. Seber, C.J. Wild, Nonlinear Regression, J.W., N.Y., (1989)
25. E. Shekhter, Industrial Laboratory, 1986, v. 52, Nr. 5, p.p. 445-449
26. E. Shekhter, G. Edelstein, Industrial Laboratory, 1991, v. 57, Nr. 5, p.p. 536-545