

УДК 543.257

РАЗМЕТКА ГРАНИЦ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В ФОРМЕ ПИКОВ НА ПРИМЕРЕ ПРОВЕДЕНИЯ ЛИНЕЙНОЙ БАЗОВОЙ ЛИНИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

В.В. Кузнецов, С.В. Романенко

Томский политехнический университет

E-mail: kuvv@tpu.ru, svr@tpu.ru

Кузнецов Виталий Владимирович, аспирант кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ.
E-mail: kuvv@tpu.ru

Область научных интересов: электроаналитическая химия, общая теория аналитических сигналов, хемометрическое обеспечение анализа (развитие новых подходов в обработке аналитической информации), химический анализ объектов окружающей среды
Романенко Сергей Владимирович, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ.
E-mail: svr@tpu.ru

Область научных интересов: промышленная безопасность, гражданская защита.

В статье ставится задача разработки алгоритма разметки аналитических сигналов в форме пиков в приложении инверсионной вольтамперометрии. Рассматриваемая проблема является ключевой задачей при обработке вольтамперных кривых без участия оператора. Приводится устойчивый алгоритм разметки пиков различного рода на основе анализа характерных точек пика. Апробация алгоритма (используя методику определения содержания Cd в воде) показала погрешность не более 30 % (среднее значение погрешности составило 9 %), что сравнимо с погрешностью методики анализа.

Ключевые слова:

Инверсионная вольтамперометрия, автоматизация, пик, метод добавок, базовая линия, разметка.

Введение

Разметка границ пиков на вольтамперных кривых является ключевой задачей для правильного расчёта высот, участвующих при расчёте концентраций. Обычно аналитик вручную размечает границы пика, основываясь на своём опыте работы в области вольтамперометрии.

Автоматизация процедуры разметки пика упростит работу аналитика, ускорит процесс анализа и исключит субъективный фактор, напрямую влияющий на погрешность расчёта концентрации.

Трудность задачи автоматизации разметки заключается в том, что фоновая линия, на которую налагаются пики, имеет сложный вид.

На рис. 1 представлен типичный вид фоновой линии вольтамперной кривой [1], на которой могут располагаться несколько пиков. Видно, что на ней присутствуют как вогнутые, так и выпуклые области, крутизна нарастания которых может варьироваться в широких пределах.

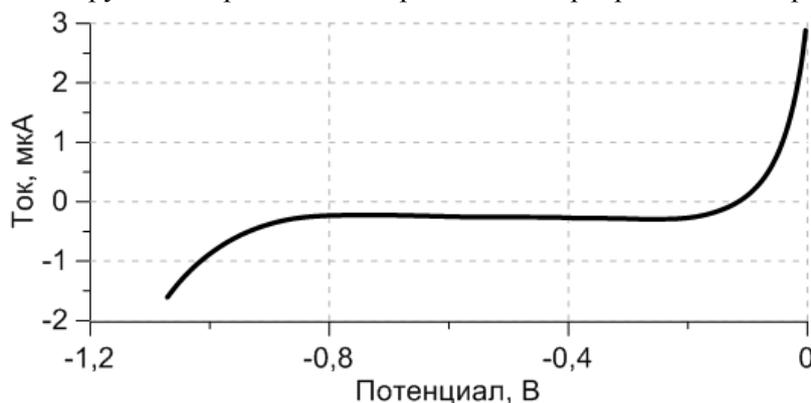


Рис. 1. Фоновая линия вольтамперной кривой

К тому же кривую искажают различные внешние факторы, такие как высокочастотный шум анализатора и мешающие примеси, которые могут давать значительные искажения формы кривой вплоть до образования ложных пиков.

В данной статье описаны устойчивые алгоритмы разметки границ пиков в вольтамперометрии и аппроксимация остаточного тока прямой линией, построенной на основе этой разметки.

Модель разметки пиков

Во многих работах описаны эмпирические модели для аналитического описания пика, полученные методом инверсионной вольтамперометрии [2]. Было показано, что для обратимых электродных процессов форма пика мало отличается от пика Гаусса [3], а для необратимых процессов наблюдается отклонение формы пика от симметричности. Модели несимметричных пиков подробно рассмотрены в [2, 3].

Как симметричные, так и несимметричные пики имеют характерные точки, определяемые на основе анализа их производных (рис. 2):

- Top – вершина пика.
- Up , $Down$ – точки перегиба восходящей и нисходящей ветвей пика.
Также введём дополнительные характерные точки:
- Up_L , $Down_L$ – точки границ пика. Начиная с этих точек, влиянием пика на форму фоновой кривой можно пренебречь.
- Up_{max} , $Down_{max}$ – граничные точки поиска Up_L и $Down_L$. Определяются шириной пика, расположением соседних пиков и степенью кривизны фоновой линии. В общем случае определяются эмпирически для каждого отдельного химического элемента в конкретной методике анализа.

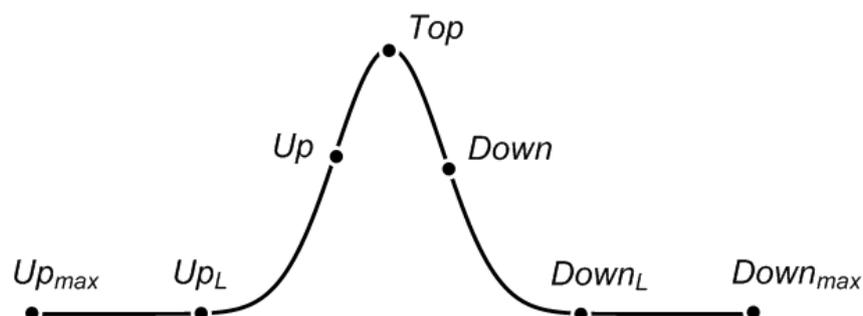


Рис. 2. Характерные точки пика

Наиболее часто встречающиеся в вольтамперометрии пики по сложности разметки можно разделить на два случая:

1. Имеются вогнутые прогибы с обеих сторон пика. В этом случае погрешность разметки будет минимальна. Случай характерен, например, для пиков Cd , Pb , Cu , определяемых по методике [4], а также для многих других элементов. На рис. 3 показан такой пик для Pb с обозначением характерных точек. Вертикальной пунктирной линией обозначена высота h , образованная вершиной пика Top и линией L , которая является линейной аппроксимацией фонового тока.
2. На стороне восходящей и/или нисходящей ветви прогиб отсутствует. Случай характерен для пика Zn , определяемого по методике [4]. На рис. 4 показан пик Zn , у которого отсутствует прогиб с обеих сторон (обозначения, как у рис. 2).

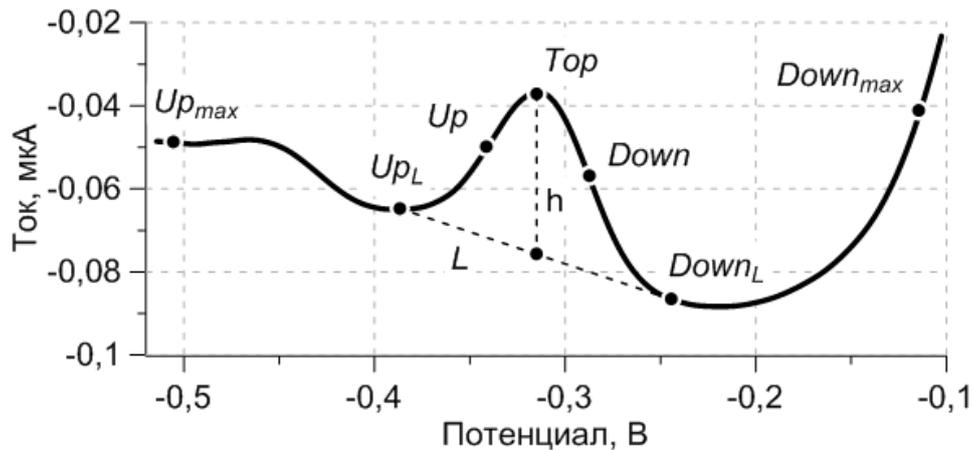


Рис. 3. Пример разметки пика Pb , имеющего вогнутые прогибы с обеих сторон

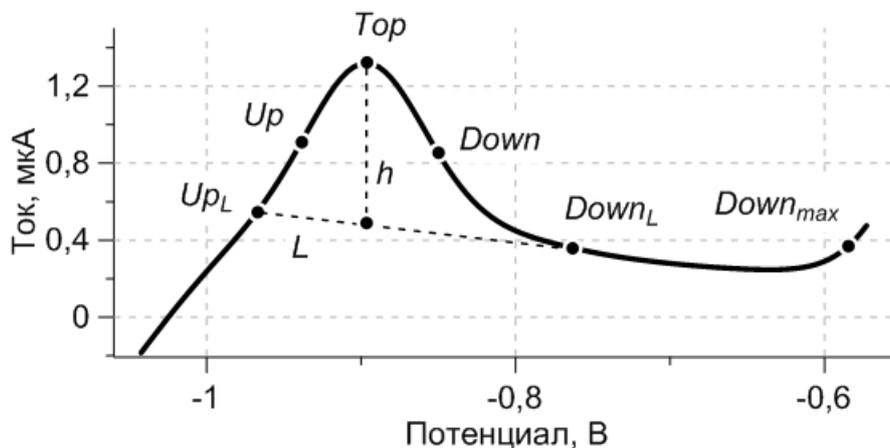


Рис. 4. Пример разметки пика Zn , не имеющего вогнутые прогибы с обеих сторон

На рис. 5 изображена блок-схема поиска границ пика (Up_L , $Down_L$) для обоих случаев. Блок 1 выполняет поиск отрицательного приращения высоты пика h при изменении потенциала от точки Up до точки Up_{max} . При этом точка $Down_L$ находится как касательная к Up_L в диапазоне потенциалов $Down \dots Down_{max}$. На рис. 6, а показан график изменения приращения высоты пика от потенциала для пика Pb с рис. 3.

Если точка Up_L не найдена (т. е. $Up_L = Up_{max}$), то выполняется блок 2, в котором происходит поиск точки минимального приращения высоты пика h (так же с поиском точки $Down_L$ как касательной к точке Up_L). График изменения приращения высоты пика для этого случая показан на рис. 6, б. Если локальный минимум отсутствует, то привязка идёт к точке перегиба Up .

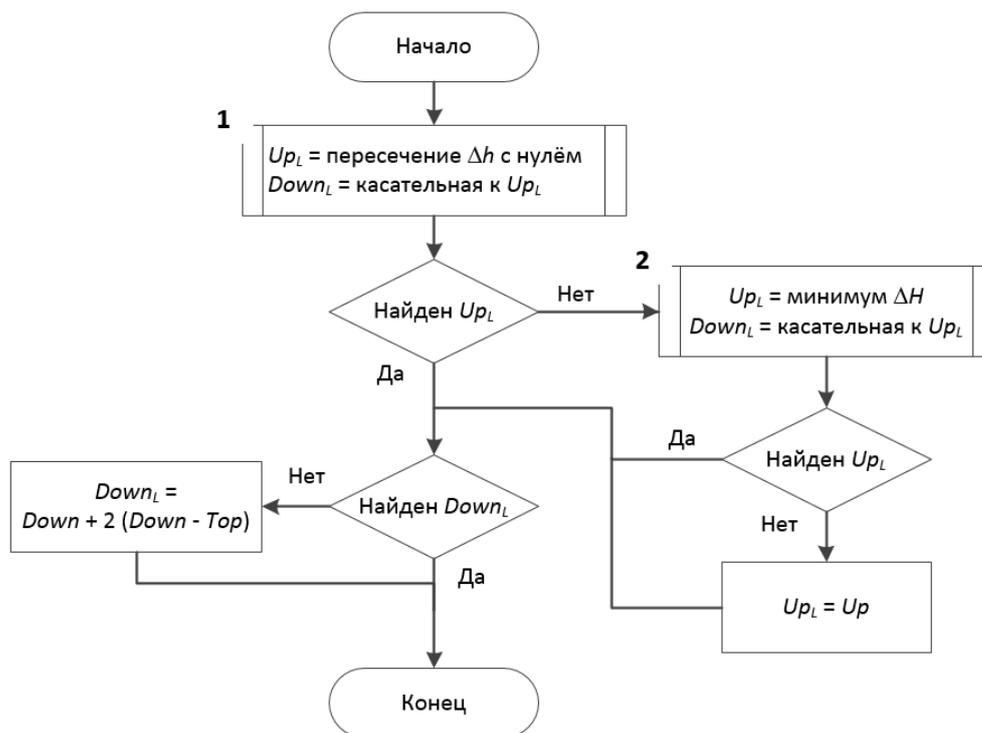


Рис. 5. Блок-схема разметки пика

Когда точка $Down_L$ не найдена (т. е. $Down_L = Down_{max}$), от точки перегиба $Down$ делается двойной отступ на полуширину пика нисходящей ветви:

$$Down_L = Down + 2(Down - Top)$$

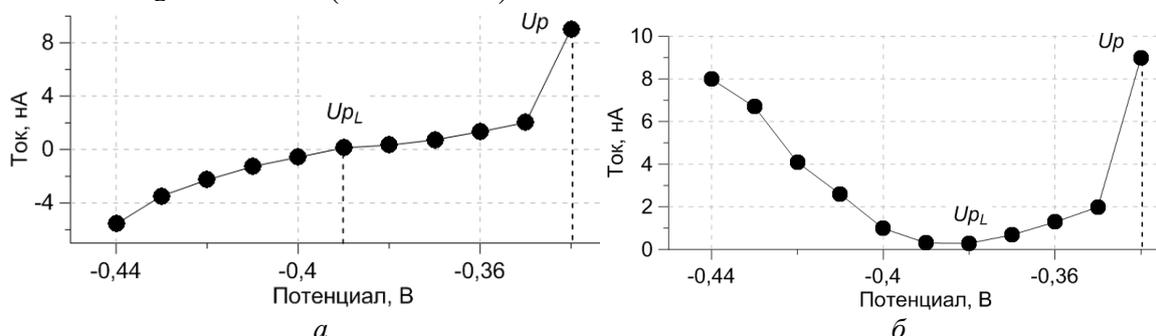


Рис. 6. Приращение высоты пика: с прогибом (а) и без прогиба (б) перед возрастающей ветвью пика

На таком расстоянии от центра пика влияние пика уже незначительно (для пиков, близких к симметричным). Для других случаев коэффициент перед разностью может быть иной.

Экспериментальная часть

На рис. 7 показаны зависимости погрешности в порядке убывания для реальных экспериментов по Cd для трех концентраций.

Эксперименты выполнены согласно методике [4] на анализаторе ТА-07 (производства ООО «НПЦ Техноаналит», г. Томск) на модельных растворах методом стандартных добавок. Видно, что даже при линейной аппроксимации остаточного тока погрешность не превышает 30%. Это связано с тем, что Cd находится в области малых искажений фоновой кривой.

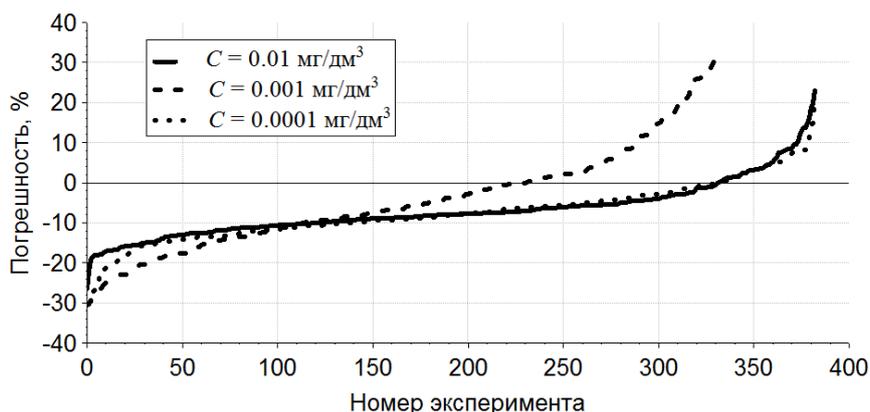


Рис. 7. Зависимость погрешности определения массового содержания Cd от серии экспериментов для трёх концентраций

Для минимизации высокочастотного шума при получении производных вольтамперограммы сглаживались методом скользящего среднего с окном в 12 мВ и числом проходов, равным 100 [5].

На рис. 8 показаны синтетические расчёты погрешности от потенциала центра пика и высоты пика для двух полуширин пика.

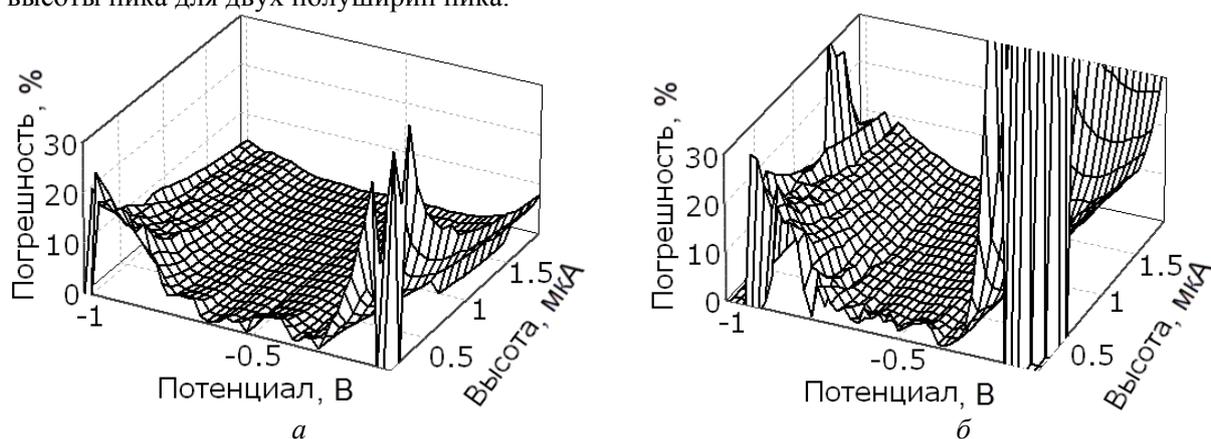


Рис. 8. Зависимость погрешности (в %) от потенциала (в В) и высоты пика (в мВ) для ширины пика 20 мВ (а) и 40 мВ (б)

В качестве фона была выбрана реальная вольтамперограмма (рис. 1), на которую были наложены симметричные пики (функция Гаусса).

Как видно из графиков рис. 8, погрешность в области линейного изменения потенциалов (-0,7...-0,4 В) не превышает 10 %. Малая погрешность (до 30 %) для ширины пика, равной 20 мВ, связана с тем, что прямой линии остаточного тока достаточно для аппроксимации малого участка вольтамперограммы, но с увеличением полуширины пика погрешность на нелинейных участках резко возрастает.

Для минимизации погрешности на выраженных нелинейных участках фоновой линии можно использовать методику компенсации систематической погрешности, предложенную в [6], либо аппроксимировать линию остаточного тока сплайн-функцией, как показано в [7].

Выводы

Разработан алгоритм автоматической разметки пиков вольтамперных кривых для последующей аппроксимации остаточного тока под пиком необходимой функцией. На основе разработанного алгоритма произведен расчёт погрешности определения концентрации Cd в воде для трёх концентраций, а также синтетический расчёт в зависимости от положения пика,

его высоты и полуширины. Для аппроксимации остаточного тока под пиком использовалась прямая линия.

Результаты апробации алгоритма показали хорошие результаты в более чем тысяче экспериментов по определению Cd в воде (погрешность составила не более 30 %, среднее значение погрешности составляет 9 %).

Погрешность синтетического расчёта для линейной области фоновой кривой составляет не более 10 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. – М.: МИР, 1980. – 278 с.
2. Романенко С.В., Стромберг А.Г. Классификация математических моделей аналитических сигналов в форме пиков // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 11. – С. 1144–1148.
3. Каплин А.А., Швецова Т.Е., Стромберг А.Г. Аппроксимация теоретических вольтамперных кривых в методе инверсионной вольтамперометрии аналитическими функциями. Функция Гаусса // Журн. аналит. химии. – 1981. – Т. 36, № 7. – С. 1253–1258.
4. МУ 31-03/04. Количественный химический анализ проб природных, питьевых и сточных вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА. ФР.1.31.2004.00986. – 27 с.
5. Романенко С.В., Ларин С.Л. Методика оценки процедур фильтрации аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии: материалы научно-практической конференции // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий. Томск, 3–4 октября 2000 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – Т. 2. – С. 259–261.
6. Романенко С. В., Ларин С. Л., Ларина Л.Н. Методика компенсации систематической погрешности учета базовой линии на примере определения свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2002. – Т. 45, № 3. – С. 81–84.
7. Романенко С.В., Романенко Э.С., Колпакова Н.А. Применение сплайн-функции дробной степени для описания базовой линии при определении платины методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56, № 1. – С. 60–64.

Поступила 02.04.2014 г.