

ние такого широко распространенного метода оценки концентрации, как метод добавок аттестованного или стандартного раствора.

С другой стороны, зная основные параметры электродного процесса, можно оценивать величину систематической погрешности при определении компонента, которая зависит от изменения емкости двойного электрического слоя, и тем самым оптимизировать режимы регистрации аналитических сигналов элементов, что наглядно иллюстрируется приведенными зависимостями. На основа-

нии таких оценок можно обосновать выбор условий или полностью исключающих погрешность, или ограничивающих ее приемлемой в условиях опыта, величиной.

В конечном счете, эти оценки приводят к обоснованию способа и условий определения элементов, поскольку являются теоретической основой для решения одного из основных вопросов при разработке методик инверсионно-вольтамперометрического анализа проб с целью определения концентрации элементов в анализируемом объекте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каплин А.А., Климачев Г.В. Теория вольтамперограмм окисления сложных амальгам // Журнал аналитической химии. — 1988. — Т. 43. — № 1. — С. 53–56.
2. Каплин А.А., Климачев Г.В., Слепченко Г.Б., Свинцова Л.Д. Метод расчета предельно допустимых соотношений определяемых и мешающих элементов в инверсионной вольтамперометрии и его реализация на примере анализа микропроб кристаллов $Cd_{x}Hg_{1-x}Te-In$ // Журнал аналитической химии. — 1988. — Т. 43. — № 6. — С. 980–985.
3. Слепченко Г.Б. Вольтамперометрический анализ для контроля качества и безопасности пищевых продуктов и биологических материалов: Дис. ... докт. хим. наук. — Томск, 2004. — 319 с.

Поступила 04.03.2008 г.

УДК 543.08

РАЗВИТИЕ МЕТОДА ДЕЛЕНИЯ СИГНАЛОВ (SRRM) ДЛЯ РАЗРЕШЕНИЯ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ПИКОВ

С.В. Романенко, Н.С. Шеховцова, Д.М. Карачаков

Томский политехнический университет
E-mail: svr@tpu.ru

Исследован ранее предложенный метод математического разрешения сложных сигналов – SRRM, выявлены его ограничения, связанные с возможным дрейфом параметров разделяющего сигнала. Предложен новый критерий, позволяющий проводить оптимизацию параметров разделяющего сигнала градиентным методом. Продемонстрирована применимость этого метода при разрешении сложных модельных и экспериментальных пиков.

Одной из важнейших проблем аналитической химии является проблема повышения разрешающей способности. Существует ряд методов математического разрешения сложных сигналов, которые основаны на использовании одного из следующих подходов: «*hard modelling*» и «*soft modelling*» [1]. К группе методов «*hard modelling*» относится один из наиболее распространенных методов математического разрешения перекрывающихся пиков – подгонка кривых [2–6]. Он заключается в моделировании сложного сигнала как суммы нескольких модельных пиков. Совпадения экспериментального контура с этой моделью добиваются применением методов оптимизации, где оптимизируемыми переменными служат параметры модели, а критерием оптимизации является минимум отклонения модели от реального контура, причем минимизироваться могут различные величины. Метод подгонки кривых для разрешения перекрывающихся пиков успешно применяется во многих методах аналитической химии: хроматографии [2–4], спек-

троскопии [5], вольтамперометрии [6]. Однако данный метод имеет ограничение, заключающееся в том, что при увеличении количества простых пиков в сложном сигнале, увеличивается число оптимизируемых параметров, что значительно увеличивает объем вычислений и усложняет разрешение.

Одним из новых перспективных методов математического разрешения сложных сигналов является метод SRRM (Signal Ratio Resolution Method) [7–9], обладающий рядом преимуществ, в частности: алгоритмическая простота реализации, универсальность (может применяться во многих методах аналитической химии для разрешения сигналов), возможность определения концентраций веществ многокомпонентной смеси, находящихся в большом недостатке по сравнению с другими компонентами смеси.

Основная идея этого метода заключается в пошаговом математическом удалении сигнала одного индивидуального анализируемого вещества из сложного сигнала, которое осуществляется с помощью разделяющего сигнала. При этом становится

доступными для анализа сигналы других компонентов, присутствующих в смеси. При математическом удалении одного из сигналов, сигналы других веществ, присутствующих в смеси, преобразуются в псевдосигналы, представляющие собой линейную функцию от концентрации анализируемого вещества, которая может быть количественно определена с помощью метода стандартных добавок.

Основной принцип метода деления сигналов

Каждая точка псевдосигналов, согласно [7–9], рассчитывается по следующему выражению:

$$PS_i = \frac{GS_i + VTC}{RS_i + VTC} - 1,$$

где PS_i – i -я точка псевдосигнала, GS_i – i -я точка сложного сигнала многокомпонентной смеси, RS – i -я точка разделяющего сигнала, VTC – константа, добавляемая к каждой точке глобального и разделяющего сигнала для избежания экстремально большого отношения, которое может быть получено делением двух очень маленьких чисел в области остаточного тока [9]. Значение константы одинаково в числителе и знаменателе.

Для получения корректных результатов при разделении перекрывающихся пиков методом SRRM необходимо, чтобы разделяющий сигнал полностью совпадал по положению, высоте и форме с сигналом, удаляемым из общего сложного контура. Для оценки высоты разделяющего сигнала

используется критерий оптимизации, описанный в [9]:

$$PDMMV(PS) = \frac{1}{m} \left(\sum_{j=1}^m \left[\frac{\sum_{i=1}^n |PS_{i,j}|}{n} \right] - \sum_{j=1}^m \left[\frac{\sum_{i=1}^n PS_{i,j}}{n} \right] \right),$$

где $i=1, \dots, n$ – потенциалы в одной вольтамперограмме и $j=1, \dots, m$ – количество вольтамперограмм.

Авторы [9] предложенного метода утверждают, что возможный дрейф положения и параметров формы разделяющего сигнала не вносит существенных погрешностей в результаты анализа. Нами было показано, что результаты анализа зависят от правильной оценки формы и положения разделяющего сигнала.

Как видно из рис. 1, при несовпадении параметров разделяющего сигнала с сигналом, удаляемым из сложного профиля, наблюдается значительное искажение формы псевдосигналов.

Для исследования влияния несимметричности $s=(W_+/W)-1$ на форму псевдосигналов и на общую погрешность метода SRRM использовалась универсальная несимметричная модификация пика Гаусса МП_{s1}Г [10]:

$$y_{МП_{s1}Г} = h2 \exp \left(- \frac{(p-s|p|)^2}{1-s^2} \right),$$

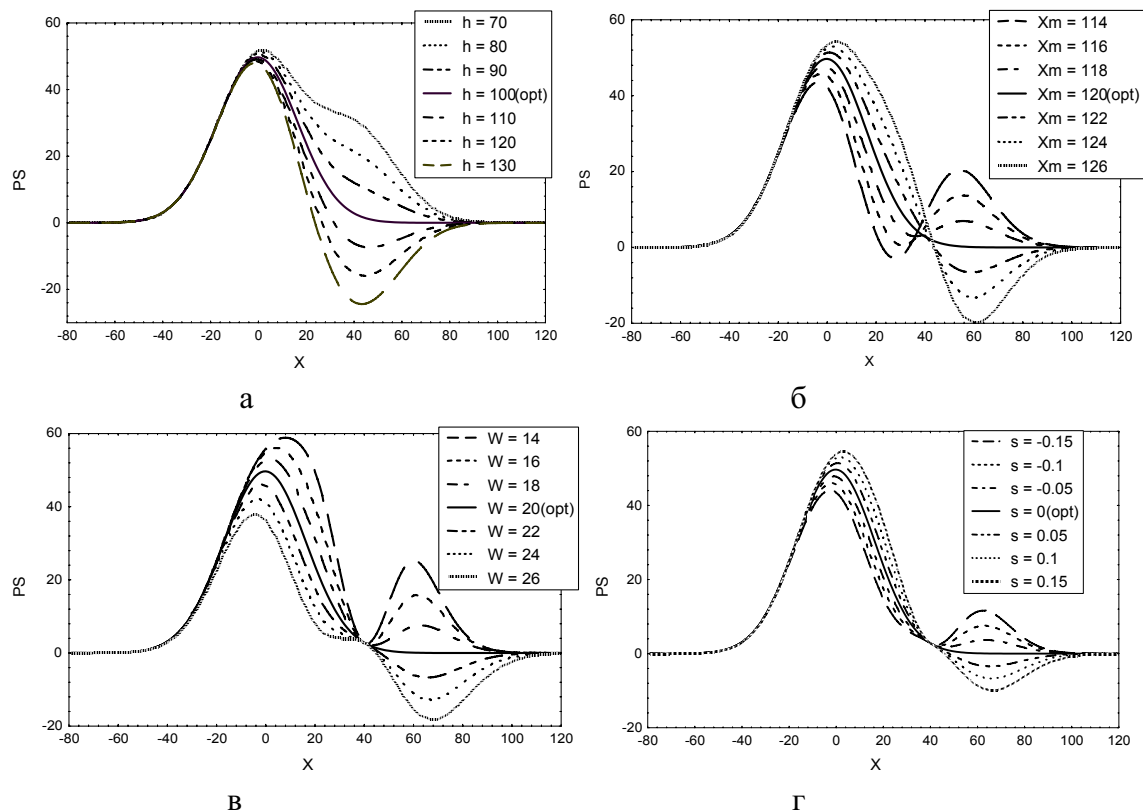


Рис. 1. Вид псевдосигналов, полученных при варьировании параметров разделяющего сигнала: а) высоты; б) положения; в) ширины полупика; г) несимметричности

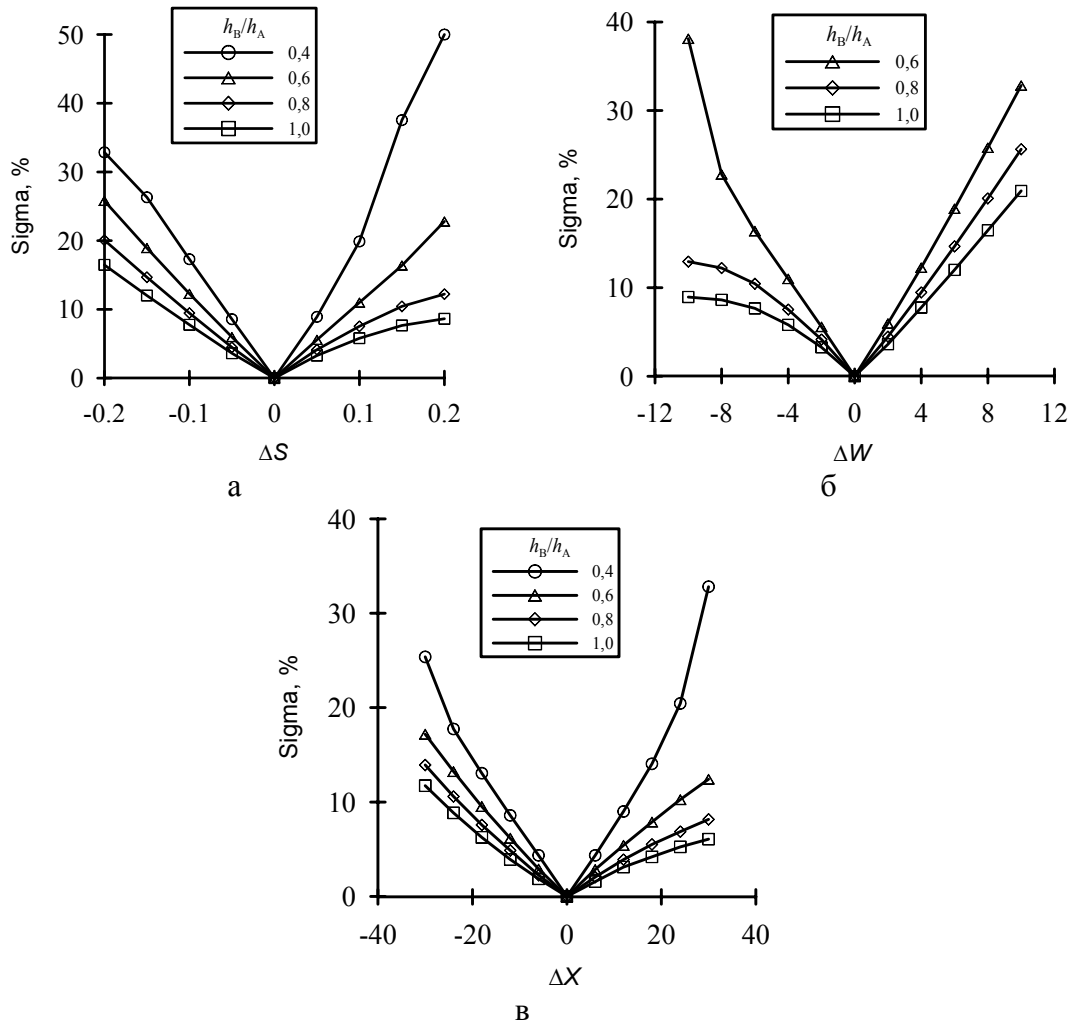


Рис. 2. Зависимости погрешности метода SRRM от: а) несимметричности s , $s_{\text{opt}}=0$; б) уширения, $W_{\text{opt}}=20$; в) сдвига, $x_{\text{opt}}=120$

где $p=(x-x_m)/W$, h – высота пика, W – значение ширины пика на высоте, равной половине от максимальной (далее сокращенно – ширина полупика), W_+ и W_- – полуширина полупика, т. е. ширина на высоте полупика под правой и левой ветвями, соответственно, x_m – положение пика по оси абсцисс.

Погрешности метода SRRM рассчитаны по методу добавок для двух точек в случае $h_{\text{RS}}=h_{\text{RSopt}}$. Из рис. 2 видно, что при небольших h_B/h_A метод SRRM может вносить существенные погрешности в результаты анализа. При правильной оценке формы и положения RS эта погрешность равна нулю. Следует отметить, что в случае, когда сложный сигнал состоит из двух пиков, метод SRRM можно использовать для разрешения с небольшими погрешностями, если сложный сигнал состоит более чем из двух пиков, необходимо очень точно оценить форму и положение разделяющего сигнала для того, чтобы провести разрешение с минимальными погрешностями.

Развитие метода деления сигналов

Для преодоления вышеуказанных недостатков метода SRRM нами предлагается проводить опти-

мизацию параметров разделяющего сигнала. Нами были исследованы различные критерии оптимизации параметров формы разделяющего сигнала. В ходе анализа исследуемых критериев оптимизации нами было установлено, что наиболее выраженный минимум, обеспечивающий наилучшую сходимость, наблюдается при применении в качестве критерия оптимизации функции, представленной следующим выражением (рис. 3):

$$\text{Summ} = \left(\sum_{i=2}^q |PS_i - PS_{i-1}| / q \right)^{0.5},$$

где PS_i – i -я нормированная по высоте точка псевдосигнала, PS_{i-1} – $(i-1)$ -я нормированная по высоте точка псевдосигнала, q – полное количество точек псевдосигнала. Таким образом, задача наилучшего приближения к реальным контурам сводится к поиску глобального минимума функции Summ, а значения параметров в этой точке и будут оптимальными параметрами модели.

В качестве метода оптимизации мы использовали градиентный метод. Данный метод является простым, но в то же время достаточно эффективным, а

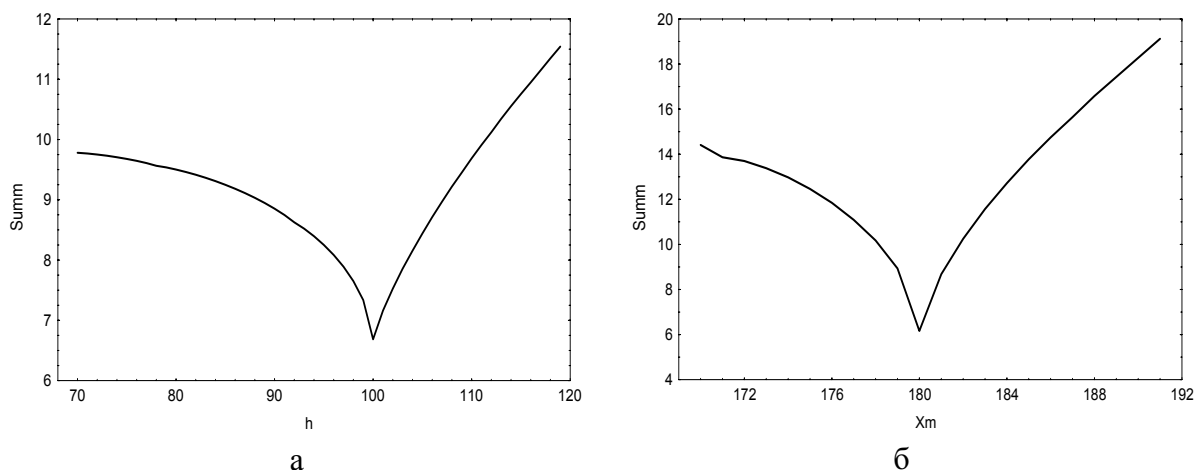


Рис. 3. Графическая иллюстрация функции Summ при вариации параметров разделяющего сигнала: а) высоты h , $h_{\text{opt}}=100$, б) положения по оси абсцисс X_m , $X_{m\text{opt}}=180$

также подходит для вида выбранного нами критерия оптимизации. Градиент функции Summ рассчитывали численно. Таким образом, предложенный нами алгоритм позволяет оптимизировать три параметра разделяющего сигнала, а именно: высоту h , положение по оси абсцисс x_m и ширину полупика W . Остальные параметры разделяющего сигнала, а именно: параметр несимметричности s , параметр c , влияющий на форму пика, необходимо оценивать априорно. В качестве метода априорной оценки параметров разделяющего сигнала использован разработанный вариант разностного метода [11].

Необходимо также отметить, что модель для описания разделяющего сигнала должна быть не только адекватной экспериментальным пикам во всем требуемом диапазоне изменения концентраций элементов, но и достаточно простой. Последнее необходимо, чтобы сократить общее количество вычислений при оптимизации параметров. Желательно, чтобы параметры пика (высота, положение, ширина и др.) непосредственно входили в математическую модель или, по крайней мере, параметры модели раздельно влияли бы на различные свойства пика. Это необходимо, чтобы добиться лучшей сходимости алгоритмов оптимизации, так как в противном случае (когда разные параметры модели влияют сразу на несколько геометрических свойств пика) алгоритм оптимизации сходится намного дольше.

Проверка правильности предложенного алгоритма SRRM

Для проверки адекватности предложенного критерия и алгоритма оптимизации нами было проведено разрешение модельных феноменологических, физико-химических и экспериментальных вольтамперометрических данных. В качестве модельной феноменологической функции при разрешении нами использовался модифицированный пик Коши [10]

$$y_{\text{МП}} y_{1s3K} = h(1 + 4p^2)^{-c},$$

$$p = \frac{\ln\left(1 + \frac{4s(x - x_m)}{(1 - s^2)W}\right)}{2 \ln \frac{1+s}{1-s}}.$$

На рис. 4 проиллюстрировано разрешение сложных модельных сигналов с различными соотношениями высот простых пиков в сложном контуре.

Индивидуальные пики Cd и In были получены с помощью физико-химического моделирования обратимого процесса на пленочном электроде при линейной развертке потенциала в соответствии с методикой [12]. На рис. 5 и 6 представлены модельные серии перекрывающихся пиков Cd и In при различной концентрации Cd и зависимость высоты пика Cd от концентрации в модельных сериях. Параметры модели: скорость изменения потенциала – $W=0,1$ В/с; температура – $T=298$ К; площадь электрода – $S=1$ см², коэффициент диффузии для кадмия – $D(\text{Cd})=1,45 \cdot 10^{-5}$ см²/с; для индия – $D(\text{In})=1,31 \cdot 10^{-5}$ см²/с, толщина ртутной пленки – $l=2$ мкм, количество электронов, принимающих участие в электрохимической реакции – $n(\text{Cd})=2$, $n(\text{In})=3$, начальная концентрация индия – $c_R^0(\text{In})=5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, начальная концентрация кадмия $c_R^0(\text{Cd})=(1...6) \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Таблица 1. Модельные сигналы Cd (II) и In (III), проверка правильности разрешения перекрывающихся пиков методом «введено-найденно», $C(\text{In})=5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, R – ошибка определения Cd (II)

$C(\text{Cd})/10^{-6}$ моль/л		$R, \%$
Введено	Найдено	
1	0,95	5
2	1,95	2,5
4	3,90	2,5
6	5,90	1,7

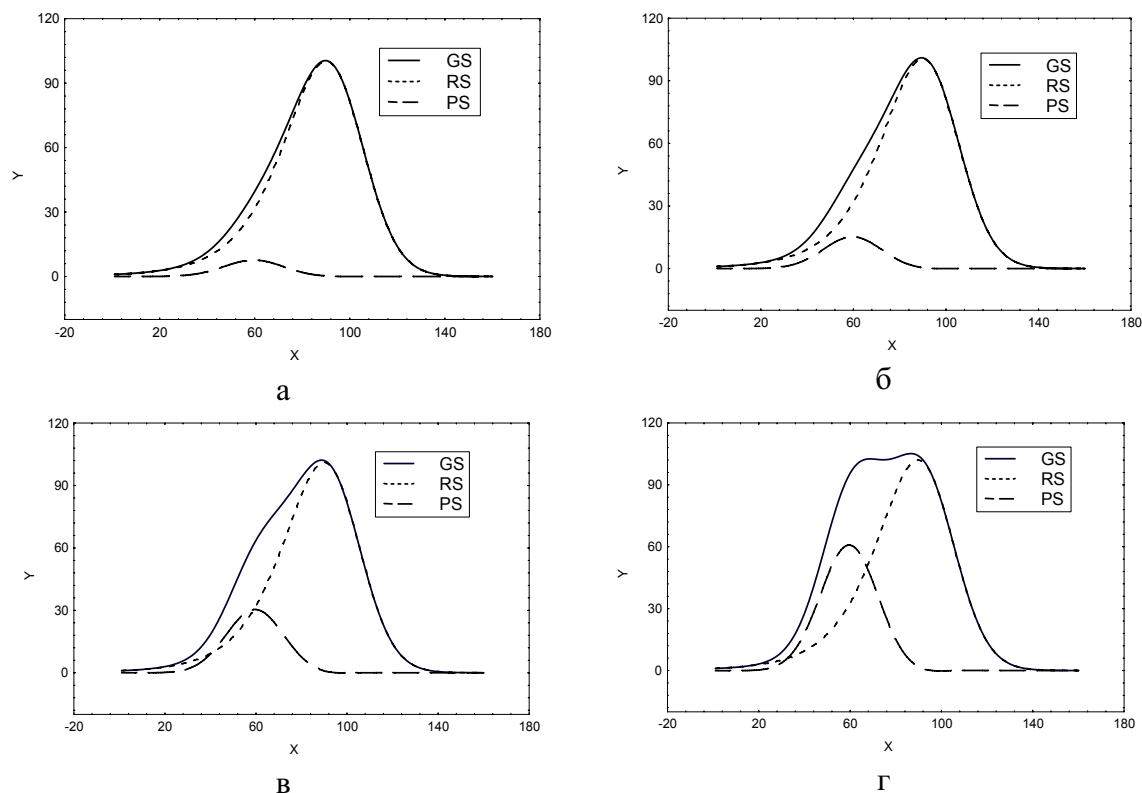


Рис. 4. Разрешение модельных сигналов с различным соотношением высот h_1/h_2 : а) 0,08, б) 0,16, в) 0,32, г) 0,64

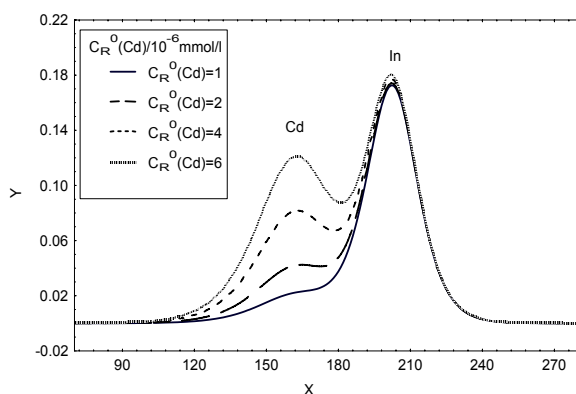


Рис. 5. Модельная серия пиков Cd и In при различной концентрации Cd (физико-химическое моделирование)

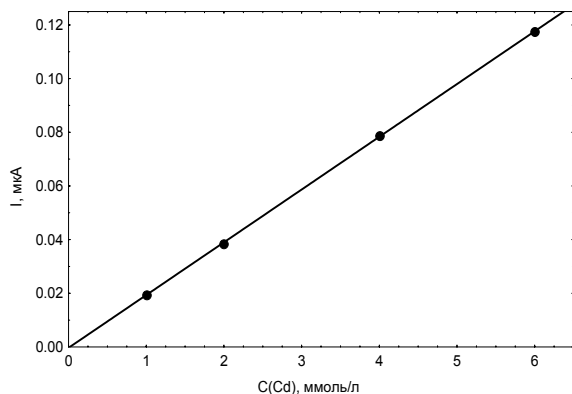


Рис. 6. Зависимость высоты пика Cd от концентрации в модельных сериях (физико-химическое моделирование)

Инверсионно-вольтамперометрические (ИВ) пики Tl (I) и Pb (II) были получены на ТА-2 анализаторе («Техноаналит», г. Томск), оснащенный трехэлектродной ячейкой и персональным компьютером. В качестве вспомогательного и электрода сравнения использовался насыщенный хлорид-серебряный электрод, в качестве индикаторного электрода – ртутно-пленочный электрод на серебряной подложке (длина – 8 мм, диаметр – 1 мм). Удаление кислорода из ячейки осуществлялось с помощью УФ-облучения (ртутно-кварцевая лампа, $\lambda=200...1100$ нм, мощность – 25 Вт, время облучения не менее 5 мин) с добавлением 0,1 М НСООН. Все растворы готовились на тридистиллированной воде. Рабочий раствор Tl(I) (10 мг/л) был приготовлен из сухой соли $TlNO_3$ марки «ч.д.а.», раствор Pb(II) (1 мг/л) – из стандартного гостированного раствора путем разбавления. Вольтамперограммы были получены при времени электролиза 30 с (потенциал электролиза –1,0 В) и скорости развертки потенциала 50 мВ/с. Фоновый электролит – 0,1 М KCl.

Таблица 2. Состав экспериментальных ИВ смесей Tl (I) и Pb (II), проверка правильности разрешения перекрывающихся пиков методом «введено-найдено» $C(Pb)=0,24 \cdot 10^{-7}$ моль/л, R – ошибка определения Tl (I)

$C(Tl)/10^{-7}$ моль/л		R, %
Введено	Найдено	
0,49	0,427	13
0,98	0,93	5
1,47	1,47	0
1,96	1,96	0
2,45	2,44	0,4

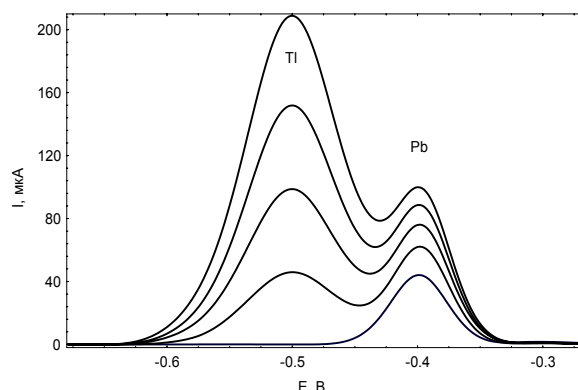


Рис. 7. Экспериментальная серия перекрывающихся ИВ-пигов Тl (I) и Pb (II)

Как видно из вышеприведенных таблиц и рисунков, при сравнении результатов разрешения модельных, физико-химических модельных и экспериментальных данных в первых двух случаях наблюдается очень хорошее разрешение, ошибка не превышает 5 %. В случае экспериментальных данных имеет место систематическая погрешность, которая может быть объяснена загрязненностью растворов при проведении эксперимента, а также неточной априорной оценкой параметров c и s разностным методом в результате небольшого дрейфа параметров пиков (положение, ширина, несимметричность) при росте их высоты.

Таким образом, показано, что предложенный вариант метода SRRM позволяет оптимизировать

такие параметры разделяющего сигнала как высота h , положение по оси абсцисс x_m и ширина полупика W . Это достигается с помощью применения специальной феноменологической модели, которая позволяет независимо варьировать различные морфологические свойства сигнала.

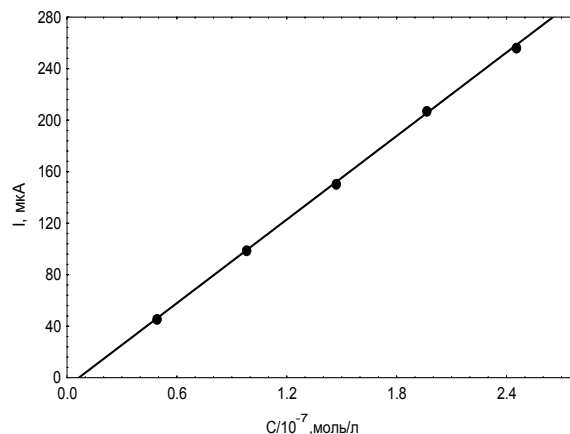


Рис. 8. Зависимость высоты пика Тl от концентрации в экспериментальной серии перекрывающихся ИВ-пигов Тl (I) и Pb (II)

Продемонстрирована применимость предложенного алгоритма при разрешении модельных и экспериментальных перекрывающихся ИВ-пигов Cd (I) и In (III), а также Тl (I) и Pb (II). Показано, что погрешность определения концентрации Тl (I) и Cd (I) в большинстве случаев не превышает 5 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Liang Y., Kvalheim O.M. Resolution of two-way data: theoretical background and practical problem-solving. P. 1: Theoretical background and methodology // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 2001. – V. 370. – P. 694–704.
- Roberts S.M., Wilkinson D.H., Walker L.R. Practical least squares approximation of chromatograms // *Anal. Chem.* – 1970. – V. 42. – P. 886–893.
- Anderson A.H., Gibb T.C., Littlewood A.B. Quantitative analysis of non-gaussian peaks by computer curve-fitting // *Chromatographia.* – 1969. – V. 10. – P. 466–467.
- Anderson A.H., Gibb T.C., Littlewood A.B. Computer resolution of unresolved convoluted gas-chromatography peaks // *J. Chromatogr. Sci.* – 1970. – V. 8. – P. 640–646.
- Fraser R.O., Suzuki E.B. Resolution of overlapping absorption bands by least square procedure // *Anal. Chem.* – 1966. – V. 38. – P. 1770–1773.
- Toman J.J., Brown S.D. Peak resolution by semiderivative voltammetry // *Anal. Chem.* – 1981. – V. 53. – P. 1497–1504.
- Grabaric Z., Grabaric B.S., Esteban M., Casasas E. Signals ratio method for resolution enhancement in differential pulse polarography and related techniques // *Anal. Chim. Acta.* – 1995. – V. 312. – P. 27–34.
- Grabaric Z., Grabaric B.S., Esteban M., Casasas E. Resolution of global signals using ratio differential pulse polarograms: determination of p-nitroaniline and p-nitrotoluene in their mixture // *Electroanal. Chem.* – 1997. – V. 420. – P. 227–234.
- Diaz-Cruz M.S., Grabaric Z., Grabaric B.S., Esteban M., Casasas E. Optimization of resolution function in signals ratio resolution method and deconvolution by polynomial division-quantitation of Cd(II) and In(II) from their global signals obtained at carbon fibre disk ultramicroelectrode // *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – V. 382. – P. 105–115.
- Romanenko S.V., Stromberg A.G. Modelling of analytical peaks. Peaks modifications // *Analytica Chimica Acta.* – 2007. – V. 581. – P. 343–354.
- Stromberg A.G., Romanenko S.V. Determination of the true form of overlapping peaks, deformed by the base line in the case of stripping voltammetry // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1998. – V. 361. – № 3. – P. 276–279.
- Романенко С.В., Стромберг А.Г., Ларионова Е.В., Карачаков Д.М. Связь феноменологических и физико-химических моделей аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии // *Известия Томского политехнического университета.* – 2005. – Т. 308. – № 6. – С. 113–118.

Поступила 03.03.2008 г.