

*На правах рукописи*



***Шеховцова Наталья Сергеевна***

**Развитие метода пошагового математического разрешения  
перекрывающихся аналитических сигналов на примере  
инверсионно-вольтамперометрического и  
рентгенодифракционного методов анализа**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат диссертации на  
соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Томск – 2010

Работа выполнена на кафедре экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля «Национального исследовательского Томского политехнического университета»

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

доктор химических наук,  
Романенко Сергей Владимирович

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор химических наук,  
профессор Мокроусов Геннадий  
Михайлович

кандидат химических наук, доцент  
Каменев Анатолий Иванович

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Кемеровский государственный  
университет

Защита диссертации состоится 22 декабря 2010 г. в 14.30 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.04 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53

Автореферат разослан: «19» ноября 2010 г.

Ученый секретарь  
совета, канд. хим. наук, доцент



Гиндуллина Т.М.

**Актуальность темы.** Точное измерение параметров аналитических сигналов (АС) является одним из важнейших условий успешного применения различных методов аналитической химии (АХ). При перекрывании АС зачастую невозможно точное прямое определение параметров, несущих качественную и количественную информацию об анализируемом объекте, что влияет на точность анализа в целом. Поэтому проблема повышения разрешающей способности актуальна для многих методов аналитической химии.

Прежде всего, проблема разрешения перекрывающихся АС остро стоит в инверсионной вольтамперометрии (ИВ), поскольку этот метод характеризуется низкой разрешающей способностью, сложностью и невоспроизводимостью формы АС, особенно при работе с твердыми электродами. При формировании нескольких фаз на поверхности электрода зачастую аналитический отклик представляет собой сложный профиль, состоящий из перекрывающихся пиков, соответствующих различным фазам. Такие сложные многокомпонентные профили далеко не всегда удается разделить с помощью физического или химического воздействия на систему, например, при изменении типа и скорости развертки, фонового электролита, при введении маскирующих агентов и т.п. В то же время, при разработке различных аналитических методик необходимо определять параметры отдельных парциальных сигналов, чтобы сделать выводы о механизме процесса и составе фаз.

В рентгенодифракционных методах на дифрактограммах зачастую присутствует сильный шум, большое количество маловыраженных перекрывающихся рефлексов, а также сложный нелинейный вид фоновой линии, что затрудняет выделение АС. С помощью метода Ритфелда, широко используемого для обработки дифрактограмм, не всегда удается оценить параметры маловыраженных перекрывающихся рефлексов и, таким образом, более точно определить фазовый состав анализируемого объекта и параметры кристаллической структуры фаз.

Если сложный контур состоит из двух-трех парциальных сигналов и известна их форма, можно воспользоваться разработанными ранее методиками математического разделения сложных контуров, например, широко используемым в аналитической химии методом подгонки кривых. Однако он имеет существенное ограничение, заключающееся в том, что с увеличением количества простых пиков в сложном сигнале, увеличивается число оптимизируемых параметров, что значительно увеличивает объем вычислений и неопределенность полученных результатов. Поэтому, целесообразным является разработка подходов к выделению парциальных сигналов из сложных многокомпонентных профилей, лишенных этого недостатка.

**Целью** данной работы является разработка нового алгоритма математического разрешения сложных перекрывающихся сигналов, позволяющего разделять сигналы, состоящие из двух и более парциальных пиков и его применение при разрешении многокомпонентных сигналов, полученных в рентгенодифракционных и ИВ методах.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Найти выражение, описывающее изменение ширины модельного пика Гаусса в зависимости от параметров сглаживания и разработать на его основе методику корректировки высоты и ширины пика, искаженных в результате сглаживания методом взвешенного среднего.
2. Разработать новые критерии, описывающие степень перекрывания пиков и сравнить их с критериями, наиболее известными из литературных данных, выявить их достоинства и недостатки.
3. Разработать метод пошагового математического разделения (МПР) перекрывающихся сигналов с учетом дрейфа параметров парциальных пиков и

оценить его эффективности с помощью предложенных критериев перекрывания.

4. Применить МПР при разделении многокомпонентных сигналов, полученных при электроокислении бинарных осадков Pt–Bi с поверхности углеродного электрода, а также при разделении многокомпонентных сигналов, полученных в рентгеноструктурном методе.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Методика корректировки высоты и ширины пика, искаженных в результате сглаживания методом взвешенного среднего, позволяет снизить на этапе предварительной обработки погрешность оценки параметров аналитических сигналов.
2. Предложенный апостериорный критерий ( $R_p$ ) перекрывания аналитических сигналов в виде пика, по сравнению с известными апостериорными критериями учитывает основные факторы, влияющие на степень перекрывания сигналов, а именно: соотношение высот, разность положений, ширину и форму перекрывающихся пиков.
3. Предложенный априорный критерий ( $v_p$ ) перекрывания двух сигналов в виде пика, по сравнению с известными априорными критериями позволяет оценить степень перекрывания сигналов в случае существования четырех точек перегиба на общем контуре даже в случае отсутствия точки минимума (долины).
4. Методика разделения перекрывающихся пиков с помощью пошагового математического метода, разработанного с учетом возможности дрейфа параметров парциальных сигналов, позволяет провести разрешение перекрывающихся пиков в широком интервале их перекрывания ( $0 < R_p < 1,5$ ) и оценить концентрации компонентов в смеси.

**Научная новизна** заключается в том, что в работе:

1. Найдено выражение, связывающее число проходов и ширину окна фильтра с изменением ширины пика в результате сглаживания, на основании которого разработан алгоритм корректировки параметров аналитических сигналов после сглаживания;
2. Разработаны новые критерии, характеризующие степень перекрывания АС. Проведен сравнительный анализ предложенных критериев и наиболее известных из литературы, показаны их достоинства и недостатки.
3. Предложено в качестве функции оптимизации параметров разделяющего сигнала использовать сумму точек первых производных ветви сигнала-остатка, нормированных по высоте, в степени 0,5. На основе предложенной функции был разработан метод пошагового математического разделения перекрывающихся АС.
4. Проведено математическое разделение многокомпонентных профилей, полученных при электроокислении бинарных осадков Pt–Bi с поверхности графитового электрода, что позволило получить количественную информацию о соотношении фаз на электроде.

**Научная ценность** работы заключается в том, что разработанные критерии, характеризующие степень перекрывания пиков, могут использоваться при оценке эффективности работы алгоритмов математического разрешения, а также при оптимизации условий хроматографического разделения многокомпонентных смесей.

Предложенный алгоритм пошагового математического разделения перекрывающихся аналитических сигналов может применяться в тех методах аналитической химии, где необходимо выделение отдельных АС, имеющих

форму пика, например, хроматографические методы, инверсионная вольтамперометрия, некоторые спектральные методы (РФА, рентгенодифракционные методы).

**Практическая значимость** состоит в том, что разработанный алгоритм корректировки параметров АС применен для корректировки высоты и ширины рефлексов, искаженных в результате сглаживания, что позволило снизить систематическую составляющую погрешности измерения этих параметров при последующей стадии математической обработки – разделении налагающихся сигналов.

Метод пошагового математического разрешения перекрывающихся пиков применен при разделении кривых электроокисления бинарных осадков Pt–Bi и может применяться при решении подобных задач в других методах аналитической химии.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на Всероссийской научной конференции с международным участием «Электроаналитика 2005» (Екатеринбург, 2005 г.), V Международном симпозиуме по хемометрике «Современные методы анализа многомерных данных» (Самара, 2006 г.), International Congress on Analytical Sciences. ICAS-2006. (Moscow, Russia, 2006.), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, (Москва, 2007 г.), VIII Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», (Томск, 2008 г.), Симпозиуме с международным участием «Теория и практика электроаналитической химии» (Томск, 2010 г.), XII «Chemometrics in Analytical Chemistry» (Antwerp, Belgium, 2010.).

Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 12 научных работах, из них: три статьи — в центральных рецензируемых российских журналах и 9 тезисов докладов на конференциях.

#### **Объем и структура работы.**

Результаты, полученные в диссертационной работе, изложены во введении, четырех главах, заключении и выводах по итогам работы. Объем диссертации 123 страницы, включая 38 рисунков и 11 таблиц. В списке литературы 147 названий.

#### **Основное содержание работы**

В первой главе приводится литературный обзор, посвященный различным математическим методам разрешения перекрывающихся АС в форме пика. Рассмотрено применение в АХ наиболее широко используемых методов математического разрешения, основанных как на феноменологическом моделировании аналитических сигналов, так и на принципах факторного анализа. Обсуждается применение общих и элементарных критериев, характеризующих степень разделения и перекрывания АС в форме пика, а также их достоинства и недостатки. Показано, что внимание исследователей привлекает использование критериев не только в процессе хроматографической оптимизации, но и при оценке эффективности различных методов математического разрешения.

Во второй главе предложены новые элементарные критерии оценки степени разделения или перекрывания налагающихся АС. Проведено сравнение эффективности предложенных критериев и критериев, наиболее широко известных из литературы. Критерии, при расчете которых необходимо определять параметры индивидуальных пиков (проводить их разрешение) предложено называть апостериорными, критерии, при использовании которых не требуется определять параметры парциальных сигналов (без разрешения), предложено называть априорными.

В данной работе предложено точки, суммарного контура, через которые проводится прямая, выбирать между 1 и 2 и между 3 и 4 точками перегиба таким

образом, чтобы все остальные точки, находящиеся между 1 и 4 точками перегиба лежали ниже данной прямой. Далее, области между двумя точками, через которые проходит прямая линия, находится точка, из которой прямая, опущенная на линию будет иметь максимальную длину. Фактически, эта точка соответствует положению точки максимума пика, полученного при вычитании контура, описывающего перекрывающиеся сигналы, из данной прямой (см. рис. 2).

В качестве априорного критерия перекрывания использовалось следующее выражение:

$$v_p = \frac{h''_v}{g''} \left( 1 - \frac{y_o - y_m}{y_o + y_m} \right). \quad (1)$$

При использовании предложенного критерия измеряется степень влияния одного пика на другой. Таким образом, перекрывающиеся пики различаются. Тот пик, степень искажения которого оценивается, называется «оцениваемым», а тот, который его искажает — «мешающим». На рис. 1 проиллюстрированы параметры, входящие в выражение (1).

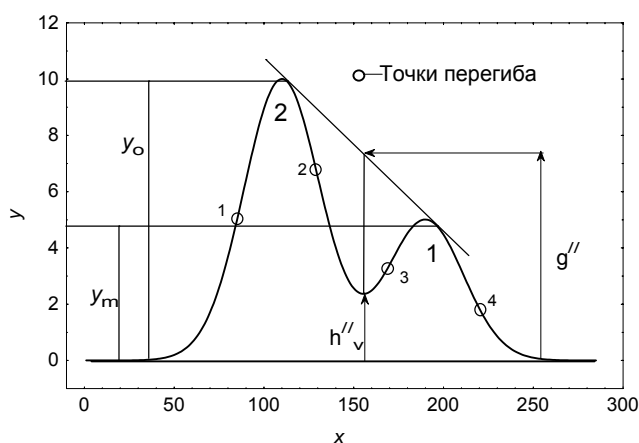


Рис. 1. Геометрический смысл величин  $h''_v$ ,  $g''$ ,  $y_o$ ,  $y_m$ , индекс 1 соответствует «оцениваемому» сигналу, 2 – «мешающему».

При проведении прямой нет необходимости определять максимумы парциальных пиков. Это значительно увеличивает область использования критерия (1), так как становится возможным определение величин  $h''_v$  и  $g''$  независимо от наличия «долины» (точки минимума) или выраженных максимумов, соответствующих перекрывающимся пикам. Основной недостаток априорных критериев, известных из литературы, заключается в том,

что применять их можно только при наличии «долины» между максимумами перекрывающихся пиков.

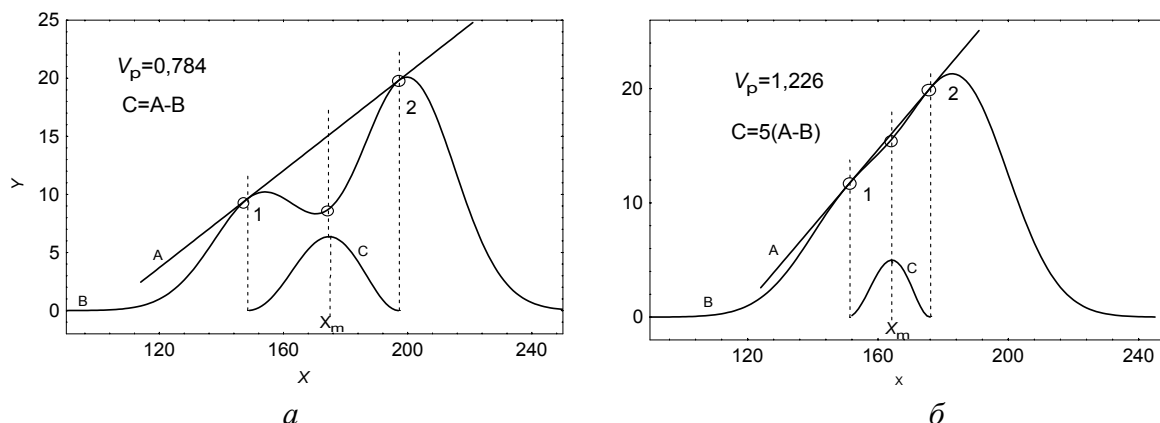


Рис. 2. Перекрывание при наличии «долины» на контуре (а), перекрывание при наличии только дополнительных точек перегиба на контуре (б), индекс 1 соответствует «оцениваемому» сигналу, 2 – «мешающему»

Проведение прямой линии предложенным способом ограничивается наличием на контуре перекрывающихся пиков дополнительных точек перегиба. В случае

значительного перекрытия дополнительные точки перегиба на контуре исчезают, поэтому невозможно провести прямую линию и рассчитать значение критерия  $v_p$ . На рисунке 2 проиллюстрировано построение прямой линии для двух случаев перекрывающихся пиков, когда на контуре имеется «долина» и только дополнительные точки перегиба.

Наиболее распространенные апостериорные критерии перекрытия и разделения:

$$R_s = \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{(W_1 + W_2) / 2}, \quad (2)$$

$$R_{s2} = \frac{(W_i / 2) + (W_j / 2)}{t_j - t_i}, \quad (3)$$

где  $t_{R,2}$  и  $t_{R,1}$  – соответствующие времена удерживания двух компонентов,  $W_1$  и  $W_2$  – ширины пиков на уровне основания (на уровне 0,1 от максимальной высоты). Чем лучше разделены пики, тем больше значение  $R_s$  и  $R_{s2}$  и наоборот.

$$R_{ss} = 1 - \text{por}_{2.5} \left( \frac{b_{i-1} + a_i}{k_i - k_{i-1}} \right), \quad (4)$$

$$R_{ss} = 1 - \text{por}_{2.5} \left( \frac{b_i + a_{i+1}}{k_{i+1} - k_i} \right),$$

где  $a_i$  и  $b_i$  – полуширины под одной из ветвей пика на высоте 0,1 от максимальной,  $k_i$  – времена удерживания. При полном разделении  $R_s \rightarrow 1$ , при полном перекрытии  $R_s \rightarrow 0$ . Оператор  $\text{por}_{2.5}$  делит отношение в скобках на 2,5, если оно меньше этого значения, и приравнивает к 1, если превышает его.

$$P = 1 - \frac{o'}{o}, \quad (5)$$

где  $o'$  – площадь, занимаемая соседним пиком от рассматриваемого (площадь, которую «съедает» соседний пик от рассматриваемого),  $o$  – площадь рассматриваемого пика. При полном разделении, когда соседний пик не заходит на рассматриваемый пик  $P = 1$ , при полном перекрытии  $P = 0$ .

$$R_{\text{mod}} = 2 \left( \frac{tr_2 + W_2 \left( 1 - \frac{1}{TF_2} \right) - tr_1 - W_1 \left( 1 - \frac{1}{TF_1} \right)}{W_1 + W_2} \right), \quad (6)$$

где  $TF = W/(2A')$  – коэффициент, учитывающий несимметричность парциальных пиков,  $A'$  – ширина пика на уровне 0,1 под одной из ветвей.

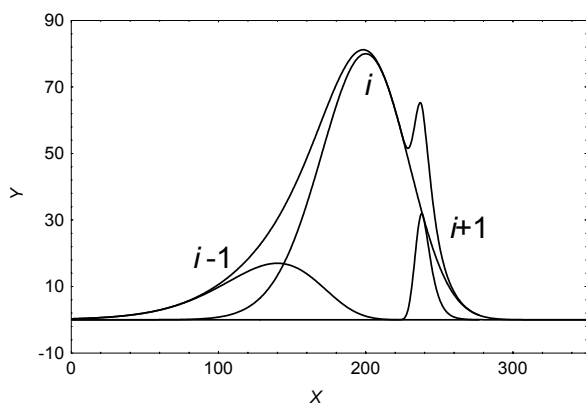


Рис. 3. Иллюстрация случая перекрытия трех модельных пиков,  $i$ ,  $i+1$  и  $i-1$

Общим недостатком критериев (2) и (3), является то, что в них учитываются только два фактора, влияющие на степень разделения пиков – ширина сигнала на уровне основания и положение точки максимума (в хроматографии – время удержания). Однако, на степень разделения пиков (в простейшем случае – двух) влияет отношение высот парциальных сигналов в сложном сигнале, несимметричность и форма ветвей парциальных перекрывающихся сигналов. К достоинствам критериев (4) и (6) можно

отнести тот факт, в них учитывается несимметричность парциальных сигналов, однако соотношение высот не учтено.

Критерий (5) позволяет учитывать форму пика (несимметричность, форму хвостов), ширину, высоты парциальных сигналов и характеризует влияние соседних пиков на рассматриваемый. Можно выделить некоторые случаи, когда применение критерия  $P$  дает некорректные результаты (рис. 3). Для случая, когда на  $i+1$  пик влияет  $i$ -й пик, значение критерий  $P_{i+1} = 0$ , но на общем контуре перекрывания  $i$  и  $i+1$  пиков явно наблюдается «долина». Наличие «долины» характеризует этот случай, как случай с достаточно «слабым» перекрыванием, что значительно облегчает разрешение пиков, хотя согласно значению  $P_i$  этот пример является наиболее сложным для разрешения. Для случая, когда на  $i-1$  пик влияет  $i$ -й пик, значение  $P_{i-1} = 0,46$  говорит о том, что перекрывание пиков не полное. Однако, на общем контуре перекрывания двух пиков ( $i-1$  и  $i$ ) не наблюдается ни «долины», ни «плеча», ни точки перегиба, что в значительной степени усложняет разрешение пиков и характеризует этот случай, как случай с очень «сильным» перекрыванием.

В данной работе предложен альтернативный критерий перекрывания сигналов в форме пика, учитывающий все вышеперечисленные факторы, влияющие на степень перекрывания сигналов, а также дающий корректные результаты в сложных случаях, в том числе приведенных на рис. 3. При использовании предложенного критерия измеряется степень влияния одного пика на другой. Выражения для вычисления критерия будут следующими:

если  $x_{m2} > x_{m1}$  («мешающий» пик справа от «оцениваемого»), то

$$R_p = \frac{(W_2^2 + W_1^2)t_2(1 + s_2s_{t2} - s_2 - s_{t2})}{2(x_{m2} - x_{m1})^2} \frac{h_2}{h_1}, \quad (7)$$

если  $x_{m2} < x_{m1}$  («мешающий» пик слева от «оцениваемого»), то

$$R_p = \frac{(W_2^2 + W_1^2)t_2(1 + s_2s_{t2} + s_2 + s_{t2})}{2(x_{m2} - x_{m1})^2} \frac{h_2}{h_1}, \quad (8)$$

если  $s_2 = 0$  («мешающий» пик симметричный), то

$$R_p = \frac{(W_2^2 + W_1^2)t_2}{2(x_{m2} - x_{m1})^2} \frac{h_2}{h_1}, \quad (9)$$

где индекс 1 соответствует оцениваемому пику, индекс 2 – мешающему пику,  $W$  – значение ширины пика на высоте равной половине от максимальной (далее сокращенно – ширина пика),  $x_m$  – положение пика по оси абсцисс,  $h$  – высота. Переменные  $t$  («хвостатость»),  $s$  (несимметричность) и  $s_{t2}$  (несимметричность формы основания пика), входящие в выражения (7)–(9) характеризуют форму пика в соответствии с контурным способом характеристики свойств аналитического сигнала в виде пика [1].

Чем больше «мешающий» пик влияет на «оцениваемый», т.е. чем больше перекрывание пиков, тем больше значение критерия и наоборот. При полном разделении, когда «мешающий» пик не влияет на «оцениваемый», значение критерия  $R_p \rightarrow 0$ , при полном перекрывании  $R_p \rightarrow \infty$ .

Подробно рассмотрен характер поведения описанных выше критериев, а также предложенного критерия в зависимости от основных факторов, влияющих на степень разделения сигналов (соотношения высот парциальных пиков, разность их положений, а также несимметричности, ширина и форма «мешающего» пика). Для этого были построены модельные серии с вариацией одного из параметров



«мешающего» пика и построены зависимости значений критериев от относительной систематической погрешности ( $e_r$ ) измерения высоты «оцениваемого» пика, выражающейся в относительном превышении общего контура над точкой максимума «оцениваемого» пика (рис. 4, 5). При моделировании серий перекрывающихся пиков с вариацией одного из параметров «мешающего» пика в качестве модельных функций использовались пик Гаусса (ПГ), логарифмическая модификация функции Гаусса (МП<sub>лГ</sub>), степенная модификация функции Коши (МП<sub>лК</sub>) [2].

Как видно из рис. 4б только два критерия разделения, а именно  $P$  и  $R_p$  изменяют свое значение при изменении отношения высот парциальных пиков. Диапазон изменения критерия  $R_p$  шире, чем для  $P$ , следовательно, первый критерий более чувствителен к изменению соотношения высот. Значения остальных рассмотренных критериев постоянны при увеличении значения  $h_2/h_1$ , что говорит о том, что эти критерии не учитывают изменение соотношения высот перекрывающихся сигналов, хотя степень влияния «мешающего» пика на «оцениваемый» увеличивается (увеличение  $e_r$ ). Нетрудно увидеть, что при  $TF=1$ , т.е. пик – симметричный, выражение (6) преобразуется к виду выражения (2), поэтому значения критериев  $R_{mod}$  и  $R_s$  совпадают.

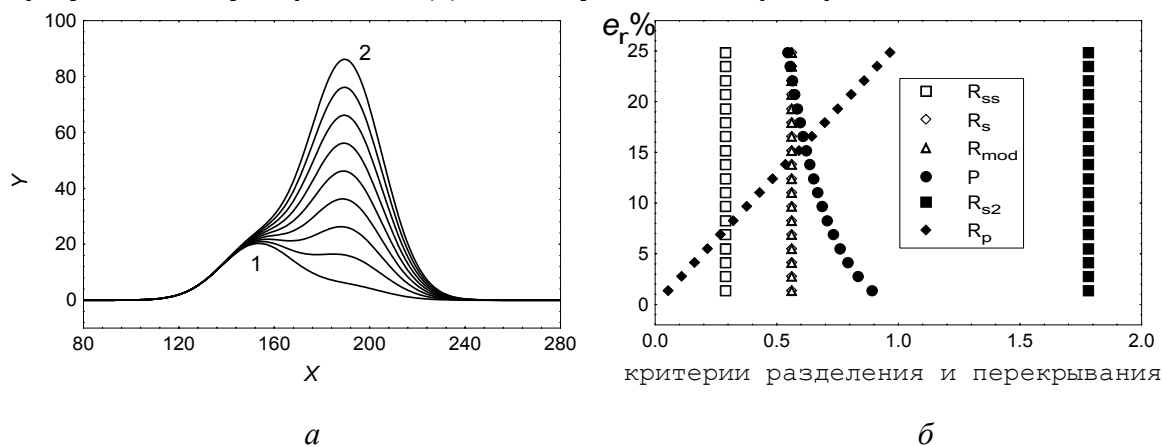


Рис. 4. Серия перекрывающихся модельных пиков с вариацией отношения высот ( $h_2/h_1$ ) (а), изменение критериев разделения и перекрытия при изменении отношения высот перекрывающихся пиков ( $h_2/h_1$ ) (б)

Как видно из рис. 5б при изменении  $s_2$  и, таким образом, увеличении значения  $e_r$ , критерии  $R_p$ ,  $P$ ,  $R_{mod}$ ,  $R_{s2}$  изменяют свое значение. Критерий  $R_{ss}$  изменяет свое значение в более узком диапазоне, начиная со значения  $s_2 = -0,3$  он равен нулю (область высоких значений  $e_r$ ). Критерий  $R_s$  почти не изменяет своего значения при изменении параметра  $s_2$  (кроме области высоких значений  $e_r$ ).

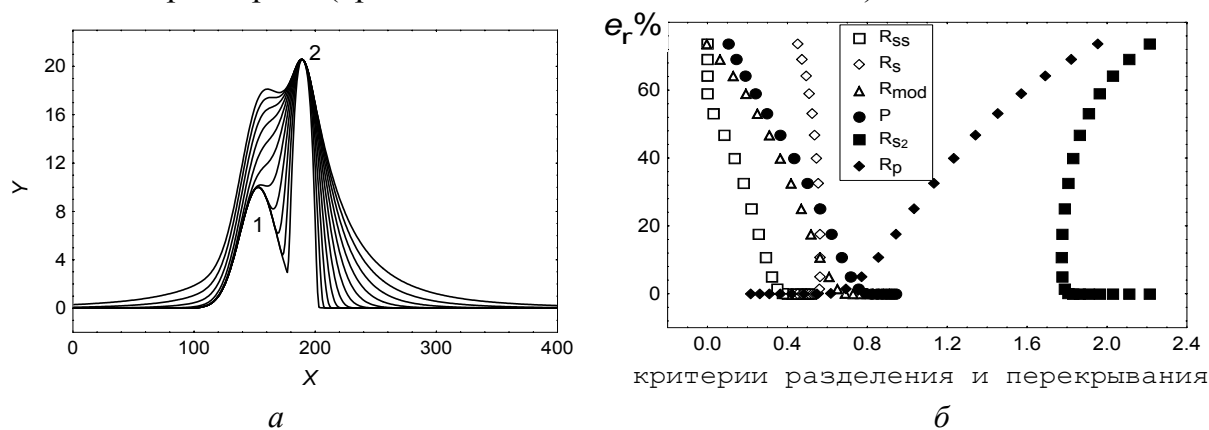


Рис. 5. Серия перекрывающихся модельных пиков с вариацией несимметричности «мешающего» пика ( $s_2$ ) (а), изменение критериев разделения и перекрытия при изменении несимметричности «мешающего» пика ( $s_2$ ) (б)

Рассмотрено значения критерия  $R_p$  для случаев, описанных на рис 3. В отличие от критерия  $P$ , для пары пиков  $i$  и  $i+1$ , где  $i$  – «мешающий» пик,  $R_p=1,8$ , для пары пиков  $i$  и  $i-1$ ,  $i$  – «мешающий»,  $R_p = 3,6$ . Согласно значениям  $R_p$ ,  $i$  пик сильнее влияет на  $i-1$  пик, что подтверждается отсутствием «долины», «плеча» и точки перегиба на контуре перекрывания  $i$  и  $i-1$  пиков, и в меньшей степени влияет на  $i+1$  пик, что подтверждается наличием «долины» и точки минимума на ней на контуре перекрывания для  $i$  и  $i+1$  пиков.

Третья глава посвящена разработке метода пошагового математического разделения (МПР) перекрывающихся АС в форме пика, его проверке с помощью модельных и модельных химических систем. С помощью предложенного в предыдущей главе критерия  $R_p$  оценена эффективность алгоритма МПР. Также, в главе предлагается методика корректировки ширины и высоты пика, искаженных в результате сглаживания, которая позволяет снизить систематическую составляющую погрешности при последующей стадии математической обработки – разделении налагающихся сигналов.

Известно, что практически все алгоритмы сглаживания приводят к изменению высоты и ширины сигнала, не влияя при этом на его площадь. В качестве алгоритма сглаживания использовался метод взвешенного среднего, который можно представить следующим выражением:

$$f^*(x) = \frac{1}{(k+1)^2} \left( \sum_{i=1}^k (k+1-i)(f(x+i) + f(x-i)) + (k+1)f(x) \right), \quad (10)$$

где  $f^*(x)$  — сглаженное значение функции в точке  $x$ ;  $k = \frac{n-1}{2}$ ,  $n$  — ширина окна фильтра,  $f(x+i)$  – несглаженное значение функции в точке  $x+i$ .

Метод взвешенного среднего относится к группе методов бегущего среднего, которые являются наиболее распространенными алгоритмами сглаживания. Несмотря на их простоту, они эффективно уменьшают случайный шум, сохраняя при этом форму сигнала.

Для исследования влияния ширины окна фильтра ( $n$ ) и количества проходов ( $p$ ) на ширину пика  $W$  были получены зависимости изменения ширины модельного пика Гаусса в процентах для выбранного диапазона ширин окна фильтра от количества проходов. Изменение ширины пика после сглаживания рассчитывалось по формуле  $R = \frac{W_{cгл} - W_0}{W_0} \cdot 100\%$ , где  $W_{cгл}$  – ширина сглаженного пика,  $W_0$  – ширина несглаженного пика.

При анализе полученных зависимостей, было выяснено, что изменение ширины пика для каждого  $n$  с увеличением  $p$  имеет линейный характер. Исходя из этого, была получена общая аппроксимационная формула для удовлетворительного описания полученных зависимостей в интересующем нас диапазоне параметров сглаживания.

$$R = 0,00195n^{1,72} p, \quad (11)$$

где  $R$  – изменение ширины пика в %,  $n$  – ширина фильтра в % относительно ширины несглаженного пика,  $p$  – число проходов. Выражение (11) выражает изменение ширины сигнала после сглаживания.

Поскольку ширина фильтра  $n$  в выражении (11) рассчитана относительно ширины несглаженного модельного пика, то использовать эту зависимость при оценке ширины реальных сигналов некорректно. Для снятия этого ограничения был предложен итерационный алгоритм, основанный на методе последовательного приближения. Он заключается в расчете ширины фильтра относительно ширины

сглаженного реального пика по формуле  $n' = \frac{n}{W_{cгл}} \cdot 100\%$ . После этого, с учетом выражения (11) ширина пика корректируется по формуле  $W_0 = \frac{W_{cгл} \cdot 100}{R + 100}$ , затем полученное значение  $W_0$  принимается за  $W_{cгл}$  и рассчитывается  $n'$ . Итерации осуществляются до тех пор, пока рассчитанные значения  $W_0$  не будут отличаться менее чем на 0,01%. Используя модельный пик Гаусса, были рассчитаны погрешности корректировки ширины пика (таблица 1).

Таблица. 1. Величины погрешностей корректировки ширины модельного пика Гаусса в %.

$\frac{p}{n}$	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
3	0,012	0,022	0,032	0,041	0,050	0,059	0,067	0,072	0,079	0,085
5	0,06	0,12	0,17	0,22	0,27	0,32	0,36	0,4	0,44	0,47
7	0,14	0,27	0,29	0,50	0,60	0,69	0,77	0,84	0,90	0,93
9	0,26	0,48	0,69	0,88	1,03	1,15	1,25	1,33	1,37	1,34
11	0,4	0,76	1,07	1,31	1,51	1,65	1,75	1,77	1,74	1,64
13	0,60	1,10	1,48	1,80	2,00	2,14	2,15	2,0	1,8	1,4
15	0,8	1,47	2,00	2,35	2,53	2,53	2,34	1,90	1,16	1,24
17	1,07	1,90	2,50	2,87	2,95	2,70	2,07	1,94	1,95	–
19	1,37	2,39	3,07	3,35	3,18	2,46	1,97	1,98	–	–
21	1,7	2,9	3,6	3,72	3,12	1,49	2,12	–	–	–
23	2,06	3,45	4,19	3,92	2,54	1,10	–	–	–	–
25	2,46	4,00	4,56	3,83	0,96	–	–	–	–	–
27	2,88	4,56	4,89	3,27	–	–	–	–	–	–

Из таблицы 1 видно, что погрешность практически во всем изученном диапазоне варьирования  $p$  и  $n$  не превышает 5 %, кроме некоторых случаев, когда погрешность больше 5 %, либо итерационный алгоритм не сходится.

В результате анализа матрицы погрешностей был получен общий критерий, ограничивающий область применения алгоритма корректировки ширины сигнала во всем изученном диапазоне  $p$  и  $n$ :

$$n - 32,09e^{-0,01078p} < 6,54, \quad (12)$$

где  $p$  – число проходов,  $n$  – ширина окна фильтра. Если это неравенство выполняется, то погрешность корректировки ширины сигнала будет меньше 5 %. В таблице 1, ячейки, которые не соответствуют критерию, обозначены прочерком.

На основании полученной формулы (11) и исходя из того, что площадь и форма сигнала после сглаживания не изменяются, был предложен алгоритм корректировки высоты и ширины сигналов после их сглаживания методом взвешенного среднего. Алгоритм состоит из следующих шагов:

1. Корректируется значение ширины пика после сглаживания в соответствии с описанным выше способом.
2. Высота пика после сглаживания корректируется в соответствии с формулой:

$$h_0 = \frac{h_{cгл} W_{cгл}}{W_0}. \quad (13)$$

Очевидно, что погрешности корректировки высоты сигнала пропорциональны, но противоположны по знаку погрешностям корректировки ширины, а также будут зависеть от адекватности описания экспериментального сигнала модельной функцией. Предложенная методика разработана для пиков, имеющих форму Гаусса или близкую к ней.

Основная идея МПР заключается в пошаговом математическом удалении

сигнала одного индивидуального анализируемого вещества из сложного сигнала (рис. 6). Математически метод МПР описывается следующим выражением:

$$A_i = C_i - R_i, \quad (14)$$

где  $A_i$  –  $i$ -я точка пика  $A$ ,  $C_i$  –  $i$ -я точка пика  $C$  (суммарный профиль),  $R_i$  –  $i$ -я точка пика  $R$ .

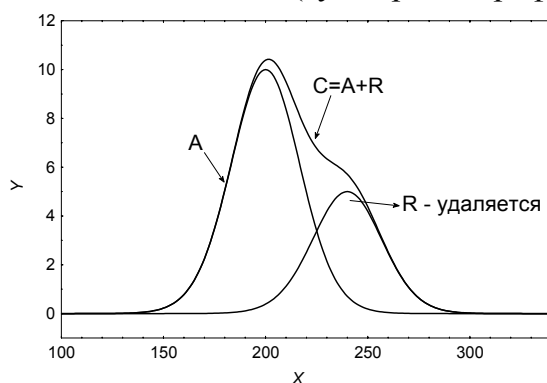


Рис. 6. Графическая иллюстрация метода МПР

Для получения корректных результатов при разделении перекрывающихся пиков методом МПР необходимо, чтобы сигнал  $R$  (будем его называть разделяющим сигналом) полностью совпадал по положению, высоте и форме с сигналом, удаляемым из общего сложного контура.

Для того чтобы исследовать влияние дрейфа параметров разделяющего сигнала на форму пика  $A$  (будем его называть сигналом-остатком), были построены модельные перекрывающиеся профили, а затем с помощью формулы (14) получены сигналы-остатки при вариации одного из параметров разделяющего сигнала (рис. 7.).

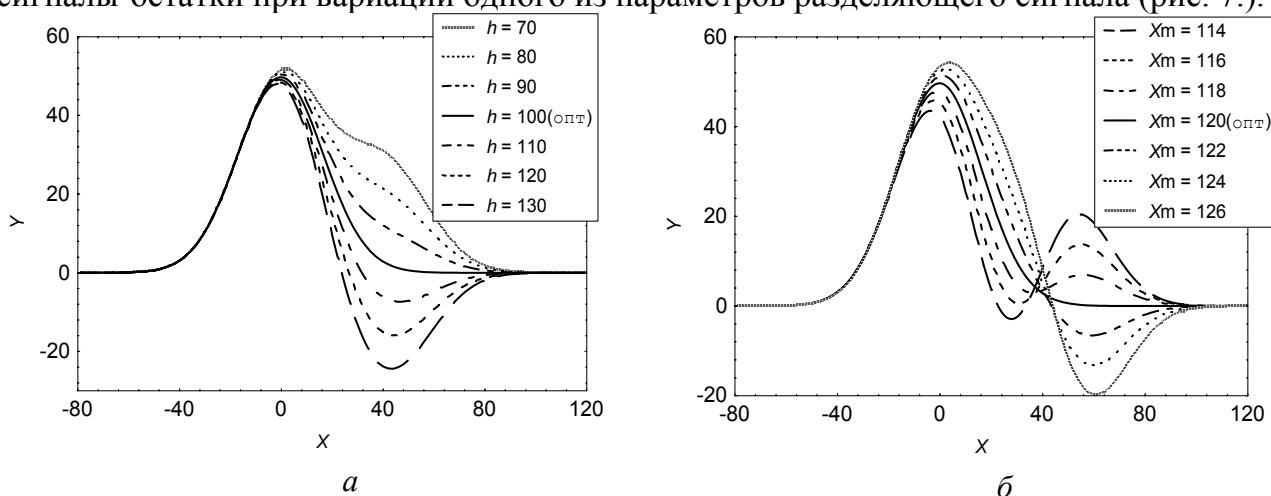


Рис. 7. Вид сигналов  $A$ , полученных при варьировании параметров разделяющего сигнала: а) высоты ( $h$ ); б) положения ( $X_m$ )

Как видно из рисунка 7, при совпадении варьируемых параметров разделяющего сигнала с заданными значениями (оптимальными), ветви сигналов  $A$  не имеют искажений или артефактов, при несовпадении параметров разделяющего сигнала с сигналом, удаляемым из сложного профиля, наблюдается значительное искажение формы ветви сигналов-остатков, находящейся в области перекрывания.

Для успешного осуществления разрешения методом МПР, необходимо определить критерий, позволяющий выделять один из сигналов. При этом необходимо использовать при выборе критерия оптимизации информацию об искажении ветви сигнала-остатка, находящейся в области перекрывания (рис. 7). При исследовании различных критериев оптимизации было установлено, что наиболее

выраженный минимум, отвечающий оптимальным параметрам разделяющего сигнала и отсутствие локальных минимумов, дает критерий, описываемый следующим выражением:

$$F = \sqrt{\sum_{i=2}^n \left| \frac{A_i - A_{i-1}}{n} \right|}, \quad (15)$$

где  $n$  – количество точек ветви сигнала-остатка, находящейся в области перекрывания,  $A_i$ ,  $A_{i-1}$ , – нормированные по высоте точки ветви сигнала-остатка, находящейся в области перекрывания.

При таком пошаговом разделении перекрывающихся пиков, оптимизируются параметры только одного сигнала, независимо от количества парциальных пиков, что является существенным преимуществом перед методом подгонки кривых. Для оптимизации параметров разделяющего сигнала использовался метод покоординатного спуска совместно с методом золотого сечения. Для реализации пошагового метода была написана программа на языке Statistica 5.5.

Поскольку эффективность алгоритмов математического разделения перекрывающихся сигналов во многом зависит от сложности перекрывания, необходимо учитывать этот факт при оценке устойчивости и эффективности методов математического разрешения. Для того, чтобы оценить устойчивость разработанного алгоритма в зависимости от сложности перекрывания было проведено разрешение модельных перекрывающихся пиков и сравнивалось значение высот отдельных парциальных пиков, полученных после разделения, с заранее известными их значениями. При разделении оптимизировались 5 параметров разделяющего сигнала: положение точки максимума –  $X_m$ , ширина пика –  $W$ , высота –  $h$ , параметр несимметричности –  $s$ , параметр  $c_2$ , позволяющий варьировать форму пика от Коши до Гаусса. В качестве «мешающего» сигнала выступал оптимальный разделяющий сигнал. Параметры «мешающего» пика варьировались в относительных единицах в следующих интервалах: соотношение высот ( $h_2/h_1$ ) от 0,05 до 3; разность положения ( $X_{m2}-X_{m1}$ ) от 80 до 20; ширина  $W_2$  от 5 до 95; несимметричность  $s_2$  от 0,5 до –0,5.

Показано, что погрешность оценки высоты «оцениваемого» пика для всех исследуемых серий не превышает 10% при  $R_p < 1,5$ . Для серий с варьированием параметров  $X_m$  и  $s$  «мешающего» сигнала наблюдается значительное увеличение погрешности при  $R_p > 1,5$ . Таким образом, в рамках исследуемых интервалов варьирования параметров «мешающего» сигнала разделение происходит с погрешностью, не превышающей 10% по высоте для случаев с  $R_p < 1,5$ .

В качестве модельных химических смесей для разрешения были выбраны двойные сигналы Pb(II) и Tl(I), а также тройные сигналы Cd(II), Tl(I) и Pb(II), полученные в методе ИВ при линейной развертке потенциала. Поскольку математическое разрешение относится к классу обратных задач, то для правильного проведения разрешения необходимо использование как дополнительной информации о параметрах индивидуальных профилей, позволяющей сократить «число степеней свободы» системы, так и подходящих моделирующих функций для разделяющего сигнала. Таким образом, для успешной реализации разрешения ИВ-пиков с помощью МПР предложен следующий алгоритм:

1. Учет остаточного тока проводится путем его аппроксимации сплайнами степени 2,5, все кривые сглаживаются методом взвешенного среднего. Процедура вычитания остаточного тока и сглаживания аналогична как для исследуемого сигнала, так и для сигнала с добавкой одного из компонентов.
2. Априорная оценка формы разделяющего сигнала осуществляется с помощью разностного метода, т.е. истинная форма обоих пиков определяется

вычитанием контура одной вольтамперограммы из другой (вольтамперограмма с добавкой). Разностный метод применим только в случае аддитивности АС, т.е. при сохранении формы, положения и ширины пика в результате роста концентрации.

- Полученная разностная кривая, имеющая форму пика аппроксимируется шестипараметрической модельной функцией, дающей адекватное описание ИВ-пиков металлов, и найденные значения оптимальных параметров присваиваются соответствующим параметрам разделяющего сигнала (этим задается форма, ширина и положение). Параметры данной модели отдельно влияют на различные геометрические свойства пика, что позволяет добиться наибольшей эффективности алгоритмов оптимизации.
- С помощью пошагового метода оптимизируются остальные параметры разделяющего сигнала, в соответствии с минимумом критерия  $F$ , затем разделяющий сигнал вычитается из общего контура, в соответствии с выражением (14).
- Если сложный сигнал состоит более чем из двух парциальных пиков, то повторяются пункты, начиная с п.2.
- После разделения производится корректировка параметров высоты и ширины полученных парциальных сигналов.
- Вычисляются высоты пика с добавкой и без нее. Таким образом, становится возможным рассчитать концентрацию элемента, соответствующего этому пику, и проверить правильность определения с помощью метода «введено-найдено».

В таблице 2 приведены составы модельных смесей Tl (I), Cd (II) и Pb (II), а также сравнение правильности разделения пиков методом «введено-найдено».

Таблица. 2. Состав модельных смесей Tl (I), Cd (II) и Pb (II) и проверка правильности разрешения перекрывающихся пиков методом «введено-найдено»,  $R\%$  – погрешность определения концентрации парциальных пиков

№ смеси	Введено, $c/10^{-7}$ , моль/л			Найдено, $c/10^{-7}$ , моль/л		$R\%$	
	Cd	Tl	Pb	Cd	Tl	Cd	Tl
1	0,18	0,98	0,048	0,18	0,969	1,12	1,09
2	0,36			0,33		8,43	
3	0,53			0,51		3,93	
4	0,71			0,68		3,79	
5	0,89			0,89		0,23	
6	1,07			1,07		0,19	
7	1,25			1,25		0,48	
8	1,42	1,82	1,45	2,018	1,68	10,88	
9		2,80		2,931		4,69	
10		3,78		3,956		4,65	
11		4,76		4,917		3,30	
12		5,74		5,674		1,15	
13		6,72		6,698		0,32	
14		7,70		7,492		2,70	

Из данных, приведенных в таблице, следует, что разрешение пиков с помощью приведенного алгоритма позволяет достаточно правильно интерпретировать их высоту. Как видно из таблицы 2 погрешность определения концентрации для Cd(II) не превышает 9%, для Tl (I) – 11%. Также показано, что для двойных сигналов Pb(II) и Tl(I) погрешность определения концентрации Tl(I) не превышает 10%, для Pb(II) – 13%.

Четвертая глава посвящена применению алгоритма метода МПР при математической обработке ИВ-кривых, полученных при электроокислении бинарного

электролитического осадка платина-висмут с поверхности импрегнированного графитового электрода<sup>1</sup>, а также рентгенодифракционных данных. На рисунке 8 приведен вид кривых электроокисления осадка Pt-Bi.

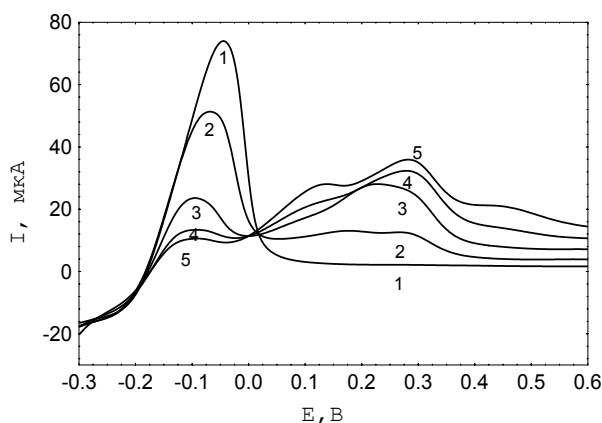


Рис. 8. Вольтамперные кривые электроокисления осадка Pt-Bi с поверхности импрегнированного графитового электрода. Условия опытов: 0,05 М HCl,  $E_3 = -1,1$  В,  $\tau_3 = 60$  с,  $w = 80$  мВ/с,  $c_{\text{Bi(III)}} = 1$  мг/дм<sup>3</sup>; 1)  $c_{\text{Pt(IV)}} = 0$  мг/дм<sup>3</sup>, 2)  $c_{\text{Pt(IV)}} = 0,01$  мг/дм<sup>3</sup>; 3)  $c_{\text{Pt(IV)}} = 0,03$  мг/дм<sup>3</sup>, 4)  $c_{\text{Pt(IV)}} = 0,05$  мг/дм<sup>3</sup>; 5)  $c_{\text{Pt(IV)}} = 0,07$  мг/дм<sup>3</sup>

На вольтамперной кривой наблюдается четыре анодных пика, налагающихся друг на друга. Согласно фазовой диаграмме висмут-платина, висмут и платина образуют между собой три ИМС состава PtBi<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>, PtBi, что соответствует мольным долям висмута 0,66; 0,6; 0,5.

Из рисунка 8 видно, что измерение рассматриваемых пиков составляет существенную проблему. Разделение перекрывающихся пиков происходило по алгоритму, описанному выше, но параметры разностных кривых использовались в качестве начального приближения для оптимизируемых параметров разделяющего сигнала, т.к. пики, соответствующие различным ИМС неаддитивны. В качестве модельной функции для разделяющего сигнала использовалась внешняя степенная несимметричная модификация пика Гаусса МП<sub>x3,2</sub>Г, сконструированная по методике, описанной в [2].

При разделении оптимизировалось 6 параметров разделяющего сигнала:  $h$ ,  $W$ ,  $X_m$ ,  $s$ , а также  $c_{1+}$  и  $c_{1-}$ , позволяющие варьировать форму вершины и хвостов пика. Разделение проводилось, начиная с пика, соответствующего фазе Bi-Bi. На рис. 9 проиллюстрированы примеры разделения вольтамперных кривых на парциальные пики.

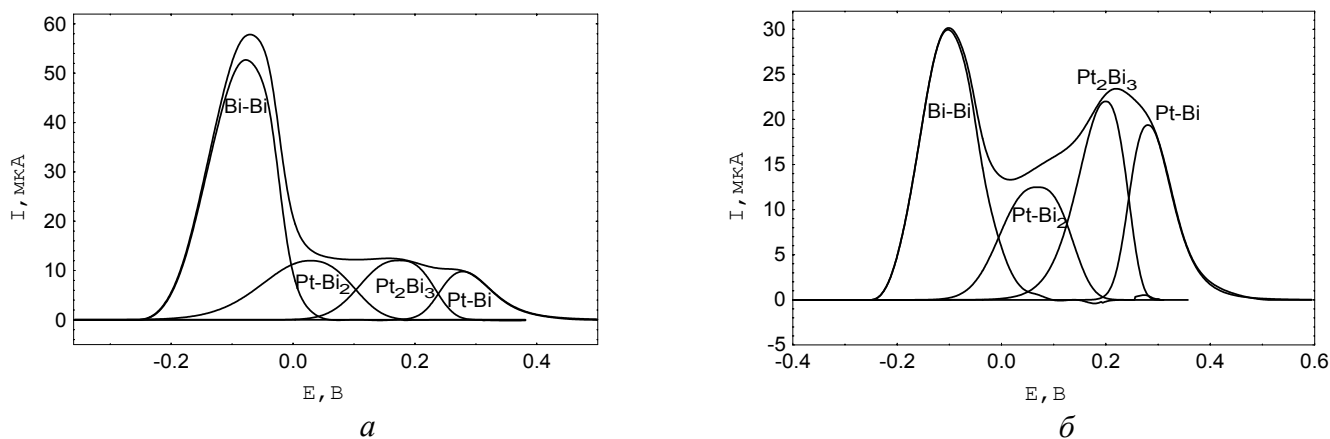


Рис. 9. Иллюстрация разделения вольтамперных кривых на парциальные пики: а)  $c_{\text{Pt(IV)}} = 0,01$  мг/дм<sup>3</sup>, б)  $c_{\text{Pt(IV)}} = 0,03$  мг/дм<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Кривые электроокисления бинарного осадка Pt-Bi были получены Глызиной Т.С. и Колпакой Н.А.

Для оценки достоверности полученных результатов был проведен расчет значений критерия  $R_p$  для каждого парциального пика (таблица 3). Из таблицы видно, что кроме трех случаев, значения  $R_p$  не превышает 1,5. Как было сказано выше, при  $R_p < 1,5$  погрешность оценки высоты парциальных пиков после разделения не превышает 10% в рамках изученных интервалов варьирования параметров «мешающего» сигнала. Для трех пиков, соответствующих фазе  $Pt_2Bi_3$ , для которых  $R_p > 1,5$  можно ожидать некоторую неопределенность результатов.

Таблица. 3. Рассчитанные значения критерия  $R_p$  для парциальных пиков семи кривых.

$c_{Pt(IV)}$ мг/дм <sup>3</sup>	$R_p$			
	PtBi	$Pt_2Bi_3$	$PtBi_2$	Bi-Bi
0,01	0,477	0,327	0,470	0,223
0,02	0,478	0,471	0,913	0,127
0,03	0,501	0,449	0,930	0,116
0,04	0,213	1,436	0,725	0,076
0,05	0,155	2,042	0,512	0,095
0,06	0,296	2,334	0,482	0,115
0,07	0,266	4,270	0,385	0,093

Верификацией полученных результатов при разделении вольтамперограмм также могут служить рассчитанные смещения потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из интерметаллических соединений (ИМС) с платиной. Методика расчета величины смещения потенциалов приведена в работе [3].

В таблице 4 приведены рассчитанные и экспериментально определенные значения смещения потенциалов анодных пиков селективного электроокисления висмута из ИМС с платиной для семи вольтамперных кривых.

Таблица. 4. Сравнение рассчитанных и экспериментально определенных величин смещения потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из ИМС с платиной,  $X_i$  – мольная доля  $Bi$  в ИМС

Смещение потенциала анодного пика висмута	Состав ИМС $PtBi_2$ $X_i=0,66$	Состав ИМС $Pt_2Bi_3$ $X_i=0,6$	Состав ИМС $PtBi$ $X_i=0,5$
$-\Delta E_{теор}, В$	0,15	0,22	0,34
$-\Delta E_{эксп}, В (P=0,95; n=7)$	$0,13 \pm 0,03$	$0,24 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,01$

Как видно из данных таблицы, отличие средних значений смещения для экспериментально определенных и теоретически рассчитанных парциальных пиков не превышает 0,02 В, что может свидетельствовать о достаточно правильном разделении вольтамперных кривых на парциальные пики.

При разрешении перекрывающихся рентгенодифракционных сигналов извлекать априорную информацию о параметрах индивидуальных рефлексов с помощью разностного метода невозможно, так как не доступны смеси с добавками. Однако возможно получить априорную информацию о форме парциальных рефлексов при изучении формы чистых компонентов. Для этого была изучена форма рефлексов некоторых фаз (таблица 5) с использованием параметров несимметричности, «островершинности» и «хвостатости», предложенными в рамках контурной модели пика ( $v, t, s, s_b, s_v$ ) [1]. На каждой дифрактограмме выбирались не перекрывающиеся пики, соответствующие определенным фазам и проводился учет фоновой линии и сглаживание



методом взвешенного среднего, затем определялись параметры выбранных пиков. Из данных таблицы следует, что пики представленных фаз имеют форму, близкую к форме пика Гаусса и пика производной логисты.

Таблица 5. Параметры «островершинности», «хвостатости» и несимметричности для реальных рентгенодифракционных пиков восьми фаз.

№	Параметр	Фазы							
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (n=5)	SiO <sub>2</sub> (n=5)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (n=5)	TiO <sub>2</sub> (n=5)	W (n=4)	Zr (n=5)	Cu (n=3)	Al (n=5)
1	$\bar{v}$	<b>0,431</b>	<b>0,448</b>	<b>0,427</b>	<b>0,460</b>	<b>0,465</b>	<b>0,471</b>	<b>0,443</b>	<b>0,441</b>
2	$v_{\min}$	0,426	0,436	0,404	0,447	0,458	0,453	0,442	0,432
3	$v_{\max}$	0,437	0,469	0,461	0,476	0,472	0,491	0,445	0,449
4	$\bar{t}$	<b>0,326</b>	<b>0,369</b>	<b>0,358</b>	<b>0,378</b>	<b>0,408</b>	<b>0,383</b>	<b>0,372</b>	<b>0,371</b>
5	$t_{\min}$	0,315	0,347	0,309	0,363	0,401	0,370	0,363	0,359
6	$t_{\max}$	0,331	0,381	0,402	0,393	0,416	0,391	0,378	0,376
7	$\bar{s}$	<b>-0,013</b>	<b>-0,018</b>	<b>0,135</b>	<b>0,062</b>	<b>0,070</b>	<b>0,100</b>	<b>0,023</b>	<b>0,05</b>
8	$s_{\min}$	-0,038	-0,071	0,050	-0,035	0,021	0,021	0,020	0,019
9	$s_{\max}$	0,00	0,084	0,224	0,170	0,121	0,197	0,028	0,08
10	$\bar{s}_v$	<b>0,007</b>	<b>-0,017</b>	<b>0,059</b>	<b>0,030</b>	<b>0,010</b>	<b>0,049</b>	<b>0,007</b>	<b>0,016</b>
11	$s_{v,\min}$	-0,023	-0,054	0,032	-0,024	-0,070	0,002	0,001	0,004
12	$s_{v,\max}$	0,017	0,039	0,110	0,098	0,040	0,111	0,011	0,032
13	$\bar{s}_t$	<b>-0,011</b>	<b>-0,056</b>	<b>0,044</b>	<b>-0,039</b>	<b>-0,046</b>	<b>-0,064</b>	<b>-0,021</b>	<b>-0,009</b>
14	$s_{t,\min}$	-0,046	-0,10	-0,015	-0,057	-0,056	-0,051	-0,037	-0,047
15	$s_{t,\max}$	0,061	0	0,109	-0,020	-0,034	-0,077	-0,006	0,002

При разделении перекрывающихся многокомпонентных рефлексов начальные приближения для оптимизируемых параметров разделяющего сигнала были получены при анализе формы чистых компонентов (таблица 5), а также при анализе геометрических свойств суммарного профиля. На рис. 10 показаны примеры разрешения сложных рентгенодифракционных сигналов.

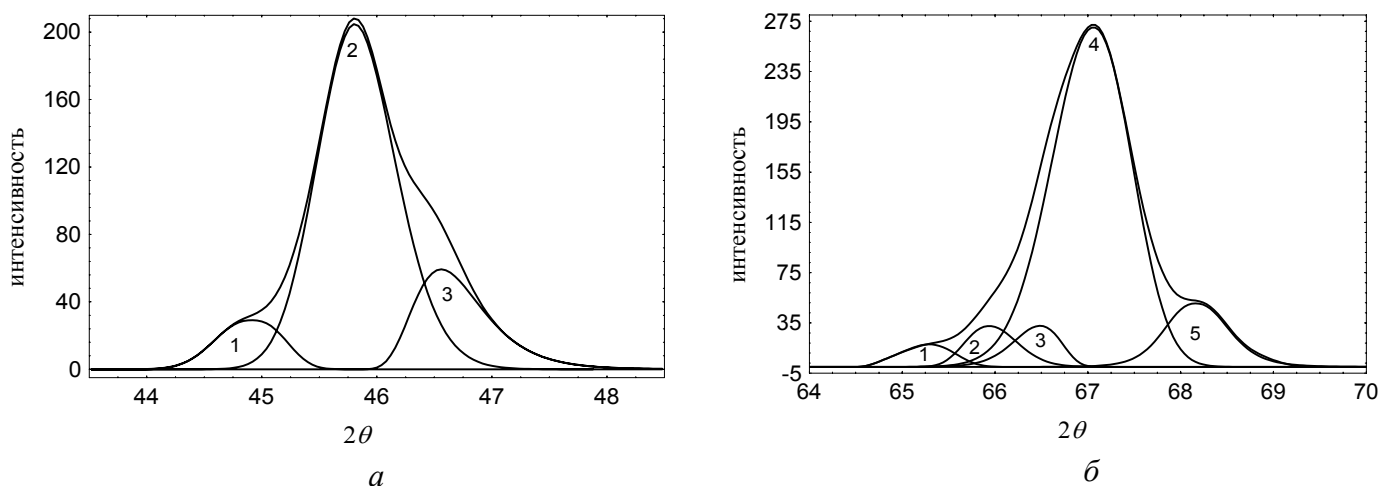


Рис. 10. Участки дифрактограммы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, цифрами обозначены следующие фазы:

- а) 1 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (theta), 2 – Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (delta), 3 – неидентифицируемая фаза;  
 б) 1 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (theta), 2 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alpha), 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alfa1), 4 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gamma (cubic), 5 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alfa1)

С помощью описанного выше алгоритма была проведена комплексная обработка дифрактограммы порошкообразного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 11). Для каждой фазы определялось не менее трех самых сильных по интенсивности рефлексов, что давало вероятность корректного определения фазы в веществе не менее 80 %. Анализ фазового состава

проводился с использованием базы данных PCPDFWIN.

Было установлено, что образец порошкообразного  $Al_2O_3$  представляет собой гетерогенную многофазную систему, состоящую как минимум из пяти фаз. Отклонение определенных из рентгенограммы углов  $2\theta$  от стандартных значений для каждой отдельной фазы не превышает  $0,1^\circ$ , за некоторым исключением. Наблюдаемое отклонение в пределах  $0,1^\circ$  от стандартных значений углов можно объяснить искажением кристаллической решетки, приводящей к уширению пика. Кроме того, некоторый сдвиг дифракционных линий по сравнению со стандартными образцами может быть следствием высокой дисперсности системы (наноразмерное состояние).

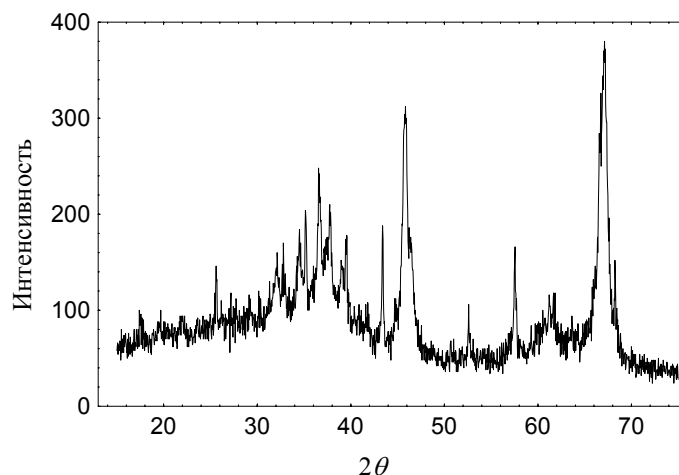


Рис. 11. Общий вид дифрактограммы  $Al_2O_3$

Отклонение более чем на  $0,1^\circ$  от стандартных значений, наблюдаемое для сигналов с экспериментальным значением углов  $2\theta = 57,4$  и  $67,06$  объясняется сложностью этих рефлексов, принадлежащих одновременно нескольким фазам и состоящих из нескольких простых сигналов, трудных для разрешения. Аппаратное уширение рефлексов на дифрактограмме оксида алюминия равно  $0,1^\circ$ . Установлено, что значение параметра ширины пика не менее значения аппаратного уширения, даже для очень маленьких сигналов ( $h = 9,6; 7,7; 8,3$ ). Это может также свидетельствовать о корректном определении параметра ширины.

### Список цитируемой литературы:

1. Romanenko S.V., Stromberg A.G., Pushkareva T.N. Modelling of analytical peaks. Peaks properties. Basic peak functions // *Anal. Chim. Acta*. 2006. V. 580. P. 99–106.
2. Romanenko S.V., Stromberg A.G. Modelling of analytical peaks. Peaks modifications // *Analytica Chimica Acta*. 2007. Vol. 581. P. 341–354.
3. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина-металл // *Журнал аналитической химии*. 2001. Т. №.8. С. 835–839.

### Выводы

1. При исследовании влияния параметров сглаживания метода взвешенного среднего на ширину модельного пика Гаусса получено выражение, описывающее уширение пика в зависимости от ширины окна фильтра ( $n$ ) и количества проходов ( $p$ ) в широком интервале изменения этих параметров. На основании полученного выражения предложен алгоритм корректировки высоты и ширины пика Гаусса после сглаживания. Показано, что погрешность

- оценки ширины и высоты, скорректированных после сглаживания, не превышает 5 % практически во всем изученном диапазоне  $n$  и  $p$ .
2. Разработан апостериорный критерий ( $R_p$ ), характеризующий степень влияния «мешающего» пика на «оцениваемый». С помощью модельных серий перекрывающихся пиков с вариацией параметров «мешающего» пика проведено сравнение  $R_p$  с критериями, известными из литературы. Показано, что критерий перекрывания  $R_p$  учитывает все основные параметры, влияющие на степень перекрывания (соотношение высот, разность положений парциальных пиков, их ширины, несимметричность и форму «мешающего» пика) в сравнении с другими критериями, которые либо не учитывают один из перечисленных факторов, либо дают некорректные результаты в некоторых случаях.
  3. Разработан априорный критерий ( $v_p$ ), характеризующий степень влияния «мешающего» пика на «оцениваемый». Предложен алгоритм проведения прямой при расчете критерия  $v_p$ , позволяющий существенно расширить область его использования, по сравнению с другими критериями. Критерий применим в случае существования четырех точек перегиба на общем контуре даже при отсутствии точки минимума (долины).
  4. Предложен метод пошагового математического разделения перекрывающихся сигналов (МПР). На модельных сериях перекрывающихся пиков показано, что погрешность определения высоты «оцениваемого» пика после разделения методом МПР не превышает 10 % при  $R_p < 1,5$ . Продемонстрировано разделение перекрывающихся ИВ-пиков Tl(I), Pb(II) и Cd(II), Tl(I), Pb(II). Показано, что погрешность определения концентрации методом «введено-найденно» для Tl(I), Cd(II) и Pb(II) не превышает 13%.
  5. Проведено разделение методом МПР многокомпонентных сигналов, полученных при электроокислении бинарных осадков Pt–Bi с поверхности графитового электрода (для всех пар перекрывающихся парциальных пиков для семи кривых (кроме трех случаев)  $R_p < 1,5$ ).
  6. Проведена верификация полученных результатов, путем сравнения теоретически рассчитанных величин смещения потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из ИМС с платиной со смещением потенциалов, измеренным после разделения. Показано, что отличие средних значений смещения для экспериментально определенных и теоретически рассчитанных парциальных пиков не превышает 0,02 В.
  7. Продемонстрирован комплексный подход в обработке слабовыраженных сигналов, включающий стадии сглаживания, учета базовой линии, разрешения сложных сигналов методом МПР вместе с применением алгоритма корректировки высоты и ширины, что позволило провести качественный фазовый анализ порошкообразного оксида алюминия, в результате которого были обнаружены следующие фазы:  $Al_2O_3(\delta)$ ,  $Al_2O_3(\theta)$ ,  $Al_2O_3(\alpha_1)$ ,  $Al_2O_3(\alpha)$ ,  $Al_2O_3(\gamma(\text{cubic}))$ ). Также были определены уширения рефлексов определяемых фаз, что необходимо для определения кристаллической структуры фаз, микроискажений кристаллической решетки и внутренних упругих микронапряжений применительно к каждой отдельной фазе. Показано, что отклонение определенных из рентгенограммы углов  $2\theta$  от стандартных значений для каждой отдельной фазы не превышает  $0,1^\circ$ , за некоторыми исключениями.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Романенко С.В., Шеховцова Н.С., Карачаков Д.М. Развитие метода деления сигналов (SRRM) для разрешения перекрывающихся инверсионно-вольтамперометрических пиков // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 312, № 3. С. 48-53.
2. Романенко С.В., Шеховцова Н.С. Выделение слабых рефлексов при анализе гетерофазных систем в рентгеноструктурном методе // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 117-120.
3. Глызина Т.С., Колпакова Н.А., Шеховцова Н.С. Исследование процессов электроокисления осадков платина-висмута с поверхности графитовых электродов // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 197-200.
4. Романенко С.В., Шеховцова Н.С., Карачаков Д.М. Развитие метода деления сигналов (SRRM) для разрешения перекрывающихся инверсионно-вольтамперометрических пиков // Материалы всероссийской научной конференции с международным участием «Электроаналитика 2005», Екатеринбург, 23–27 мая 2005 г. С. 117.
5. Romanenko S.V., Shekhovtsova N.S., Karachakov D.M. Evolution of signal ratio resolution method for overlapped peaks resolution in stripping voltametry // Материалы V Международного симпозиума по хемометрике «Современные методы анализа многомерных данных», Самара, 18–23 февраля 2006 г. С. 185.
6. Romanenko S.V., Shekhovtsova N.S., Karachakov D.M. Signal ratio resolution method for overlapped peaks resolution in stripping voltammetry // International Congress on Analytical Sciences. ICAS-2006, June 25–30, Moscow, Russia, P.128.
7. Романенко С.В., Шеховцова Н.С. Апостериорный критерий перекрывания сигналов в форме пика в инверсионной вольтамперометрии // Материалы XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва, 23–28 сентября 2007 г. С. 1816–1817.
8. Романенко С.В., Ларионова Е.В., Романенко Э.С., Шеховцова Н.С., Карачаков Д.М. Сравнение различных способов разрешения перекрывающихся пиков в инверсионной вольтамперометрии // Материалы II Всероссийской конференции по аналитической химии с международным участием, Краснодар, 7–12 октября 2007 г. С. 96–97.
9. Романенко С.В., Шеховцова Н.С. Авторегрессионный метод для разрешения перекрывающихся аналитических сигналов в виде пика // Материалы VIII Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Томск, 13-18 октября 2008г. С. 225.
10. Романенко С.В., Шеховцова Н.С. Развитие пошагового метода математического разделения перекрывающихся сигналов на примере инверсионной вольтамперометрии // Материалы Симпозиума с международным участием «Теория и практика электроаналитической химии», Томск, 13-17 сентября 2010г. С.166.
11. Sergey V. Romanenko and Natalya S. Shekhovtsova. A new elementary resolution function for peak-shaped signals // Book of abstracts «XII conference on Chemometrics in analytical chemistry», 18-21 October 2010, Antwerp, Belgium, P. 162.
12. Sergey V. Romanenko and Natalya S. Shekhovtsova. Dewelopment of stepwise marhematical resolution method // Book of abstracts «XII conference on Chemometrics in analytical chemistry», 18-21 October 2010, Antwerp, Belgium, P. 163.