

*На правах рукописи*

***Романенко Сергей Владимирович***

**РАЗВИТИЕ ХЕМОМЕТРИЧЕСКОГО ПОДХОДА К МОДЕЛИРОВАНИЮ  
АНАЛИТИЧЕСКИХ ПИКОВ НА ПРИМЕРЕ ИНВЕРСИОННОЙ  
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ РЯДА МЕТАЛЛОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Томск – 1998

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Стромберг А. Г.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Захаров М. С.

кандидат химических наук,  
Мамаев А. И.

Ведущая организация: Томский государственный университет

Защита состоится «16» декабря 1998 г. в 15 час. на заседании диссертационного совета К 063.80.09 при Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, 2 корпус, химико-технологический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «    » ноября 1998 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета, кандидат химических наук

Гиндуллина Т. М.

**Актуальность темы.** Изучение формы аналитических сигналов привлекает исследователей со времени начала развития инструментальных методов аналитической химии. Как правило, аналитический сигнал имеет форму пика. Одной из важнейших задач аналитической химии является правильное определение параметров аналитических сигналов и установление их связи со свойствами анализируемого объекта или концентрацией аналита, потому что правильная интерпретация аналитического отклика будет влиять на точность всего анализа в целом. При этом необходимо как изучение характера изменения аналитического сигнала в результате роста концентрации аналита, так и изучение его формы, что имеет большое значение при разрешении перекрывающихся сигналов, при изучении физико-химических процессов, лежащих в основе аналитических сигналов, например, при изучении механизма (стадий) электроодных процессов в электроаналитической химии и т. п.

Для развития круга этих вопросов актуально решение задачи аппроксимации аналитического сигнала. Это достигается применением методов математического моделирования процессов, лежащих в основе аналитического сигнала, либо применением эмпирических или полупирических функций, позволяющих дать достаточно точное математическое описание аналитического сигнала. Для успешного использования в аналитической практике такие модели должны быть, с одной стороны, достаточно адекватны описываемым аналитическим сигналам, а, с другой стороны, не должны обладать излишней сложностью. В изученной нами литературе мы не обнаружили моделей, достаточно полно удовлетворяющих этим требованиям. Они либо слишком сложны, либо недостаточно адекватно описывают реальные аналитические пики. Поэтому актуальным является поиск новых моделей для описания аналитических сигналов, а также классификация и систематизация эмпирических моделей с единых позиций. Кроме того, существенное значение имеют поиск и реализация алгоритма правильного вычитания базовой линии (остаточного тока в вольтамперометрии), что недостаточно отражено в литературе.

**Целью** данной работы является развитие хемометрического подхода к моделированию аналитических сигналов в форме пиков и его применение на примере инверсионной вольтамперометрии (ИВ) со ступенчатой и линейной разверткой потенциалов ряда металлов (Тl, Cd, Pb, Cu, Bi, Sb, As, Pt) при решении задачи математического разрешения перекрывающихся пиков.

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

- Поиск и классификация различных способов получения эмпирических функций для достаточно точного математического описания любых реальных пиков.
- Создание новых аппроксимирующих (достаточно простых) функций

для описания симметричных и несимметричных пиков с переменной островершинностью и хвостатостью.

- Сравнение этих функций между собой, выявление их особенностей, достоинств и недостатков.
- Выбор, из числа этих функций, наиболее пригодных для описания инверсионно-вольтамперометрических пиков ряда металлов, в частности при математическом разрешении их перекрывающихся пиков.
- Поиск и реализация алгоритмов правильного учета нелинейного остаточного тока.
- Разработка метода априорного оценивания формы перекрывающихся аналитических пиков.
- Изучение поведения аналитических пиков в инверсионной вольтамперометрии.
- Разработка алгоритма разделения перекрывающихся пиков в методе инверсионной вольтамперометрии.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Последовательность преобразований над функцией симметричного пика нормированного к единице по высоте и ширине согласно формулам приведенным в таблице 2 ( $МП_1$ ,  $МП_2$ ,  $МП_3$ ,  $МП_4$ ) обеспечивает повышение универсальности создаваемых моделей аналитического пика.

2. Аддитивное и/или мультипликативное комбинирование математических моделей аналитических пиков согласно формулам приведенным в таблице 2 ( $АК$ ,  $МК_1$ ,  $МК_2$ ) приводит к повышению универсальности создаваемой модели по сравнению с исходными.

3. Остаточный ток в методе инверсионной вольтамперометрии с линейной или ступенчатой разверткой потенциалов аппроксимируется сплайн-функцией, основанной на полиноме с дробной степенью:  $a + bx + cx^2 + dx^{2.5}$ .

4. Истинная форма пика аналита в условиях аддитивности его аналитического сигнала определяется по разности между двумя последовательными пиками аналита при разных его концентрациях без предварительного вычитания остаточного тока.

#### **Научная новизна.**

- Путем обобщения литературных данных выявлены три основные элементарные функции, имеющие форму пика, и проведено их сравнение между собой.
- Разработана единая система независимых модификаций любых функций, имеющих форму пиков, для получения универсальных и в то же время простых математических моделей аналитических сигналов.
- Систематизированы способы комбинирования и конструирования математических моделей пиков.
- Предложено для аппроксимации остаточного тока в инверсионной

вольтамперометрии использовать сплайн-функцию, основанную на полиноме с дробной степенью.

- Разработан способ определения истинной формы ИВ-пика по разности между двумя последовательными пиками элемента при разных его концентрациях без предварительного вычитания остаточного тока.
- Показано, что наличие аддитивности или неаддитивности может быть выявлено путем сравнения формы двух последовательных разностных кривых.

**Научная ценность.** Предложенные общие принципы построения математических моделей аналитических сигналов позволяют создавать модели необходимой степени универсальности и предсказывать их свойства. Разработанный вариант разностного метода, не требующего предварительного учета базовой линии, позволяет определять истинную форму аналитического пика, в случае его аддитивности, даже при его сильном искажении соседним пиком. Кроме того, этот метод позволяет определить аддитивность или неаддитивность аналитического пика аналита при росте его концентрации в растворе.

**Практическая значимость** состоит в том, что предложенные способы учета остаточного тока в ИВ со ступенчатой и линейной разверткой потенциалов позволяют снизить систематическую составляющую погрешности измерения аналитического сигнала. Применение совокупности предложенных подходов позволяет проводить разрешение сильно перекрывающихся пиков в ИВ, что также приводит к увеличению правильности и точности анализа. Использование предложенного варианта разностного метода позволяет выявить неаддитивность аналитического сигнала и сделать вывод об обоснованности применения линейного метода стандартных добавок.

**Сведения о внедрении результатов диссертации.** В учебном процессе на химическом факультете ТГУ и химико-технологическом факультете ТПУ при выполнении одной курсовой и двух дипломных работ использованы предложенные вариант разностного метода и способы учета базовой линии. Способ учета остаточного тока путем «привязки» вольтамперограммы, снятой без накопления элемента, внедрен в ООО «НПП Техноаналит». Алгоритм привязки вошел в стандартное программное обеспечение к компьютеризированному вольтамперометрическому анализатору ТА-1. Способ учета остаточного тока путем его аппроксимации сплайном с дробной степенью внедрен при анализе минерального сырья в лаборатории геологии золота кафедры геологии и разведки МПИ ГНФ ТПУ.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на: IV межд. конф. «Электрохимические методы анализа» (Москва, 1994 г.); научно-практической конф., посвященной 100-летию ТПУ «Опыт, проблемы и перспективы развития химической науки и образования» (Томск, 1996 г.); International Congress on Analytical Chemistry (Moscow, Russia, 1997.);

II областной научно-практической конф. «Качество – во имя лучшей жизни» (Томск, 1997 г.). Материалы диссертации неоднократно докладывались на научных семинарах кафедры физической химии ТПУ.

Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 9 научных работах, из них: одна статья – в международном журнале, три статьи – в российских центральных журналах и 5 тезисов докладов на конференциях.

### **Объем и структура работы.**

Результаты, полученные в диссертационной работе, изложены во введении, пяти главах, заключении и выводах по итогам работы. Объем диссертации 145 страниц без учета списка литературы. Число рисунков – 60. В списке литературы 157 названий.

### **Основное содержание работы**

В первой главе приводится литературный обзор, посвященный описанию современного состояния некоторых вопросов общей теории аналитической химии. Рассмотрены основные методы получения математических моделей, используемых для описания аналитических пиков. Обсуждены наиболее часто встречающиеся модели, их достоинства, недостатки и области применения. Показано, что внимание исследователей привлекает исследование формы пиков, а также ее связь с параметрами процессов, лежащих в основе аналитического сигнала. Наибольшее применение эти вопросы находят при разрешении перекрывающихся пиков с помощью математических методов. Рассмотрены наиболее распространенные математические методы разрешения перекрывающихся пиков. Обсуждена проблема учета базовой линии (остаточного тока в вольтамперометрии).

Вторая глава посвящена исследованию эмпирических моделей аналитических пиков. Уточнены основные понятия, связанные с пиком. В рамках контурной модели пика охарактеризованы основные его геометрические свойства.

Под пиком (рисунок 1) понимается некоторая функция  $y = f(x)$ , непрерывная и дифференцируемая во всей области определения и имеющая один экстремум (вершина) и две точки перегиба (ветви пика). При этом значение функции либо стремиться к нулю при  $x \rightarrow \pm\infty$  (т.е.  $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} f(x) = 0$ ), либо становится равным нулю при некоторых значениях  $x$  (хвосты пика). Последнее означает, что пик может иметь начало и/или конец и, таким образом, его область определения может быть ограниченной теми значениями  $x$ , при которых  $f(x) = 0$ . Область значений ординаты пика от 0 до  $y_m$  (т.е. пик не имеет отрицательных областей по оси ординат).

В рамках предложенной контурной модели, для пика можно выделить некоторые основные геометрические свойства: высоту, положение, ширину, несимметричность, островершинность, хвостатость. Эти свойства можно охарактеризовать количественно. Высота пика – это значе-

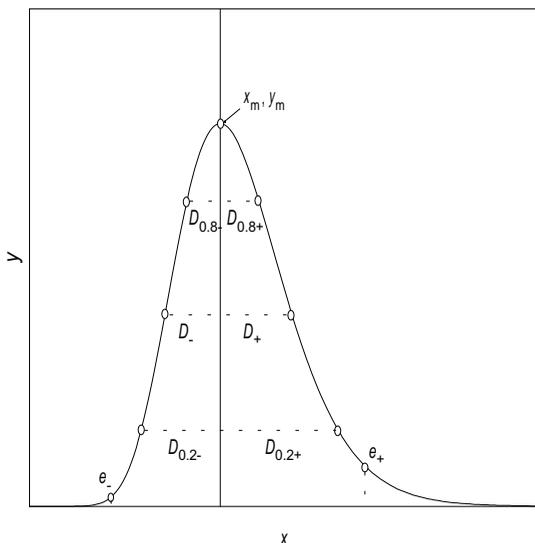


Рисунок 1. Основные характеристические точки на контуре размерного пика

ние функции в точке максимума ( $y_m$ ). Положение пика – положение его максимума по оси абсцисс ( $x_m$ ). Ширина пика – значение его ширины на высоте равной половине максимальной ( $D$ ) (далее сокращенно – ширина полупика),  $D = D_+ + D_-$ , где  $D_+$  и  $D_-$  – полуширина полупика под правой и левой ветвями, соответственно. Несимметричность пика  $b$  или  $b'$  – отношение полуширины полупика под его правой ветвью ( $D_+$ ) к ширине полупика ( $D$ ) или отношение полуширины полупика под правой ветвью ( $D_+$ ) к полуши-

рине полупика под левой ветвью ( $D_-$ ):

$$b = \frac{D_+}{D}, \quad b' = \frac{D_+}{D_-}. \quad (1)$$

Острровершинность и хвостатость характеризуют, соответственно, различие в форме пиков в области вершины и хвоста при их равной ширине. Наглядное представление об этом можно получить из рисунка 2 Острровершинность – отношение ширины на высоте 0.8 долей от высоты пика к ширине полупика, вычтенное из единицы

$$v = 1 - \frac{D_{0.8}}{D}. \quad (2)$$

Этот критерий, в принципе, может изменяться в пределах от 0 до 1. Чем больше его значение, тем большей острровершинностью обладает пик.

Хвостатость можно описать двумя критериями:

– отношением ширины полупика к ширине пика на высоте 0.2 доли от его высоты, вычтенное из единицы ( $t$ )

$$t = 1 - \frac{D}{D_{0.2}}. \quad (3)$$

$t$  может, в принципе, изменяться в пределах от 0 до 1. Чем больше значение критерия, тем более широкий у основания пик и больше его хвост.

Таблица 1. Значения критериев островершинности и хвостатости для трех элементарных функций

критерий	Функции		
	ПГ	ПЛ	ПК
$v$	0.4326	0.4560	0.5000
$t$	0.3437	0.3895	0.5000
$t_1$	0.0625	0.1111	0.2000
$v/t$	1.2587	1.1707	1.0000

– Ординатой точки (точка  $e$  на рисунке 1) на контуре пика, абсцисса которой равна удвоенному значению полуширины полупика, отнесенная к высоте пика ( $t_1$ )

$$t_1 = \frac{y_{2D_{\pm}}}{y_m} \quad (4)$$

$t_1$  может изменяться от 0 до 0.5. Чем больше значение критерия, тем более высоким хвостом обладает пик.

Представленная совокупность критериев является достаточной для описа-

ния пика практически любой формы. Таким образом, если у модели имеется достаточное число параметров, связанных с этими критериями, то данная модель будет обладать большой универсальностью. Идеальной функцией для описания пика является такая, у которой параметры отдельно влияют на его различные геометрические свойства. Это позволяет в некоторых случаях явно ввести в выражение функции параметры пика, например, несимметричность, полуширину, высоту и др

Представим некий симметричный пик в безразмерном виде с высотой и шириной, нормированными к единице (далее «нормированный пик»)

$$q = f(p), \quad (5)$$

где  $q$  – нормированная ордината, а  $p$  – нормированная абсцисса

$$q = y/y_m, \quad (6)$$

$$p = (x - x_m)/D, \quad (7)$$

Этот пик, единичной высоты и единичной ширины на полувысоте с максимумом при  $p = 0$ , имеет три обязательные параметра: высоту –  $y_m$ , положение максимума –  $x_m$ , ширину полупика –  $D$ , – которые входят в выражение явно

$$y = y_m f\left(\frac{x - x_m}{D}\right). \quad (8)$$

Обобщение большого количества литературных данных показало, что в подавляющем большинстве случаев в основе различных эмпирических моделей лежат функции трех “элементарных” пиков. В остальных случаях имеют место те или иные видоизменения этих функций. К элементарным пикам мы относим пик Гаусса (ПГ), пик Коши (ПК) и пик производной логисты (ПЛ). Выражения нормированных элементарных пиков приведены в первой строке таблицы 2.

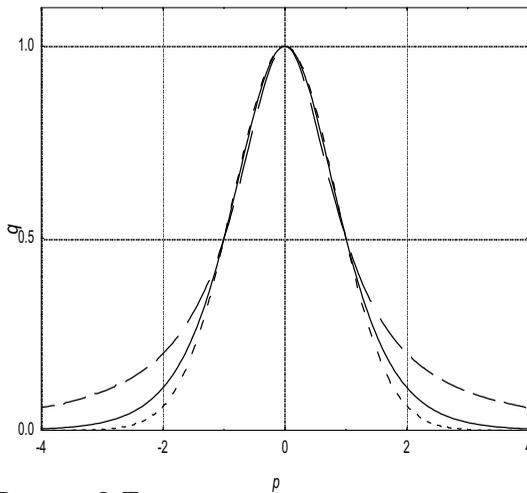


Рисунок 2. Три основные элементарные пика в нормированном виде

На рисунке 2 показан вид трех элементарных функций в координатах  $p-q$ . Как видно из рисунка, наиболее островершинным является ПК, а наименее ПГ. Хвостатость в ряду этих пиков изменяется симбатно островершинности, т.е. чем больше островершинность пика, тем больше его хвост.

В представленной работе предложено четыре общих независимых вида модификаций пиков (МП) (две симметричные и две несимметричные модификации):

- Внутренняя степенная модификация (МП<sub>1</sub>), заключающаяся во введении дополнительного параметра в виде степени  $u$  аргумента исходной функции.
- Внешняя степенная модификация (МП<sub>2</sub>), заключающаяся во введении дополнительного параметра в виде степени исходной функции.
- Преобразование в би-функцию (МП<sub>3</sub>), которое заключается во введении различного масштаба абсциссы для каждой ветви пика, представленное единым выражением. Можно также вводить для каждой ветви независимые модификации (например, под МПГ<sub>113</sub> (в таблице 3) понимается случай, когда каждая ветвь пика би-гаусса независимо модифицирована внутренней степенной модификацией).
- Логарифмическая модификация абсциссы (МП<sub>4</sub>).

Эти модификации действуют по отношению к любому симметричному нормированному пику, сохраняя при этом его нормировку. Это означает, что симметричные модификации мы можем сочетать друг с другом, а несимметричные можно применять только один раз, потому что хотя нормировка пика сохраняется, пик становится несимметричным и его дальнейшее модифицирование связано с определенными осложнениями (так как при этом не сохранится нормировка пика по ширине).

Другим плодотворным подходом получения новых эмпирических функций для описания пиков является комбинирование нескольких более простых функций. Нами предложено три вида комбинирования (аддитивная комбинация и два вида мультипликативной) симметричных нормированных пиков в общем виде, при котором сохраняется нормировка пика:

10 Таблица 2. Выражения для модификаций и комбинаций элементарных пиков

	В общем виде		Г	Л	К
П	$f(p)$	–	$2^{-4p^2}$	$\text{ch}^{-2}(2Up)$ , $U = \ln(\sqrt{2} + 1)$	$\frac{1}{1+4p^2}$
обр. пик	$f^{-1}(q)$	–	$\pm 0.5\sqrt{-\log_2 q}$	$\text{arch}(\pm \sqrt{1/q})/2U$	$\pm 0.5\sqrt{1/q - 1}$
	Модификации	$k$	ПГ	ПЛ	ПК
МП <sub>1</sub>	$f(k(c_1) p ^{c_1})$	$2^{c_1-1}$	$2^{- 2p ^{2c_1}}$	$\text{ch}^{-2}(U 2p ^{c_1})$	$\frac{1}{1+ 2p ^{2c_1}}$
МП <sub>2</sub>	$(f(k(c_2)p))^{c_2}$	$2f^{-1}(2^{-1/c_2})$	$2^{-4p^2}$	$\text{ch}^{-2c_2}(2 \text{arch}(2^{1/2c_2})p)$	$(1+4(2^{1/c_2}-1)p^2)^{-c_2}$
МП <sub>3</sub>	$f(0.5k(p, b))$	$\frac{p-(2b-1)p}{2b(1-b)}$	$2^{-(k(p, b))^2}$	$\text{ch}^{-2}(Uk(p, b))$	$\frac{1}{1+(k(p, b))^2}$
МП <sub>4</sub>	$f(0.5k(p, b'))$	$\frac{\ln(1+(b'-1/b')p)}{\ln(b')}$	$2^{-(k(p, b'))^2}$	$\text{ch}^{-2}(Uk(p, b'))$	$\frac{1}{1+(k(p, b'))^2}$
	Комбинации	$k$	ПГК	ПГЛ	ПЛК
АК	$l \cdot f_1(p) + (1-l) \cdot f_2(p)$	–	$l \cdot 2^{-4p^2} + \frac{1-l}{1+4p^2}$	$l \cdot 2^{-4p^2} + (1-l) \cdot \text{ch}^{-2}(2Up)$	$l \cdot \text{ch}^{-2}(2Up) + \frac{1-l}{1+4p^2}$
МК <sub>1</sub>	$(f_1(p))^n \cdot (f_2(p))^{1-n}$	–	$2^{-n4p^2} \cdot \left(\frac{1}{1+4p^2}\right)^{1-n}$	$2^{-n4p^2} \cdot \text{ch}^{-2(1-n)}(2Up)$	$\text{ch}^{-2n}(2Up) \cdot \left(\frac{1}{1+4p^2}\right)^{1-n}$
МК <sub>2</sub>	$f_1(mp) \cdot f_2(kp)$	$2f_2^{-1}\left(\frac{1}{2f_1(m/2)}\right)$	$\frac{2^{-(2mp)^2}}{1+4(2^{1-m^2}-1)p^2}$	$\frac{2^{-(2mp)^2}}{\text{ch}^2(2 \text{arch}(2^{(1-m^2)/2})p)}$	$\frac{\text{ch}^{-2}(2mUp)}{1+4(2 \text{ch}^{-2}(Um) - 1)p^2}$

- Аддитивная комбинация (АК) заключается в сложении двух нормированных по ширине пиков, имеющих различную долю в высоте общего контура.
- Первая мультипликативная комбинация (МК<sub>1</sub>) представляет собой произведение двух нормированных пиков в степенях сумма которых равна единице.
- Вторая мультипликативная комбинация (МК<sub>2</sub>) заключается в произведение двух пиков, имеющих различную ширину.

В таблице 2 даны функциональный вид модификаций и комбинаций в общем виде и конкретные выражения для трех элементарных пиков. Каждая рассмотренная модификация независима и действует по отношению к любому нормированному пику, т.е. можно сочетать модификации и/или комбинации по мере необходимости.

Все известные нам из литературы модели входят в предложенную классификацию, а простое сочетание модификаций и комбинаций, согласно классификации, позволяет получить еще более тысячи новых моделей (имеющих не более шести параметров).

Кроме упомянутых принципов модификаций и комбинаций пиков, существуют другие подходы к построению пиков сложной формы. В данной работе рассмотрено два общих принципа, которые позволяют конструировать пики с необходимыми свойствами, исходя из более простых (элементарных) функций.

Первый принцип конструирования заключается в том, что пик образуется из произведения двух монотонных неотрицательных функций: возрастающей и убывающей. При этом, в логарифмическом масштабе ординаты, от точки с одинаковыми наклонами касательных в обоих направлениях (положительном и отрицательном) каждая из функций убывает быстрее, чем другая возрастает. Поэтому их сумма в этом масштабе (в нормальном масштабе будет произведение) будет иметь вид купола, ветви которого уходят к  $-\infty$  по оси ординат. При переходе к нормальному масштабу ординат получится пик. Например, пик получится из произведения двух логист, или из произведения логисты и экспоненты, или произведения двух арктангенсов, или произведения степенной функции и логисты и т.д.

Функцией, попадающей в эту категорию, является пик Пуассона (ПП) (произведение экспоненциальной и степенной функции), которая в окончательном, удобном для использования виде, может быть представлена как

$$y = y_m \left( k(x - x_m) - 1 \right)^{b_1} e^{-b_1 k(x - x_m)}, \quad (9)$$

где  $k$  и  $b_1$  – параметры, от которых зависят только ширина и степень несимметричности пика соответственно.

Другим общим принципом конструирования функции пика является получение его из U-образной кривой. Для этого необходимо взять любую U-

Таблица 3. Сравнение экспериментальных ИВ-пиков восьми элементов с их математическими моделями (для каждого элемента рассматривалось по десять пиков полученных в разных условиях)

	×100%															
	Cd		Tl		Pb		Cu		Sb		Bi		As		Pt	
	$\bar{R}$	$S_R$														
ПГ	4.64	2.82	5.90	2.29	9.85	2.64	7.08	3.80	4.42	0.85	5.94	3.07	2.89	0.50	5.28	2.40
ПЛ	5.34	1.78	6.44	1.96	9.47	3.73	8.36	2.69	3.41	0.76	7.53	1.34	4.66	0.48	6.91	0.94
ПК	18.9	3.31	17.7	1.64	21.2	3.77	15.3	1.26	18.1	1.06	17.1	1.65	16.9	1.28	17.6	1.82
МГ <sub>3</sub>	4.10	3.16	3.02	1.23	3.96	2.37	3.10	1.35	3.78	0.92	2.02	0.83	2.46	0.45	2.22	0.67
МЛ <sub>3</sub>	4.96	1.74	3.61	1.20	5.06	1.66	7.01	1.55	2.97	0.68	5.70	1.48	4.24	0.68	5.89	0.91
МГ <sub>4</sub>	4.03	3.14	3.24	0.98	5.50	1.95	3.65	2.01	3.74	0.99	1.94	0.71	2.46	0.52	1.43	0.29
МЛ <sub>4</sub>	4.86	1.85	4.08	1.32	6.54	2.53	7.63	2.07	3.09	0.69	6.17	1.30	4.29	0.64	6.16	0.76
МГ <sub>13</sub>	2.42	1.57	1.62	0.46	2.68	1.31	2.12	0.17	2.05	0.55	1.41	0.46	1.36	0.41	2.11	0.49
МГ <sub>14</sub>	2.17	1.33	2.14	0.73	4.20	1.20	2.08	0.30	1.99	0.60	1.39	0.44	1.39	0.44	1.32	0.17
МЛ <sub>123</sub>	2.42	1.54	1.58	0.44	2.64	1.32	2.19	0.18	1.91	0.53	1.42	0.47	1.41	0.40	2.13	0.47
МЛ <sub>123</sub>	2.46	1.48	1.51	0.43	2.60	1.34	2.34	0.19	1.66	0.51	1.48	0.50	1.54	0.39	2.20	0.43
МЛ <sub>124</sub>	2.18	1.27	2.13	0.75	4.21	1.24	2.18	0.30	1.86	0.60	1.46	0.42	1.45	0.42	1.39	0.15
МЛ <sub>124</sub>	2.21	1.16	2.14	0.80	4.25	1.29	2.38	0.29	1.63	0.60	1.61	0.42	1.59	0.38	1.57	0.16
АКЛГК <sub>3</sub>	3.04	1.68	1.79	0.70	2.88	1.46	3.10	1.35	1.54	0.33	1.62	0.64	2.00	0.23	2.19	0.59
МК <sub>1</sub> ГК <sub>3</sub>	4.08	3.17	3.02	1.23	3.84	2.43	2.19	0.14	3.78	0.92	1.77	0.78	2.47	0.45	2.23	0.67
МК <sub>2</sub> ГК <sub>3</sub>	3.06	3.36	1.33	0.54	3.10	2.41	3.10	1.35	1.34	0.48	1.59	0.70	1.61	0.32	2.13	0.46
АКЛГК <sub>4</sub>	2.89	1.49	3.97	5.31	4.72	1.45	3.65	2.00	1.69	0.47	1.77	0.62	2.04	0.26	1.43	0.28
МК <sub>1</sub> ГК <sub>4</sub>	4.00	3.17	3.24	0.97	5.24	1.88	2.18	0.38	3.74	0.99	1.54	0.66	2.46	0.52	1.39	0.25
МК <sub>2</sub> ГК <sub>4</sub>	2.93	3.38	2.07	0.91	5.00	2.03	3.65	2.00	1.37	0.63	1.76	0.63	1.64	0.30	1.40	0.24
МЛ <sub>113</sub>	1.97	1.18	1.50	0.32	1.99	0.29	1.87	0.24	1.99	0.58	1.08	0.55	0.97	0.34	1.21	0.14
НСМЛ	2.57	1.04	2.22	0.93	4.84	1.87	4.62	2.29	1.32	0.61	2.66	0.77	1.83	0.22	1.98	0.38
ПЛ	5.16	3.03	3.53	0.82	5.37	1.73	3.47	1.55	3.86	0.96	2.05	0.88	3.04	0.93	8.23	9.85

образную кривую ( $U(x)$ ), ветви которой направлены вверх и точка минимума находится выше нуля, а затем перевернуть эту функцию. Таким образом функция пика будет

$$f(x) = 1/U(x). \quad (10)$$

Например, функцией пика такого вида является несимметричная модификация пика производной логисты (НСМПЛ), которая в окончательном виде запишется как

$$y = \left( \frac{y_m \cdot b_1^{-\frac{b_1}{1+b_1}} (1 + b_1)}{\exp\left(k_2 \left(x + \frac{\ln b_1}{1+b_1} - x_m\right)\right) + \exp\left(k_2 \left(x + \frac{\ln b_1}{1+b_1} - x_m\right)\right)} \right)^c, \quad (11)$$

где  $y_m$  – высота пика,  $x_m$  – положение максимума пика. Следующие параметры характеризуют (но не связаны однозначно с соответствующими критериями):  $b_1$  – несимметричность,  $k_2$  – ширину,  $c$  – островершинность и хвостатость.

Для решения вопроса о применимости той или иной модели при описании конкретной группы пиков необходимо предварительно изучить форму реальных аналитических пиков. Для этого удобно пользоваться критериями островершинности и хвостатости, предложенными в рамках контурной модели пика ( $v, t, t_1$ ), а также их соотношением ( $v/t$ ). Изучив диапазон изменения этих критериев и сравнив его с соответствующими теоретическими зависимостями для ряда моделей, можно сделать вывод о применимости тех или иных моделей для описания изученных пиков, полученных в определенных условиях.

Изучен характер изменения формы пика во всем аналитическом диапазоне изменения концентраций ряда элементов (Pb, Cd, Pb, Cu, Sb, Bi) в амальгаме для двух способов регистрации вольтамперограмм (ступенчатая и линейная развертка потенциалов, ртутно-плёночный цилиндрический электрод). Для этого получены серии пиков рассматриваемых элементов при различной концентрации элемента в амальгаме. Изменения concentra-

Таблица 4. Критерии островершинности и хвостатости для реальных пиков восьми элементов

Критерий	Элемент							
	Cd	Pb	Pb	Cu	Sb	Bi	As	Pt
$\bar{v}$	0.443	0.441	0.434	0.428	0.442	0.436	0.451	0.438
$v_{\min}$	0.423	0.434	0.415	0.395	0.439	0.427	0.445	0.434
$v_{\max}$	0.457	0.450	0.455	0.450	0.443	0.444	0.459	0.447
$\bar{t}$	0.373	0.368	0.360	0.327	0.367	0.344	0.364	0.350
$t_{\min}$	0.343	0.348	0.325	0.302	0.360	0.327	0.360	0.337
$t_{\max}$	0.430	0.382	0.415	0.353	0.377	0.365	0.373	0.370
$\bar{v}/\bar{t}$	1.190	1.202	1.210	1.308	1.203	1.267	1.238	1.250

ции элемента в амальгаме осуществляли либо путем увеличения концентрации ионов элементов в растворе при одинаковом времени предварительного электролиза (этап накопления), либо путем изменения времени накопления при неизменной концентрации ионов элементов в растворе. Показано, что для всех элементов форма пика изменяется примерно в одинаковых пределах при одинаковых диапазонах изменения концентраций элементов в амальгаме. При этом в случае линейной развертки потенциалов, по сравнению со ступенчатой, форма пиков изменяется значительно слабее.

С помощью предложенных функций проведено описание инверсионно-вольтамперометрических пиков восьми элементов (Cd, Tl, Pb, Sb, Cu, Bi, As (на золото-графитовом электроде) и Pt (на графитовом электроде)). В качестве критерия несовпадения модели с реальным пиком ( $R$ ) использовалось отношение площади, ограниченной линией теоретической модели и контуром пика, к площади под экспериментальным пиком

$$R = \frac{S_{\Delta y}}{S_{\text{эксп}}} . \quad (12)$$

В таблице 3 показано улучшение точности описания пиков при последовательном усложнении элементарных пиков разными видами модификаций (сначала несимметричными модификациями, а затем путем комбинирования их с симметричными). Цифра в ячейке таблицы представляет собой усредненное значение  $R$ , выраженное в процентах, для десяти пиков (взятых из различных экспериментальных серий, полученных в разные дни, на различных электродах) соответствующих элементов и моделей. Рядом с ней приведена дисперсия этого критерия. Для каждого экспериментального пика при его описании какой-либо моделью проведена оптимизация параметров нелинейным методом наименьших квадратов. В таблице 4 приведены усредненные значения и диапазон изменения критериев островершинности и хвостатости для этих же пиков что также необходимо при выборе наилучшей модели. Из числа изученных функций выбраны наиболее подходящие (с точки зрения точности и простоты) для описания ИВ-пиков.

Третья глава посвящена решению проблемы правильного учета остаточного тока. Для правильного разделения пиков, и вообще аппроксимации отдельного пика, необходимо произвести правильное вычитание остаточного тока. Нами реализовано два подхода к этой проблеме. Это интерполяция с помощью сплайнов участка остаточного тока, находящегося под пиком (или пиками), исходя из участков, не имеющих пиков. И второй подход – использование образа “чистого” остаточного тока (как правило, это кривая, зарегистрированная без стадии накопления), для компенсации нелинейной составляющей остаточного тока под пиком, в сумме с линейной функцией, характеризующей изменение его линейной составляющей. Второй подход оказался, в частности, очень полезным при

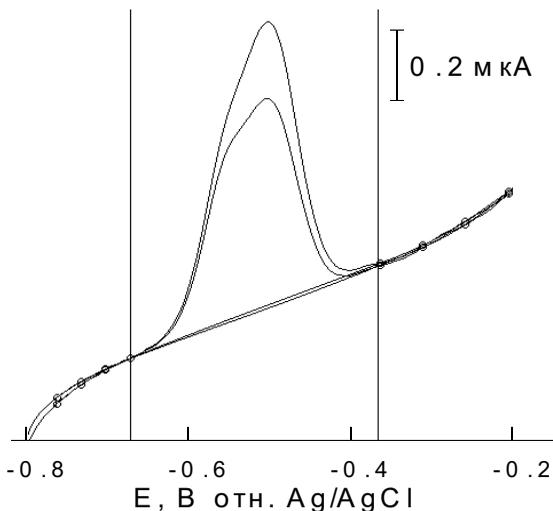


Рисунок 3. Иллюстрация аппроксимации остаточного тока сплайном степени 2.5 для обеих вольтамперограмм (смеси №1 и №2)

выделении аналитического пика As (на золото-графитовом электроде) в случае его сильного искажения сигналом Fe и остаточным током сложной формы.

Проведено сравнение описания остаточного тока кубическими сплайнами и сплайнами степени 2.5. Показано, что более устойчивым к случайному сдвигу узлов интерполяции является сплайн со степенью 2.5. Поэтому он вносит меньшую случайную погрешность по сравнению с кубическим сплайном. Проведено сравнение систематической составляющей погрешности, определяемое

из градуировочной характеристики (на примере Pt), вносимой при описании остаточного тока сплайном степени 2.5 и прямой линией. Показано, что при переходе к описанию базовой линии сплайнами, средняя систематическая погрешность уменьшается в 4.3 раза. Из рисунка 3 можно получить представление об описании остаточного тока сплайном степени 2.5.

В четвертой главе рассмотрено применение предложенного варианта разностного метода при обработке аналитических кривых.

Одним из важнейших условий при математическом разделении пиков является априорная оценка формы отдельных пиков. Это важно как для проверки адекватности модели отдельного пика, так и для предварительной оценки оптимизируемых параметров модели суммарного контура перекрывающихся пиков. Для этих целей нами был разработан метод определения формы отдельных пиков, исходя из первоначальной кривой и кривой с добавкой одного из элементов. Он основывается на гипотезе об аддитивности аналитического сигнала и не требует предварительного отделения базовой линии. Если положение и форма пика не изменились в результате увеличения концентрации аналита, то разница между первоначальным пиком и возросшим в результате добавки будет иметь такую же форму, что и пик в чистом виде (рисунки 4 и 5). Предполагается, что при изменении концентрации этого вещества не изменится характер базовой линии и доля мешающего компонента в суммарной кривой. Пред-

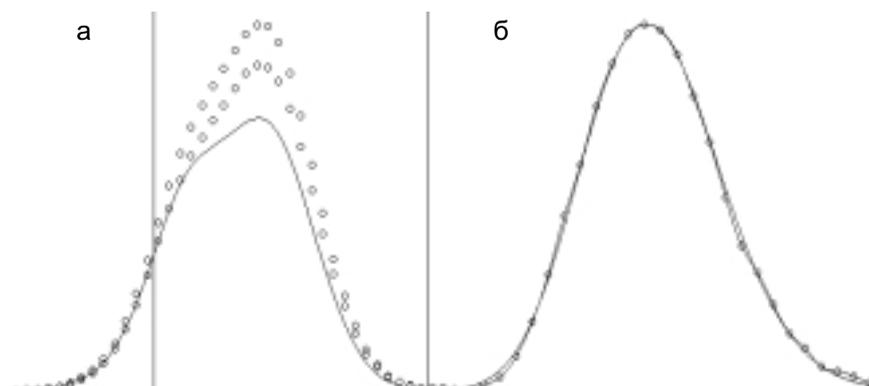


Рисунок 4. Иллюстрация компенсации случайного изменения высоты пиков (а) (кривые получены после вычитания остаточного тока, см. рисунок 3) точки – смесь №2, кривая – смесь №1. Полученная после этого разностная кривая (TI) и ее аппроксимация при помощи МПЛ<sub>124</sub> (б)

лагаемый метод позволяет определить форму сигнала более близкую к истинному значению, чем при использовании других известных методов.

Предлагаемый метод позволяет не только определить форму аналитического пика в случае его искажения, но и констатировать изменение формы пика в результате добавки аналита. Путем сравнения последовательных разностных кривых можно оценить наличие неаддитивности сигнала, что важно при вычислении концентрации методом добавок. Существенной особенностью является то, что при этом на заключение о наличии неаддитивности не влияет случайный разброс в высотах пиков. В инверсионной

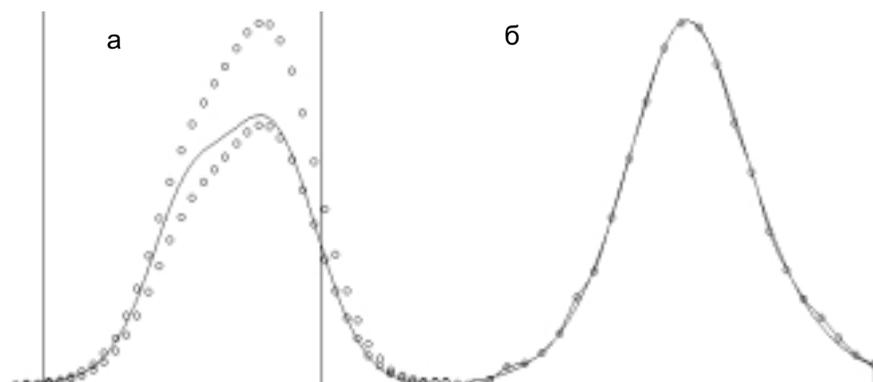


Рисунок 5. Иллюстрация определения формы второго пика (Cd), концентрация которого не изменилась (а) (те же кривые, что на рисунке 4). Полученная после этого разностная кривая и ее аппроксимация при помощи МПЛ<sub>124</sub> (б)

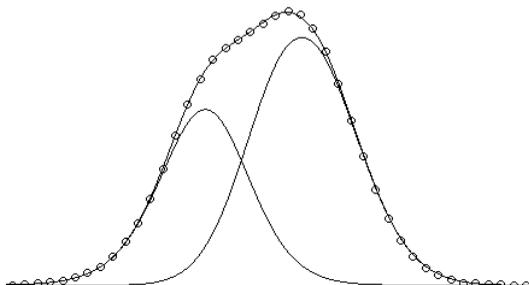


Рисунок 6. Аппроксимация суммарного контура перекрывающихся пиков. Точки – экспериментальный контур, кривые – парциальные пики и их сумма

вольтамперометрии, где воспроизводимость измерений невысокая, это особенно полезно.

С помощью сравнения последовательных разностных кривых показано, что изменение формы ИВ-пиков в случае со ступенчатой разверткой потенциалов намного больше, чем в случае с линейной разверткой потенциалов. Для ИВ-пиков Cd, Tl и Pb на ртутно-пленочном электроде, регистрируемых при линейной развертке потенциалов, аддитивность сохраняется практически во всем рабочем диапазоне анализатора ТА-1М.

В главе 5 продемонстрировано применение этих функций при математическом разделении перекрывающихся пиков некоторых пар элементов (Cd – Tl, Tl – Pb) методом подгонки кривых. Это наиболее распространенный метод математического разрешения сигналов. Он заключается в том, что строится общая модель суммарного контура перекрывающихся пиков, как сумма аппроксимационных моделей отдельных пиков. Затем, одним из методов оптимизации подбираются значения всех параметров этой модели. В качестве критерия оптимизации была выбрана сумма квадратов отклонений модели от реального контура. Исходя из найденных значений

Таблица 5. Проверка правильности разрешения перекрывающихся пиков методом «введено-найдено»

№ смеси	С, моль/дм <sup>3</sup> (введено, добавка)			найдено		R ×100%
	Cd	Tl	Pb	моль/дм <sup>3</sup>	%	
1, 2	–	0.98·10 <sup>-7</sup>	–	1.04·10 <sup>-7</sup>	106	0.56
2, 3	3.56·10 <sup>-7</sup>	–	–	3.12·10 <sup>-7</sup>	88	0.91
4, 5	–	1.27·10 <sup>-7</sup>	–	1.25·10 <sup>-7</sup>	98	0.61
5, 6	–	–	9.65·10 <sup>-8</sup>	8.71·10 <sup>-8</sup>	90	0.87

параметров, строятся отдельные пики, и задача разделения пиков считается решенной. Учет остаточного тока проводился путем его аппроксимации сплайнами степени 2.5 (рисунок 3). Априорная оценка формы отдельных пиков осуществлялась с помощью разностного метода (рисунки 4 и 5). Компенсация случайного изменения высоты пика, концентрация которого в растворе не изменилась, производится посредством совмещения обеих кривых на интервалах лежащих вне участка занимаемого пиком (вертикальные линии), форма которого определяется. В качестве алгоритма оптимизации нами был использован метод Ньютона-Рафсона. На рисунках 3–6 показана последовательность проведения разрешения перекрывающихся пиков Cd и Tl. В таблице 5 приведены результаты проверки правильности разделения пиков методом «введено-найденно» на модельных смесях. Смесь № 1 – исходный раствор Cd ( $2.67 \cdot 10^{-7}$  М) и Tl ( $2.74 \cdot 10^{-7}$  М), № 2 – после добавки Tl, № 3 – после добавки Cd. Смесь № 4 – исходный раствор Pb ( $9.65 \cdot 10^{-8}$  М) и Tl ( $7.34 \cdot 10^{-7}$  М), № 5 – после добавки Tl, № 6 – после добавки Pb.

## ВЫВОДЫ

1. Развита хемометрический подход к моделированию аналитических пиков, который дает возможность получения простых и универсальных моделей для описания той или иной группы экспериментальных пиков. Продемонстрировано его применение на примере инверсионной вольтамперометрии со ступенчатой и линейной разверткой потенциалов ряда металлов (Tl, Cd, Pb, Cu, Bi, Sb, As, Pt) при решении задачи математического разрешения перекрывающихся пиков в случае нелинейного остаточного тока.

2. Дана классификация (в рамках контурной модели пика) математических моделей аналитических пиков, которая основывается на модификациях и комбинациях элементарных пиков (пики Гаусса, Коши и производной логисты), а также конструировании пиков. Общее число шести-параметрических моделей, которые могут быть получены в рамках данной классификации, составляет более тысячи.

3. Предложены четыре общих независимых способа модификации любых нормированных по высоте и ширине пиков с целью получения функций, описывающих симметричные и несимметричные пики с различной островершинностью и хвостатостью: внутренняя степенная модификация; внешняя степенная модификация; преобразование в би-функцию, представленное единым выражением; логарифмическая модификация абсциссы.

4. Обобщены на случай любых нормированных пиков две комбинации пиков (аддитивная и вторая мультипликативная) и предложена новая (первая мультипликативная). Первая мультипликативная комбинация представляет собой произведение двух нормированных пиков в степенях сум-

ма которых равна единице. Вторая мультипликативная комбинация заключается в произведение двух пиков, имеющих различную ширину.

5. Все модификации и комбинации представлены в виде сохраняющем нормировку исходной функции пика по ширине и высоте. Развита два подхода к конструированию функций, имеющих форму пика: пики, образованные произведением двух монотонных функций, обладающих определенными свойствами, и пики, обратные U-образной функции.

6. Предложено два способа учета остаточного тока: посредством изменения линейной составляющей остаточного тока, полученного как вольтамперограмма, не имеющая пиков исследуемых элементов, и путем аппроксимации остаточного тока сплайн-функцией, основанной на полиноме дробной степени:  $a + bx + cx^2 + dx^{2.5}$ . Показано (на примере обработки сигнала Pt), что последний способ вносит меньшую случайную погрешность по сравнению с кубическими сплайнами, используемыми ранее, и имеет меньшую (в 4.3 раза) систематическую погрешность по сравнению с описанием базовой линии прямой.

7. Проведено сравнение точности описания различными типами функций, упомянутых в пп. 2–5, реальных аналитических пиков восьми элементов (Tl, Cd, Pb, Cu, Bi, Sb, As, Pt), полученных в методе анодной инверсионной вольтамперометрии со ступенчатой или линейной развертками потенциалов. Даны рекомендации по выбору наиболее подходящей модели для описания той или иной группы экспериментальных пиков.

8. Предложено по разности между двумя пиками, полученными при двух различных концентрациях аналита, определять форму этого пика в случае его сильного искажения нелинейным остаточным током и/или пиком мешающего элемента. Показана возможность определения поведения аналитического сигнала (аддитивного или неаддитивного) посредством сравнения двух последовательных разностных кривых исследуемого элемента при его трех различных концентрациях в растворе.

9. При реализации алгоритма математического разрешения, методом подгонки кривых, перекрывающихся пиков двух пар элементов (Cd – Tl, Tl – Pb) показана возможность применения одной из предложенных функций (МПЛ<sub>124</sub>), а также способа учета остаточного тока с помощью сплайнов дробной степени и разработанного варианта разностного метода оценивания формы парциальных пиков.

10. Способ учета остаточного тока путем привязки вольтамперограммы, снятой без накопления элемента, внедрен в ООО «НПП Техноаналит» г. Томск. Алгоритм привязки вошел в стандартное программное обеспечение к компьютеризированному вольтамперометрическому анализатору ТА-1. Способ учета остаточного тока путем его аппроксимации сплайном с дробной степенью внедрен при анализе минерального сырья в лаборатории геологии золота кафедры геологии и разведки МПИ ФГН ТПУ.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Стромберг А. Г., Городилова В. М., Романенко С. В. Математическая модель аналитического сигнала в форме несимметричного пика в инверсионной вольтамперометрии. // Электрохимич. методы анализа. Тезисы IV конференции по электрохимическим методам анализа 25–28 января 1994 г., Москва. – Москва: издат. отд. Библ. естеств. наук РАН. 1994. С. 35.

2. Стромберг А. Г., Городилова В. М., Романенко С. В. Математическое описание аналитического сигнала в виде несимметричного пика в инверсионной вольтамперометрии. // Ж. аналит. химии. 1994. 49, № 9. С. 941–945.

3. Стромберг А. Г., Романенко С. В. Аппроксимация вольтамперного сигнала, имеющего форму несимметричного пика, модифицированной бигауссовой функцией. // Электрохимия. 1995. 31, № 11. С. 1261–1265.

4. Романенко С. В. Определение параметров аналитического сигнала, имеющего форму пика, с помощью метода добавок. // Опыт, проблемы и перспективы развития химической науки и образования. Программа и материалы научно-практической конференции, посвященной 100-летию ТПУ 14–15 мая 1996 г., Томск. – Томск: ИПФ ТПУ. 1996. С. 53–54.

5. Романенко С. В., Захарова Э. А. К вопросу выделения пика мышьяка из суммарного сигнала железа и мышьяка в методе инверсионной вольтамперометрии. // Опыт, проблемы и перспективы развития химической науки и образования. Программа и материалы научно-практической конференции, посвященной 100-летию ТПУ 14–15 мая 1996г., Томск. – Томск: ИПФ ТПУ. 1996. С. 71.

6. Романенко С. В. Аппроксимация аналитического сигнала в виде несимметричного пика с помощью модифицированной производной логисты. // Ж. аналит. химии. 1997. 52, № 9. С. 908–912.

7. Stromberg A. G., Romanenko S. V. Determination of analytical signal true form in shape of peaks deformed by base line and/or other component signal. // International Congress on Analytical Chemistry. Moscow, Russia, June 15–21, 1997. Abstr. Vol. 1. G-66.

8. Романенко С. В., Акенеев Ю. А. Применение нелинейного метода стандартных добавок для повышения точности при определении органических веществ в природных и питьевых водах. // Качество – во имя лучшей жизни. Материалы II областной научно-практической конференции. Ноябрь 1997 г., Томск. – Томск: Издательство НТЛ, 1997. С. 110–111.

9. 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. 276–279.