

На правах рукописи

Романенко Элеонора Сергеевна

**Развитие и систематическое сравнение
способов характеристики свойств
аналитических сигналов в виде пиков
на примере инверсионной вольтамперометрии**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук



Томск 2003

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии Томского политехнического университета

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Марьянов Б. М.

кандидат химических наук, доцент
Каменев А. И.

Ведущая организация: Кемеровский государственный университет

Защита диссертации состоится «14» января 2004 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 Томского политехнического университета по адресу: Томск, пр. Ленина, 30

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

Автореферат разослан «11» декабря 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета канд. хим. наук, доцент



Гиндуллина Т. М.

Актуальность темы

При решении различных задач аналитической химии очень часто необходимо характеризовать форму получаемого аналитического сигнала (АС) и следить за возможным ее изменением. Знание формы необходимо при изучении влияния внешних факторов на АС, при изучении поведения аналитического отклика в результате изменения концентрации анализируемого компонента, при построении и использовании градуировочных характеристик, при изучении физико-химических процессов, лежащих в основе аналитических сигналов, например, при изучении механизма (стадий) электродных процессов в электроаналитической химии. Во многих случаях аналитический сигнал имеет форму пика. Характеристика формы группы пиков также важна при поиске оптимальных математических моделей сигналов, которые используются при разрешении перекрывающихся сигналов и применении других математических методов обработки сигналов, прежде всего, при сглаживании и при учете базовой линии.

В изученной нами литературе мы не обнаружили универсальных подходов, достаточно полно удовлетворяющих требованиям всего круга задач, связанных с изучением формы аналитического сигнала, а уже известные способы представления сигналов связаны с теми или иными ограничениями. В связи с этим актуальными являются поиск и развитие новых феноменологических способов характеристики свойств аналитических сигналов и сравнительный анализ различных подходов описания аналитических пиков. Для выбора наиболее приемлемого, в том или ином случае, способа характеристики свойств аналитических сигналов в виде пиков при решении различных задач, требующих знания формы сигнала, необходимо, с одной стороны, изучение влияния различных факторов на параметры формы пика, таких как уровень и относительная частота шума, учет базовой линии. С другой стороны, необходимо как выявление устойчивости параметров, так и выявление зависимости параметров формы пика от концентрации аналита.

Целью данной работы является развитие и систематическое сравнение способов характеристики свойств аналитических сигналов в виде пиков и их применение на примере инверсионной вольтамперометрии (ИВ) со ступенчатой и линейной разверткой потенциалов ряда металлов (Tl, Cd, Pb, Bi, Sb, Pt).

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

- Поиск новых способов характеристики свойств аналитических пиков. Выявление свойств, которые требуют количественной характеристики.
- Систематическое сравнение различных способов характеристики свойств аналитических пиков между собой, выявление их особенностей, достоинств и недостатков.
- Изучение влияния относительных уровня и частоты шума на численное определение параметров аналитического пика при характеристике его свойств различными способами.
- Изучение влияния степени дискретизации профиля аналитического сигнала на погрешность численного определения параметров аналитических пиков в рамках различных способов.

- Оптимизация дробной степени сплайна при описании нелинейного остаточного тока в инверсионной вольтамперометрии.
- Изучение поведения аналитических пиков ряда металлов в инверсионной вольтамперометрии с помощью различных способов характеристики свойств сигнала в виде пика.

Положения, выносимые на защиту

1. Общий подход представления аналитических сигналов в виде пиков с использованием параметров каркаса, образованного касательными в точках перегиба и асимптотами к ветвям аналитического сигнала, позволяет определить набор из семи независимых параметров для характеристики размера, положения и формы пика, что достаточно для решения большинства аналитических задач, в которых необходима характеристика формы АС.
2. Общий подход представления аналитических сигналов в виде пиков с помощью инкрементов, как характерных точек на разностных кривых между экспериментальным и базовым пиками, позволяет характеризовать особенности изменения формы аналитического сигнала в виде пика с высокой степенью чувствительности.
3. Найденные взаимосвязи между параметрами пика в различных способах представления аналитических сигналов позволяют сделать выбор в пользу того или иного способа представления пика в зависимости от поставленных задач.
4. Использование параметров, характеризующих свойства пика, позволяет оптимизировать дробную степень сплайна при аппроксимации нелинейной базовой линии под пиком с точки зрения снижения систематической и случайной составляющих погрешности определения параметров пика при ее учете.
5. Воспроизводимость параметров формы аналитических пиков в методе ИВ выше, чем воспроизводимость параметров, характеризующих величину пиков, в контурном и каркасном способах.
6. В ряде случаев в методе ИВ наилучшие результаты дает использование высоты каркаса в связи с наибольшей устойчивостью при численном определении величины параметра и большим по сравнению с высотой пика диапазоном линейности градуировочной характеристики. Хотя наилучшую линейность градуировочной характеристики дает использование площади под пиком, погрешность учета остаточного тока вносит существенную случайную погрешность при определении величины площади, что может приводить к большим погрешностям определения, особенно, в области малых концентраций аналита.

Научная новизна

- Предложен и развит общий подход представления аналитических сигналов в виде пиков с использованием параметров каркаса, образованного касательными в точках перегиба и асимптотами к ветвям аналитического сигнала.
- Предложен и развит общий подход представления аналитических сигналов в виде пиков с помощью инкрементов, как характерных точек на разностных кривых между экспериментальным и базовым пиками.
- Впервые проведен сравнительный анализ различных способов характеристики свойств пиков. Найдены взаимосвязи между схожими параметрами формы пика, при различных способах представления пика.
- В результате исследования влияния уровня и относительной частоты шума на параметры пика показана различная устойчивость параметров в рамках изученных способов представления пика.
- Предложено оптимизировать дробную степень сплайна при учете остаточного тока в ИВ с помощью параметров, характеризующих свойства аналитического пика.

Научная ценность

На основе систематического изучения различных способов характеристики формы аналитических сигналов выявлены особенности и найдены границы применимости этих способов, определены достоинства и недостатки каждого из способов характеристики свойств пиков, что имеет значение не только в области аналитической химии, но и в других областях естествознания, где необходимо выявление корреляционных зависимостей между видом, размером и формой аналитического сигнала в виде пика и физическими параметрами изучаемых процессов.

Практическая значимость состоит в том, что сравнительный анализ различных способов представления пиков позволяет сделать выбор в пользу применения того или иного способа представления пика, исходя из специфики обрабатываемых данных. Предложенная оптимизация дробной степени сплайна при учете криволинейного остаточного тока в ИВ со ступенчатой и линейной разверткой потенциалов позволяет снизить искажения при измерении аналитического сигнала.

Предложенные способы характеристики свойств пиков позволяют точно описать свойства аналитических сигналов, что необходимо, в свою очередь, для построения математических моделей сигналов, проведения разрешения перекрывающихся пиков, выявления влияния экспериментальных факторов на аналитический сигнал.

В связи с более широким диапазоном линейности параметра высоты каркаса по сравнению с высотой пика в ИВ его можно использовать для построения градуировочных характеристик аналитических сигналов.

Апробация работы. Основные результаты работы в период выполнения докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и симпозиумах: на V Всероссийской конференции с участием стран СНГ «Электрохимич. методы анализа» (Москва 1999 г.), на симпозиуме «Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии» (Томск, 2000 г.), на региональной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии» (Пермь, 2002 г.), 8-th Scandinavian Symposium on Chemometrics (Mariehamn, Åland (Finland), 2003), а также на научных семинарах кафедры физической и аналитической химии Томского политехнического университета.

Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 8 научных работах, из них: три статьи — в центральных российских 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 110 страниц без учета списка литературы. Число рисунков — 37. В списке литературы 163 названия.

Основное содержание работы

В первой главе приводится литературный обзор, посвященный описанию современного состояния некоторых вопросов общей теории аналитической химии. Показано, что внимание исследователей привлекает исследование формы пиков, а также ее связь с параметрами процессов, лежащих в основе аналитического сигнала. Рассмотрены наиболее часто встречающиеся модели, связь их параметров со свойствами аналитических сигналов, их достоинства, недостатки и области применения. Выявлены известные способы характеристики свойств аналитических сигналов в виде пиков (контурный способ характеристики и способ с использованием статистических моментов распределения). Выделены группы параметров, характеризующих положение, размеры, форму аналитических пиков. Обсуждена проблема учета базовой линии (остаточного тока в вольтамперометрии).

Вторая глава посвящена развитию каркасного способа характеристики свойств аналитических сигналов в виде пиков. Пик можно представить в виде каркаса, образуемого касательными, проведенными к точкам перегиба на обеих ветвях пика, и асимптотой ветвей. Уравнение касательной к точке перегиба на ветви пика в безразмерных координатах имеет вид

$${}^k q = \hat{A} + \hat{B}p .$$

Индекс (^) – значение параметра, связанного с каркасом; индекс (k) относится к координатам касательной.

На рисунке 1 представлен симметричный пик в общем виде и показан гео-

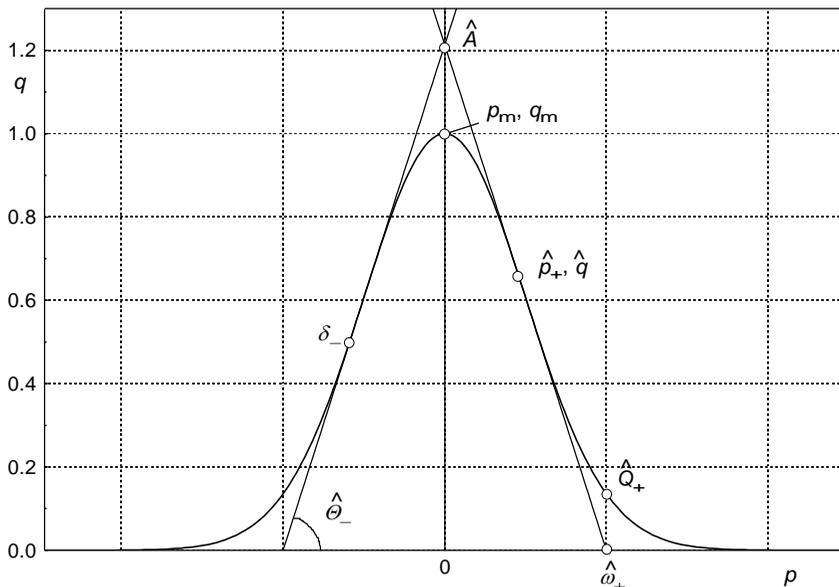


Рис. 1. Схематичное изображение симметричного пика с использованием представления о каркасе, образованного касательными, проведенными к точкам перегиба на ветвях пика, и асимптотой ветвей

метрический смысл параметров каркаса. В таблице 1 представлены общие формулы для расчета параметров пика. Так как пик в общем случае несимметричный, то для различия левой ветви (с отрицательными значениями абсциссы) и правой ветви (с положительными значениями абсциссы) используются нижние индексы (–) и (+) соответственно.

Основные свойства пиков, представленных в виде треугольных каркасов, рассмотрены на примере трех элементарных функций: пика Гаусса, пика производной логисты, пика Коши. Выявлены взаимосвязи параметров каркасов этих функций.

Выделен минимальный набор взаимонезависимых параметров каркасного способа, характеризующих размеры пика (\hat{A} – высота каркаса, $\hat{\omega}$ – ширина основания каркаса), положение (\hat{p}_A – абсцисса вершины каркаса), форму (\hat{v} – «островершинность», \hat{t} – «хвостатость», $\hat{b} = \hat{\omega}_+ / \hat{\omega}$, $\Delta b = (\hat{\omega}_+ + \hat{\omega}_-) / \hat{\omega}$ – несимметричность).

В третьей главе рассмотрен новый способ характеристики формы пиков с помощью инкрементов.

Предложено для характеристики формы пика использовать характерные точки на разностных кривых между ветвями экспериментального пика (базового пика БП) и феноменологической функцией пика (пика сравнения ПС), которые нормированы к одинаковой полуширине на выбранном уровне. Координата

Таблица 1. Расчетные формулы и соотношения основных параметров трех элементарных пиков с использованием представления о треугольном каркасе при нормировке $p_m = 0$, $\hat{\omega} = 1$, $\hat{A} = 1$

Параметр	Элементарные функции			Расчетные формулы
	Гаусса	Производная логисты	Коши	
\hat{p}_{\pm}	$\pm \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} \frac{\ln(\hat{v})}{(\ln(\hat{v}) + \sqrt{3})}$; $\hat{v} = (2 \pm \sqrt{3})$	$\pm \frac{1}{6}$	$q''(\hat{p}) = 0$
\hat{q}	$\frac{1}{2}$	$1 / \left(1 + \frac{\ln(\hat{v})}{\sqrt{3}} \right)$	$\frac{2}{3}$	$q(\hat{p})$
\hat{B}_{\pm}	∓ 2	∓ 2	∓ 2	$q'(\hat{p})$
\hat{A}	1	1	1	$\hat{q} - \hat{B}\hat{p}$
$\hat{\omega}_{\pm}$	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	$-\frac{\hat{A}}{\hat{B}_{\pm}}$
\hat{Q}	$\frac{1}{2} e^{-3/2}$	$q(\hat{\omega})$	$\frac{2}{9}$	$q(\hat{\omega})$
\hat{t}	$\frac{1}{2} e^{-3/2}$	$q(\hat{\omega})$	$\frac{2}{9}$	$\frac{\hat{Q}}{\hat{A}}$
$\hat{v} = q_m$	$\frac{\sqrt{e}}{2}$	$\frac{3/2}{\left(1 + \frac{\ln(\hat{v})}{\sqrt{3}} \right)}$	$\frac{8}{9}$	$\frac{q_m}{\hat{A}}$
$\frac{\hat{v}}{\hat{t}}$	e^2	$\frac{(\hat{v}e^{\sqrt{3}} + 1)^2}{4\hat{v}e^{\sqrt{3}}}$	4	$\frac{\hat{v}}{\hat{t}}$

ты этих точек характеризуют отклонения формы экспериментального пика от пика сравнения и называются инкрементами.

Для определения инкрементов могут быть использованы разности: между ординатами пиков, между их абсциссами, а также, в некоторых случаях, можно использовать произведение этих разностей. Выделено несколько инкрементов: по положению экстремума разности, по высоте экстремума, по амплитуде. Также можно выделить инкременты в области вершины и в области основания («хвостов») пика.

В качестве пиков сравнения могут быть использованы три элементарные функции пиков: функция Гаусса (ПГ), функция производной логисты (ПЛ) и функция Коши (ПК).

На основании модельных аналитических сигналов с использованием функций элементарных пиков и при анализе экспериментальных данных выявлено, что предпочтительней использовать нормировку пиков по ширине каждой ветви на уровне 0.2 высоты пика, поскольку в этом случае получаются сравнимые значения инкрементов в области вершины и основания (хвоста) пика.

На примере аналитической серии ИВ-пиков Т1 со ступенчатой разверткой потенциала продемонстрирована возможность детальной характеристики изменения формы сигнала в процессе изменения концентрации иона таллия в растворе. В частности показано, что форма левой ветви практически не изменяется в данной серии по сравнению с правой ветвью, которая претерпевает существенное изменение формы. Данный вывод хорошо согласуется с данными, полученными при применении параметров с использованием контурного способа характеристики формы пика. Отличие этих способов характеристики формы пиков заключается в том, что в случае инкрементов мы можем, подбирая подходящий пик сравнения, регулировать чувствительность инкремента к изменению формы пика в конкретной экспериментальной серии.

Таким образом, инкременты можно использовать для характеристики формы экспериментальных пиков, например, при изучении влияния экспериментальных параметров на особенности исследуемого аналитического сигнала. Для успешного применения данного подхода необходимо предварительно решить вопрос о наиболее удобном для данного конкретного случая инкременте и подобрать наиболее подходящий пик сравнения.

Четвертая глава посвящена систематическому сравнительному анализу контурного, каркасного способов характеристики свойств аналитических сигналов в виде пиков и способа представления свойств пиков с помощью статистических моментов распределения.

Для сравнения вышеперечисленных способов были выделены группы аналогичных параметров пика, представленных разными способами: параметры положения, параметры размера, параметры формы. Сравнение проводилось в каждой из групп параметров.

В качестве универсальной модели симметричного пика была выбрана функция Коши с внешней и внутренней степенными модификациями (МПК₁₂):

$$q = \left(1 + \left(2^{1/c_2} - 1\right) |2p|^{2c_1}\right)^{-c_2}.$$

Значения c_1 и c_2 подбирались таким образом, чтобы значения островершинности ν и хвостатости t контурного способа были взаимонезависимы то есть, чтобы при изменении формы в области вершины (в определенном диапазоне значений ν) параметр, характеризующий форму пика в области хвоста, не менялся, и наоборот.

Значения t , ν варьировались от 0.15 до 0.95 с шагом 0.05. При условии независимости t , ν определялись значения c_1 и c_2 по формулам:

$$v = 1 - \left(\frac{0.8^{-1/c_2} - 1}{2^{1/c_2} - 1} \right)^{1/2c_1}, \quad t = 1 - \left(\frac{0.2^{-1/c_2} - 1}{2^{1/c_2} - 1} \right)^{1/2c_1}.$$

Для каждой пары полученных значений c_1 и c_2 рассчитывались параметры функции МПК₁₂ каждого способа представления пика.

Было проведено сравнение и найдены взаимосвязи параметров формы контурного и каркасного способов характеристики свойств пиков, а также контурного способа и способа характеристики свойств пика с помощью статистических моментов распределения.

Получены зависимости значений параметров \hat{v} от значений параметров v и t контурного способа, а также зависимости значений параметров \hat{t} от значений параметров v и t контурного способа в диапазоне возможной вариации формы сигнала в рамках выбранной модели. Таким образом определена соразмерность между аналогичными параметрами. Следует отметить, что полученные зависимости в общем случае имеют достаточно сложный характер, однако в области реально наблюдаемой вариации формы сигнала в ИВ (по литературным источникам) зависимости аналогичных параметров ($\hat{v}(v)$, $\hat{t}(t)$) имеют близкий к линейности характер, а взаимосвязь между параметрами \hat{v} и t , \hat{t} и v практически отсутствует. Это говорит о схожести поведения аналогичных параметров контурного и каркасного способов.

Получены аналогичные зависимости эксцесса (E) — параметра формы пика в рамках способа, основанного на использовании статистических моментов, — от значений параметров v и t контурного способа, а также зависимости E от комбинированного параметра v/t . Полученные зависимости E от v , t и v/t имеют экстремальный или сложный нелинейный характер в области реально наблюдаемой вариации формы сигнала в ИВ. Это говорит о некорректности использования эксцесса для характеристики формы реальных аналитических пиков в ИВ. В частности показано, что эксцесс может принимать одинаковые значения для пиков существенно различной формы.

С использованием модельных пиков Гаусса и Коши исследовано влияние степени дискретизации профиля аналитического сигнала на погрешность численного определения параметров каркаса, контура и статистических моментов пика с учетом возможного несовпадения истинной абсциссы вершины пика с шагом дискретизации. Показано, что при дискретизации более 15 точек на ширину полупика отклонение от истинного значения для всех основных параметров каркаса составляет менее одного процента. В рамках контурного способа при дискретизации более 12 точек на ширину полупика отклонение от истинного значения для всех основных параметров контура составляет менее одного процента. Для площади под пиком (нулевой статистический момент) при дискретизации более 8 точек на ширину полупика отклонение от истинного значения составляет менее одного процента.

Было проведено исследование влияния относительных уровня и частоты

шума на значения параметров пиков при их численном определении. Результаты получены на модели, основанной на пике Коши с добавлением экспериментального шума различного уровня и различной относительной частотой (для этого изменялась степень дискретности контура пика при постоянной дискретности шума). В качестве экспериментального шума использовался реальный шум, наблюдаемый при работе с вольтамперметрическим анализатором ТА-1, с нормировкой средней амплитуды шума к единице. Уровень шума (отношение шум/сигнал) варьировался от 10^{-6} до 0.09. Для статистической оценки степени влияния шума на параметры были использованы данные, полученные при 30-ти вариациях шума. Получены зависимости для всех параметров контурного способа и способа, основанного на использовании статистических моментов. Выявлено, что для вычисления параметров каркасного способа необходимо полное отсутствие шума. Это связано с использованием алгоритма расчета параметров, основанного на численном дифференцировании. Так как точка перегиба ветви пика определяется по второй производной, то при наложении шума наблюдаются локальные перегибы и численные значения координат точки перегиба вычислить невозможно без привлечения способов дополнительного подавления шума (сглаживания).

Для параметров контурного способа показано, что при увеличении отно-

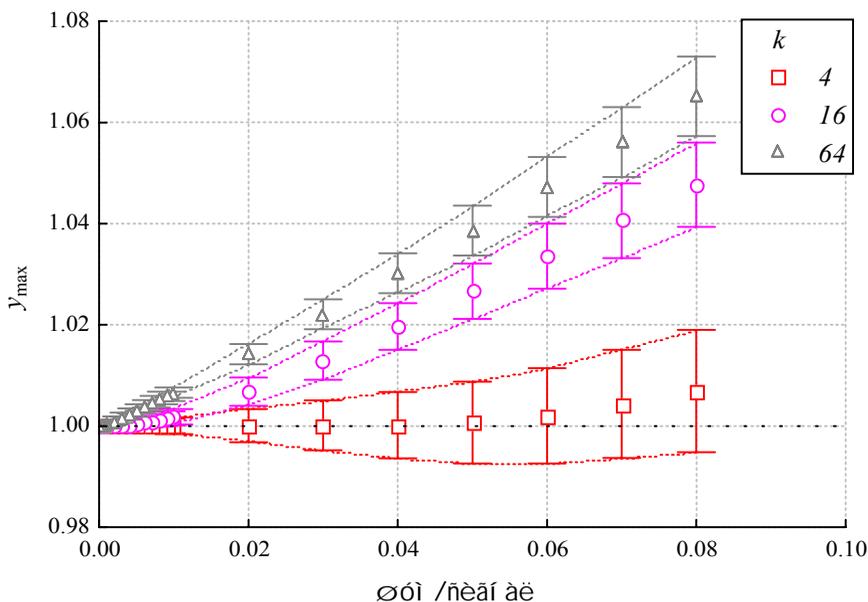


Рис. 2. Зависимость высоты контура пика y_{\max} от относительного уровня и дискретизации шума с указанием интервалов стандартных отклонений. k характеризует относительную частоту шума, чем больше значение k , тем выше условная относительная частота шума.

сительной частоты шума увеличивается систематическая погрешность. На рис. 2 приведены зависимости высоты пика от относительного уровня шума для различных относительных частот с указанием стандартных отклонений значений параметра при вариации шума. Аналогичным образом выглядят зависимости для других параметров контурного способа.

Для площади под пиком (нулевой статистический момент) показано, что при уровне шума 0.09 относительная систематическая погрешность составляет 0.1 % (при $k = 2$) и уменьшается при увеличении относительной частоты шума, относительное стандартное отклонение составляет 1 % при $k = 2$.

В пятой главе рассмотрены примеры использования способов комплексной характеристики свойств аналитических пиков для решения некоторых аналитических задач.

Была изучена устойчивость параметров каркасного, контурного способов и способа статистических моментов распределения на примере воспроизводимости ИВ-пиков Tl, Cd, Bi. Значения полученных параметров и их относительные стандартные отклонения приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что параметры размера пика каркасного и контурного способов обладают меньшей устойчивостью, чем параметры, характеризующие форму пика. Величины стандартных отклонений параметров формы меньше приблизительно на порядок. А параметры эксцесса и скошенности обладают значительной неустойчивостью, связанной с их неселективностью, что было показано в четвертой главе на модельных пиках.

Таким образом, даже для метода ИВ, в котором наблюдается достаточно низкая воспроизводимость параметров размера, воспроизводимость формы аналитических сигналов внутри каждой аналитической серии достаточно высокая. Это обосновывает применение точных численных методов обработки аналитических данных в ИВ и заставляет более внимательно относиться к задаче выбора адекватной математической модели, описывающей аналитический сигнал.

Было изучено влияние дробной степени сплайна при учете нелинейного остаточного тока на параметры каркасного, контурного способов и способа характеристики пика с помощью статистических моментов. К модельному пику Коши добавлялся экспериментальный остаточный ток. Затем базовая линия описывалась сплайн функцией с дробной степенью. Степень сплайна варьировалась от 2.0 до 4.0 с шагом 0.2. Ближайшие к пику узлы «привязки» сплайна подвергались псевдослучайному сдвигу, так как алгоритм «привязки» аппроксимационной функции предусматривает расстановку ближайших к пику узлов вручную.

Выявлено, что для каркасного способа систематическая составляющая погрешности определения высоты каркаса не значима при степени сплайна 2.6–3.0, относительное стандартное отклонение составило 1.4 %. Для контурного способа систематическая составляющая погрешности определения высоты пика незначима при степени сплайна 2.6–2.8, относительное стандартное отклонение составило 1.6 %. При определении площади под пиком систематическая

Таблица 2. Значения основных параметров, характеризующих положение, размер и форму аналитических пиков Т1 (I), Cd (II), Bi (III) с использованием способов характеристики свойств аналитических пиков с помощью контура, статистических моментов распределения, каркаса. n — число обработанных ИВ-пиков

Параметр	T1, $n = 24$		Cd, $n = 12$		Bi, $n = 14$	
	выборочное среднее	относительное стандартное отклонение	выборочное среднее	относительное стандартное отклонение	выборочное среднее	относительное стандартное отклонение
$x_{\max}, B^{1)}$	-.431	.0010	-.503	.0019	-.001	.0025
$M_1, B^{1)}$	-.437	.0009	-.504	.0017	-.005	.0027
$\hat{x}_A, B^{1)}$	-.428	.0010	-.501	.0020	.001	.0027
$y_{\max}^{2)}$	8.27	.019	2.03	.070	1.90	.046
$M_0^{2)}$	395	.015	45	.074	31	.072
$\hat{A}^{2)}$	10.78	.018	2.41	.070	2.33	.044
$D^{2)}$.132	.0056	.057	.0070	.044	.024
$M_2^{2)}$.003	.0052	.00091	.052	.0007	.45
$\hat{\omega}^{2)}$.214	.0062	.098	.0074	.074	.026
b	.477	.0015	.483	.0013	.490	.0020
$S^{1)}$	-.16	.016	-.017	.15	-1.89	.52
\hat{b}	.455	.0028	.458	.0032	.462	.0060
Δb	-.045	.0030	-.035	.0027	-.021	.0040
$\Delta \hat{b}$	-.090	.0056	-.084	.0064	-.08	.012

Таблица 2. Продолжение

Парметр	Т1, n = 24		Сд, n = 12		В1, n = 14	
	выборочное среднее	относительное стандартное отклонение	выборочное среднее	относительное стандартное отклонение	выборочное среднее	относительное стандартное отклонение
v	.390	.0011	.446	.0011	.433	.0016
$E^{(1)}$.11	.034	1.3	.56	8.6	2.9
\hat{v}	.766	.0024	.839	.0029	.819	.0035
t	.321	.0012	.380	.0024	.344	.0030
\hat{t}_-	.114	.0012	.142	.00096	.123	.0060
\hat{t}_+	.102	.0026	.146	.0028	.105	.0034

Форма вписаны и
основания (хвоста)

1) Стандартные отклонения вычислены для размерных параметров (не нормированы).

2) Стандартные отклонения нормированы к значениям параметров

Примечание: M_0, M_1, M_2 — статистические моменты, E, S — коэффициенты эксцесса и скошенности. Параметры с индексом (^) — параметры каркасного способа (см. табл. 1). $y_{\max}, x_{\max}, D, b, \Delta b, t, v$ — параметры контурного способа характеристики свойств пика.

составляющая погрешности определения не значима при степени сплайна 2.0–2.4, относительное стандартное отклонение составило 5 %. Для всех способов случайная составляющая уменьшается с увеличением степени сплайна.

Влияние учета базовой линии также было изучено для параметров положения и формы аналитических пиков. На рис. 3 показаны зависимости стандартных отклонений параметров острровершинности и хвостатости контурного и каркасного способов представления пиков.

Изучены зависимости параметров контурного, каркасного способов представления пика и представления пика с помощью статистических моментов от концентрации определяемого компонента в анализируемом растворе. Выявлено (см. рис. 4), что расширение диапазона линейности градуировочной характеристики возрастает в ряду: высота пика, высота каркаса, площадь под пиком. На рис. 5 видно, что наблюдаемая нелинейность градуировочной характеристики в области больших концентраций связана с изменением формы пика в области вершины. Поскольку в каркасном способе высота каркаса определяется касательными к точкам перегиба и неявно связана с точками области вершины пика, то наблюдается расширение диапазона линейности градуировочной характеристики.

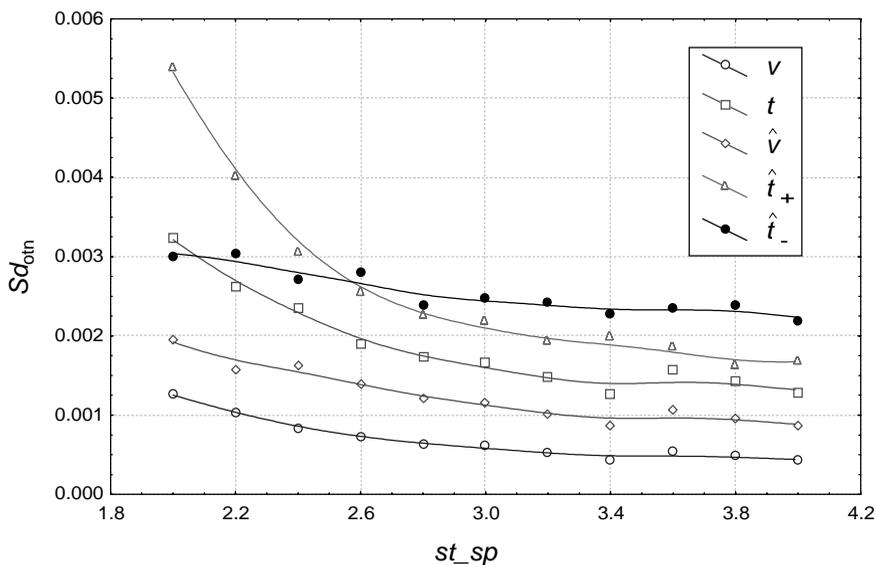


Рис. 3. Зависимость относительных стандартных отклонений Sd_{om} острровершинности v , хвостатости t контурного способа, острровершинности \hat{v} , хвостатости левой \hat{t}_- и правой \hat{t}_+ ветвей каркасного способа представления пика от степени сплайн-функции st_{sp}

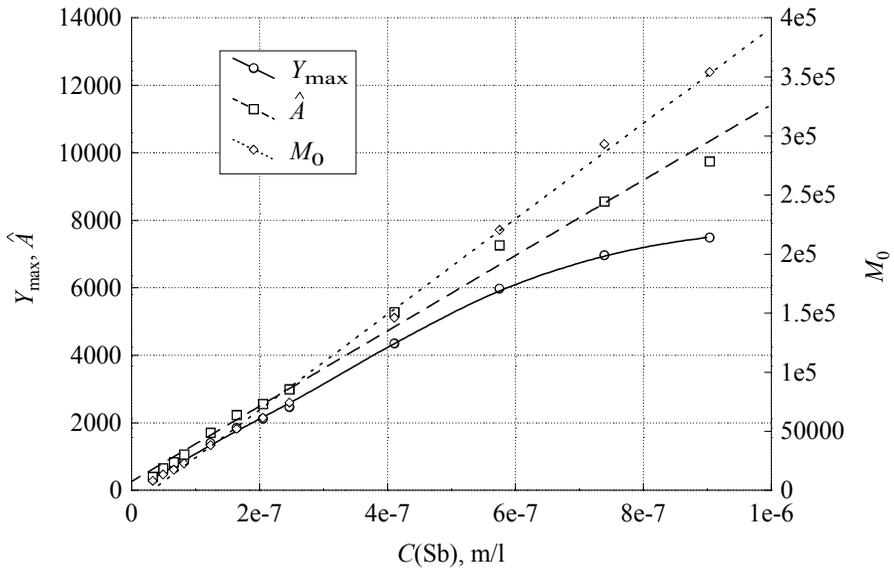


Рис. 4. Зависимости высоты пика утах, высоты каркаса \hat{A} , площади под пиком M_0 аналитического сигнала сурьмы от концентрации (C , моль/л) в модельном растворе

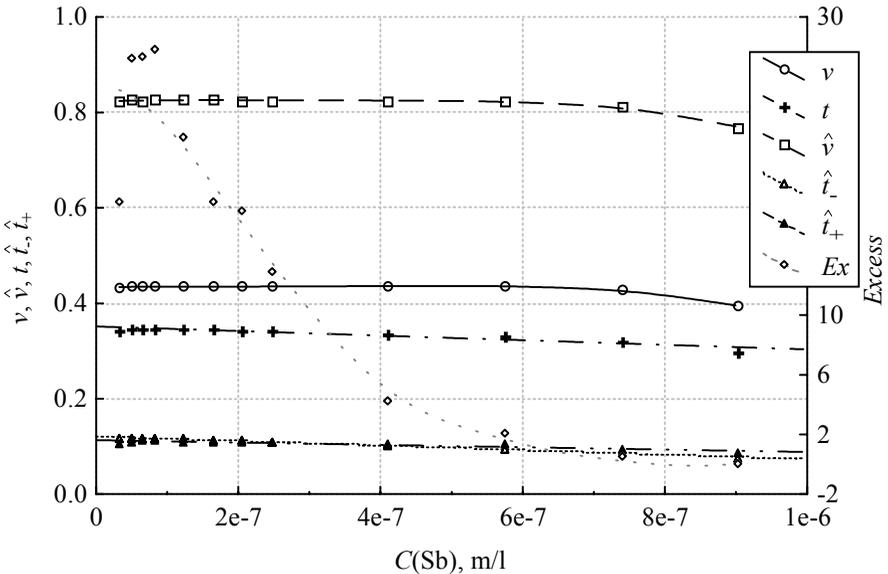


Рис. 5. Зависимости параметров острровершинности ν , $\hat{\nu}$, хвостатости t , \hat{t} контура и каркаса соответственно, эксцесса пика E аналитического сигнала сурьмы от концентрации (C , моль/л) в модельном растворе \hat{t}

Выводы

1. На основе систематического изучения различных способов характеристики формы аналитических сигналов выявлены особенности и найдены границы применимости этих способов, определены достоинства и недостатки каждого из способов характеристики свойств пиков.
2. Предложен общий подход представления параметров аналитических сигналов в виде пиков с использованием параметров каркаса, образованного касательными к точкам перегиба и асимптотами ветвей аналитического сигнала, позволяющий количественно характеризовать форму пика с достаточной точностью для решения большинства аналитических задач, в которых необходима характеристика формы АС. Выделен минимальный набор взаимонезависимых параметров, позволяющих характеризовать положение, размер и форму аналитического пика.
3. Предложен общий подход представления параметров аналитических сигналов в виде пиков с помощью инкрементов, как характерных точек на разностных кривых между экспериментальным и базовым пиками, позволяющий характеризовать особенности изменения формы пика с высокой степенью чувствительности. Выявлены параметры, позволяющие характеризовать особенности изменения формы пика в области вершины и основания («хвоста») в сравнении с базовой функцией. Предложено рассматривать отклонения в девяти различных системах координат в зависимости от особенностей формы изучаемого аналитического сигнала.
4. Получена взаимосвязь между аналогичными параметрами различных способов представления пиков. Показана схожесть характеристик параметров контурного и каркасного способов в области реально наблюдаемой вариации формы сигнала в ИВ. Способ статистических моментов оказался непригодным для характеристики формы аналитических сигналов в виде пиков в методе ИВ.
5. Установлена зависимость величины погрешности определения параметров в каркасном способе представления пиков от степени дискретизации профиля анализируемого пика.
6. Параметры размера для способа статистических моментов показали большую устойчивость к влиянию шума по сравнению с контурным способом, в то время как параметры формы — меньшую. Наиболее выражено влияние шума на параметры каркасного способа характеристики свойств пика и представления формы пика с помощью инкрементов.
7. Использование параметров, характеризующих свойства пика, позволяет оптимизировать дробную степень сплайна при аппроксимации нелинейной базовой линии под пиком. Оптимальный диапазон дробной степени сплайна составляет 2.6–2.8 в области вогнутого характера изменения остаточного тока для ИВ на ртутно-пленочных электродах.
8. Для построения градуировочных характеристик аналитического пика в рамках изученных способов характеристики его свойств необходимо

использовать соответствующий параметр размера (площадь под пиком, высота пика и высота каркаса). Показано, что в ряде случаев в методе ИВ наилучшие результаты дает использование высоты каркаса в связи с наибольшей устойчивостью при численном определении величины параметра и большим по сравнению с высотой пика диапазоном линейности градуировочной характеристики. Хотя наилучшую линейность дает использование площади под пиком, погрешность учета остаточного тока вносит существенную случайную погрешность при определении величины площади, что может приводить к большим погрешностям определения, особенно, в области малых концентраций аналита.

Основное содержание работы изложено в следующих работах:

1. Романенко С. В., Романенко Э. С. Об аппроксимации базовой линии в инверсионной вольтамперометрии сплайн-функцией степени 2,5 // Электрохимич. методы анализа. Тезисы V Всероссийской конференции с участием стран СНГ, 6—8 декабря 1999 г., Москва. – Москва: ОНТИ ГЕОХИ РАН. 1999. С. 195—196.
2. Стромберг А. Г., Романенко С. В., Романенко Э. С. Систематическое исследование элементарных моделей аналитических сигналов в виде пиков и волн // Журн. Аналит. химии. 2000. Т. 55, № 7. С. 687—697.
3. Стромберг А. Г., Романенко С. В., Романенко Э. С. О возможности характеристики формы ИВ-пика на основании вида разностной кривой между экспериментальным и элементарным пиками // Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии. Материалы симпозиума, Томск, 28 сентября—1 октября 2000 г. Томск: Изд-во ТПУ, 2000. С. 300.
4. Романенко С. В., Романенко Э. С., Колпакова Н. А. Применение сплайн-функции дробной степени для описания базовой линии при определении платины методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. Аналит. химии. 2001. Т. 56, № 1. С. 60—64.
5. Стромберг А. Г., Романенко Э. С., Романенко С. В. О возможности характеристики формы аналитических пиков на основании вида разностной кривой на примере инверсионной вольтамперометрии // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45, № 3. С. 102—105.
6. Романенко С. В., Романенко Э. С., Стромберг А. Г. О возможностях различных способов характеристики свойств аналитических пиков // Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии. Материалы и тезисы докладов региональной научной конференции, Пермь, 26—27 сентября 2002. С. 133.
7. Romanenko S. V., Stromberg A. G., Selivanova E. V., Romanenko E. S. Resolution of the overlapped peaks in the case of liner sweep anodic stripping voltammetry via curve fitting // 8-th Scandinavian Symposium on Chemometrics, Mariehamn, Aland (Finland), 14—18 June, 2003. P33.

8. *Romanenko S. V., Romanenko E. S., Stromberg A. G.* Features of various ways of analytical peak characterization // 8-th Scandinavian Symposium on Chemometrics, Mariehamn, Aland (Finland), 14–18 June, 2003. P29.

