Химия

УДК 543.522;543.08

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА МНОГОВАРИАНТНОГО РАЗРЕШЕНИЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Е.В. Ларионова, Х.М. Диаз-Круз*, С.В. Романенко

Томский политехнический университет *Университет Барселоны, Испания E-mail: evl@tpu.ru

Модифицирован алгоритм многовариантного разрешения вольтамперометрических данных с оптимизацией методом переменных наименьших квадратов с использованием эффективной математической модели. На основе единой системы классификации моделей аналитических сигналов в виде пиков выбрана математическая модель вольтамперометрического сигнала, которая является логарифмической модификацией абсциссы функции производной логисты. Показано применение модифицированного алгоритма разрешения при исследовании комплексообразования цинка с глютатионом методом дифференциальноимпульсной полярографии.

Ключевые слова:

Многовариантное разрешение, алгоритм, моделирование, математическая модель, аналитический сигнал, полярография. *Key words:*

Multivariate resolution, algorithm, modeling, peak model, analytical signal, polarography.

Введение

Многомерные данные, полученные с помощью вольтамперометрических методов и имеющие плохое разрешение, затрудняют интерпретацию результатов, особенно, в пищевой промышленности, фармации, при анализе объектов окружающей среды. В последние годы применение хемометрических процедур разрешения становится неотъемлемой частью при исследовании различных физикохимических процессов вольтамперометрическими методами. Метод многовариантного разрешения с оптимизацией методом переменных наименьших квадратов (МР-ПНК) включает несколько хемометрических процедур, основанных на факторном анализе, и многовариантное разрешение с оптимизацией методом наименьших квадратов. В работах [1-8] метод МР-ПНК применяли для разрешения серий данных, полученных в различных вольтамперометрических методах, при исследовании комплексообразования металлов с органическими лигандами [1–7] и оценке кинетических констант [8]. Экспериментальные данные моделируются как феноменологическими функциями, так и с помощью физико-химического подхода.

Таким образом, целью данной работы является развитие метода многовариантного разрешения с оптимизацией методом переменных наименьших квадратов на примере вольтамперометрии.

Метод МР-ПНК основан на применении семейства статистических процедур с целью выделения источников вариаций (химических или физических) в наборе экспериментальных данных. Процесс анализа данных методом МР-ПНК состоит из нескольких частей: предварительная оценка количества компонентов в смеси с помощью разложения матрицы на сингулярные значения, оценка профиля сигнала и характера изменения профиля в зависимости от изменения фактора (концентрации) с помощью эволюционного факторного анализа и оптимизации методом переменных наименьших квадратов [9].

Алгоритм разрешения методом МР-ПНК реализован в программной среде Matlab 6 [10].

В вольтамперометрии форма сигнала, как правило, изменчива и зависит от условий проведения эксперимента (температуры, наличия поверхностно-активных веществ, качества и геометрии электрода и др.). Поэтому, для применения метода разрешения МР-ПНК в вольтамперометрии необходимо вводить ограничение по форме сигнала в процессе оптимизации методом ПНК. Это достигается применением методов математического моделирования процессов, лежащих в основе аналитического сигнала, либо применением феноменологических функций, подходящих для достаточно точного описания аналитического сигнала. При описании аналитического сигнала феноменологическими функциями получаемые выражения значительно проще и удобней для использования.

Ранее при моделировании вольтамперометрического сигнала в работах [1–7] применяли степенную модификацию пика производной логисты. Одним из недостатков данной функции является то, что изменяется ширина пика с изменением несимметричности модели, т. е. не сохраняется нормировка функции по оси абсцисс. Более того, при изменении параметров несимметричности форма ветви пика меняется в незначительных пределах.

Для обеспечения лучшей сходимости алгоритмов оптимизации, правильного и устойчивого разделения, сокращения числа вычислений модель при описании сигнала должна удовлетворять ряду требований. Модель для описания отдельных пиков должна быть адекватной экспериментальным пикам во всем требуемом диапазоне изменения концентраций элементов и достаточно простой. Желательно, чтобы параметры пика (высота, положение, ширина и др.) непосредственно входили в математическую модель или, по крайней мере, параметры модели раздельно влияли бы на различные свойства пика. Модель должна быть использована в нормированном виде к ширине и высоте, при этом нормировка должна сохраняться во всем интервале изменения параметров модели.

В литературе описывается большое число различных эмпирических моделей пиков, систематическое изложение этого вопроса приведено в работах [11, 12]. Обобщение большого числа литературных источников позволило авторам работы [12] выделить три основных элементарных пика – пик Гаусса, пик производной логисты и пик Коши. В большинстве остальных случаев рассматриваются комбинации или модификации этих пиков. В работе [13] предлагается использовать единую систему видоизменений исходных функций для получения более универсальных моделей.

В данной работе на основе системы видоизменений базовых функции для моделирования вольтамперного сигнала была выбрана логарифмическая модификация абсциссы функции производной логисты. В работе [13] было показано, что данная модель достаточно адекватна при описании серий инверсионно-вольтамперометрических пиков металлов различных по природе. Указанная функция имеет вид

$$y = y_{\max} \cosh^{-2} \left(\frac{(\ln \sqrt{2} + 1) \times}{\times \left(\frac{\ln(1 + 4s(x - x_{\max}) / (1 - s^{2}))}{\ln(1 + s) / (1 - s)} \right)} \right), (1)$$

где $s=(W_+-W_-)/W$ — отношение разности ширин полупика под правой и левой ветвями (W_+ , W_-) к ширине полупика. В предельных случаях *s* может принимать значения от -1 до +1 (при s=0 — пик симметричный, при s=-1 или s=+1 пик бесконечно несимметричный с «вырожденной» правой, либо левой ветвью соответственно). Параметр несимметричности *s* напрямую входит в выражение для пика и связан с параметрами ширины пика. При изменении параметра несимметричности нормировка по ширине пика сохраняется, а форма кривой изменяется в широких пределах [13]. Как видно, функция (1) удовлетворяет указанным выше требованиям.

Таким образом, в качестве ограничения по форме сигнала в виде пика была выбрана функция (1). Для модификации алгоритма разрешения МР-ПНК функция (1) была внедрена в программную среду Matlab 6 и использовалась при моделировании вольтамперного сигнала в процессе оптимизации методом переменных наименьших квадратов.

Одной из важных задач в понимании биологических систем и процессов является изучение процесса комплексообразования металлов с пептидами и протеинами. Методика изучения комплексообразования металлов с органической молекулой заключается в последовательном изменении соотношения концентрации металл/лиганд в смеси при заданном значении рН, либо изменении рН системы при заданном начальном соотношении металл/лиганд. При этом на каждом шаге изменения концентрации или pH регистрируется вольтамперограмма. Вольтамперометрическое титрование может осуществляться как в прямом направлении, когда к избыточной концентрации металла в растворе прибавляется раствор лиганда, либо в обратном, когда к избытку лиганда в растворе добавляется раствор иона металл. В результате получают набор вольтамперометрических данных в зависимости от соотношения металл/лиганд в растворе или рН. Для выделения парциальных сигналов, соответствующих свободному металлу и образующимся комплексам, из полученных вольтамперограмм необходимо применение метода МР-ПНК [14, 15].

В данной работе показана возможность применения метода МР-ПНК для разделения сложных сигналов, полученных в результате физико-химического моделирования, и при изучении процесса комплексообразования Cd²⁺ с фрагментом молекулы глютатиона (Cys-Gly) методом дифференциально-импульсной полярографии (ДИП).

Рассмотрим систему, в которой образуются два комплекса состава ML и ML_2 (M – метал, L – органический лиганд)

$$\begin{array}{c} M+L \rightleftharpoons ML \\ ML+L \rightleftharpoons ML_2 \end{array} \right\}.$$
 (2)

(3)

При вольтамперометрическом титровании системы (2) ток для данного потенциала в ДИП определяется как разность между токами измеренными после и до наложения импульса потенциала. Зависимость тока δ_i в ДИП от потенциала *E* определяется с помощью уравнения [16]:

где

$$P_{A} = \exp\left[\frac{nF}{RT}\left(E + \frac{\Delta E}{2} - E_{1/2}\right)\right]$$
$$\sigma = \exp\left(\frac{nF\Delta E}{2RT}\right),$$

 $\delta_{i} = \frac{nFAD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t_{p}^{1/2}} \left[\frac{P_{A}(1-\sigma^{2})}{(\sigma+P_{A})(1+P_{A})} \right],$

где n — количество передаваемых электронов; F — постоянная Фарадея; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; A — площадь электрода; ΔE — амплитуда импульса; t_p — время импульса, D — коэффициент диффузии; c — концентрация; $E_{1/2}$ — потенциал на половине волны. Изменение величины концентрации каждой частицы в процессе титрования находили, решая уравнения материального баланса и закона сохранения массы вещества для заданных констант устойчивости комплексов ($\beta_{\rm ML}$, $\beta_{\rm ML_2}$), концентрации металла $C_{\rm M}$ и лиганда C_1 .

На рис. 1 приведены модельные ДИП-кривые для системы (2), полученные по ур. (3). Проведено разрешение полученной серии кривых методом

МР-ПНК с использованием и без использования моделирующей функции. В качестве модели сигнала использовали функцию (1). На рис. 2 проиллюстрировано определение числа компонентов методом сингулярных величин для модельной серии ДИП-кривых.



Рис. 1. Модельная серия ДИП-кривых с заданными параметрами системы n=2, A=1, ΔE=50 мB, t_p=50 мс, D=10⁻⁵ см²/с, C_M=10⁻⁵ моль/л, C_L=0...10⁻⁴ моль/л, Igβ_{ML}=5, Igβ_{ML}=11, E_M=−0,6 B, E_{ML}=−0,65 B, E_{ML}=−0,72 B, T=298 K

Результаты разделения модельной серии ДИПкривых суммированы на рис. 3. Как видно из рисунка, оценка парциальной формы сигнала и профиля концентрации наиболее корректна с использованием моделирующей функции.

В данной работе показана возможность применения модифицированного алгоритма МР-НПК при исследовании комплексообразования Cd²⁺ с фрагментом молекулы глютатиона, называемой Cys-Gly (глютаминил-глицин). Серия кривых, полученных при прямом и обратном ДИП титровании системы Cd²⁺ – Cys-Gly, показана на рис. 4. На полярограммах наблюдаются перекрывающиеся ДИП-сигналы, которые соответствуют образованию нескольких комплексов близкого состава.



Рис. 2. Определение числа компонентов методом сингулярных величин для модельной серии ДИП-кривых

Для разрешения данных сигналов был реализован полный цикл метода МР-ПНК без использования и с использованием моделирующей функции (1). Результаты разделения суммированы на рис. 5–7. С помощью метода сингулярных величин найдено присутствие пяти компонентов в смеси (рис. 5).

Как видно из рис. 6, на графике наблюдаются случайные выбросы, не соответствующие электрохимическому смыслу выделяемых пиков. Однако при использовании феноменологической функции (1) в процессе оптимизации методом МР-ПНК были получены чистые сигналы пяти компонентов (рис. 7, *a*).

Парциальные пики ДИП-кривых при титровании раствора Cd²⁺ раствором Cys-Gly и титровании раствора Cys-Gly раствором Cd²⁺ аналогичны и приведены на рис. 7, *а*. Однако профили изменения высоты сигнала с изменением соотношения концентраций металла и лиганда $C_{\rm M}/C_{\rm L}$ различны и приведены на рис. 7, *б*, *в*. Как видно из рис. 7, пик свободного металла соответствует пику компонен-



Рис. 3. Парциальные ДИП кривые (a), выделенные методом МР-ПНК для серии, показанной на рис. 1, и характер изменения максимума парциального пика I_{max} от концентрации лиганда (б). Точки – парциальные пики и соответствующие им профили изменения высоты сигнала с изменением концентрации лиганда, используемые при моделировании серии; – – – – результаты разделения, полученные без использования моделирования; – результаты разделения, полученные без использования моделирования; – результаты разделения, полученные с использованием моделирования

та 3. Пики 4 и 5 ассоциированы с молекулой Cys-Gly и ее превращениями (например, восстановление комплексов ртути с молекулой Cys-Gly, образующихся на поверхности электрода), как показано в работе [18]. Восстановление иона Cd²⁺ связанного с молекулой Cys-Gly соответствует пикам 1 и 2.



Рис. 4. ДИП-полярограммы, измеренные в течение титрования (а) раствора 10⁻⁵ моль/л Сd²⁺ при добавлении раствора 2·10⁻⁴ моль/л Cys-Gly; (б) раствора 2·10⁻⁵ моль/л Cys-Gly при добавлении раствора 5·10⁻⁴ моль/л Сd²⁺. Рабочий электрод – ртутная капля (S=5·10⁻³ см²), электрод сравнения – хлоридсеребряный, вспомогательный электрод – стеклоуглеродный, удаление кислорода из ячейки осуществлялось с помощью газообразного азота, pH 7,5, ∆E=50 мB, t₀=50 мс, на основе [17]

Анализ изменения высоты сигнала с изменением соотношения концентраций металла и лиганда $C_{\rm M}/C_{\rm L}$ для двух случаев титрования и структуры молекулы Cys-Gly свидетельствует об образовании комплексов состава 1:1 и 1:2. Структура образующихся комплексов подробно обсуждена в работе [17]. Оценка констант устойчивости образующихся комплексов в данном случае невозможна, поскольку они имеют настолько большие значения, что концентрация металла или лиганда практически равна нулю при избытке лиганда или металла, соответственно. Как видно из рис. 7, форма сигналов, соответствующих образованию комплексных соединений, имеет сложную несимметричную форму. Это обосновывает использование адекватных моделей, отвечающих ряду требований указанных выше, при разрешении вольтамперометрических сигналов, особенно при изучении сложных физико-химических процессов.







Рис. 6. Парциальные пики, выделенные методом МР-ПНК без использования моделирования сигнала, для серии ДИП-кривых, приведенных на рис. 4

Таким образом, применение алгоритма МР-ПНК, модифицированного с помощью функции (1), приводит к увеличению правильности и точности выделения парциальных пиков из сложного перекрывающегося контура.

Выводы

Установлено, что для применения в вольтамперометрии метода многовариантного разрешения с оптимизацией методом переменных наименьших квадратов необходимо использование адекватных математических моделей аналитического сигнала в виде пика. Предложено использовать математическую модель вольтамперометрического сигнала, которая является логарифмической модификацией абсциссы функции производной логисты. Показано, что выбранная функция достаточно проста и адекватна широкому спектру аналитических сигналов. Предложенная функция была внедрена в алгоритм данного метода. Приведен пример применения модифицированного алгоритма разрешения при исследовании комплексообразования кадмия с молекулой глютатиона методом дифференциально-импульсной полярографии.



Рис. 7. Парциальные пики (а) и характер изменения максимума пика I_{max} от соотношений концентрации металла и лиганда при прямом (б) и обратном (в) титровании, выделенные методом МР-ПНК с использованием функции (1), для ДИП-кривых, приведенных на рис. 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Esteban M., Harlyk C., Rodríguez A.R. Cadmium binding properties of the C-terminal hexapeptide from mouse metallothionein: study by linear sweep voltammetry and multivariate curve resolution analysis // J. of Electroanal. Chem. – 1999. – V. 468. – № 2. – P. 202–212.
- Díaz-Cruz J.M., Agullí J., Díaz-Cruz M.S., Ariño C., Esteban M., Tauler R. Implementation of a chemical equilibrium constraint in the multivariate curve resolution of voltammograms from systems with successive metal complexes // Analyst. – 2001. – V. 126. – № 3. – P. 371–377.
- Mendieta J., Díaz-Cruz M.S., Tauler R., Esteban M. Application of multivariate curve resolution to voltammetric data: II. Study of metal-binding properties of the peptides // Anal. Biochem. – 1996. – V. 240. – № 1. – P. 134–141.
- Díaz-Cruz M.S., Mendieta J., Monjonell A., Tauler R., Esteban M. Zinc-binding properties of the C-terminal hexapeptide Lys-Cys-Thr-Cys-Cys-Ala from mouse metallothionein: analysis by differential pulse polarography and multivariate curve resolution // Anal. Chim. Acta. – 1999. – V. 385. – № 1–3. – P. 353–363.
- Díaz-Cruz M.S., Mendieta J., Tauler R., Esteban M. Multivariate curve resolution of cyclic voltammetric data: application to the study of the cadmium-binding properties of glutathione // Anal. Chem. – 1999. – V. 71. – № 20. – P. 4629–4636.
- Cruiz B.H., Díaz-Cruz M.S., Ariño C., Tauler R., Esteban M. Multivariate curve resolution of polarographic data applied to the study of the copper-binding ability of tannic acid // Anal. Chim. Acta. – 2000. – V. 424. – № 2. – P. 203–209.

- Díaz-Cruz M.S., Esteban M., Rodriguez A.R. Square wave voltammetry data analysis by multivariate curve resolution: application to the mixed-metal system Cd-Zn-fLys-Cys-Thr-Cys-Cys-Alag // Anal. Chim. Acta. – 2001. – V. 428. – № 2. – P. 285–299.
- Juan A., Maeder M., Martínez M., Tauler R. Application of a novel resolution approach combining soft- and hard-modelling features to investigate temperature-dependent kinetic processes // Anal. Chim. Acta. – 2001. – V. 442. – № 2. – P. 337–350.
- Massart D.L., Vandeginste B.G.M. Buydens L.M.C., De Jong S., Lewi P.J., Smeyers-Verbeke J. Part A. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics. – Elsevier, 1997. – 886 p.
- Jaumota J., Gargalloa R., Juana A., Tauler R. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. – 2005. – V. 76. – № 1. – P. 101–110.
- Романенко С.В., Стромберг А.Г. Классификация математических моделей аналитических сигналов в форме пиков // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. – № 11. – С. 1144–1148.
- Romanenko S.V., Stromberg A.G., Pushkareva T.N. Modelling of analytical peaks. Peaks properties. Basic peak functions // Anal. Chim. Acta. – 2006. – V. 580. – № 1. – P. 99–106.
- Romanenko S.V., Stromberg A.G. Modelling of analytical peaks. Peaks modifications // Anal. Chim. Acta. – 2007. – V. 581. – № 1. – P. 343–354.
- Buffle J. Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach. – Chichester: Ellis Horwood Pub., 1988. – 700 p.

- Van den Hoop M.A.G.T., Van Leeuwen H.P. Stripping voltammetry of heavy-metal-(bio) polyelectrolyte complexes: Part 1. Influence of supporting electrolyte // Anal. Chim. Acta. – 1993. – V. 273. – № 1. – P. 275–287.
- Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. – N.Y.: Wiley, 1980. – 298 p.
- Cruz-Vásquez B.H., Díaz-Cruz J.M., Arino C., Esteban M., Tauler R. Study of Cd²⁺ complexation by the glutathione fragments Cys-

Gly (CG) and g-Glu-Cys (g-EC) by differential pulse polarography // Analyst. -2002. -V. 127. -N 3. -P. 401-406.

 Heyrovsky M., Mader P., Vesela V., Fedurco M. The reactions of cystine at mercury electrodes // J. Electroanal. Chem. – 1994. – V. 369. – № 1–2. – P. 53–70.

Поступила 25.12.2010 г.

УДК 543.552

ФОНОВЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Д.О. Перевезенцева, Н.Н. Чернышова

Томский политехнический университет E-mail: dop@anchem.chtd.tpu.ru

Предложена схема установления причинно-следственных связей между состоянием раствора после воздействия электрического тока в анодной камере мембранного электролизера и параметрами аналитического сигнала потенциалопределяющего элемента, его характеристическими зависимостями в вольтамперометрии, а также состоянием раствора после воздействия электрического тока в анодной камере мембранного электролизера. Показано уменьшение мешающего влияния поверхностно-активного вещества цетил пиридиний хлорида после его добавления в раствор фонового электролита после воздействия электрического тока. Предложен новый способ проведения вольтамперометрического анализа водных проб, основанный на использовании раствора фонового электролита после воздействия электрического тока.

Ключевые слова:

Электрический ток, фоновый электролит, вольтамперометрия, способы анализа.

Key words:

Direct current, supporting electrolyte, voltammetry, methods of analysis.

В последнее время для ускорения анализа и улучшения метрологических характеристик вольтамперометрических методик определения применяют наложение физических воздействий на водные пробы в процессе пробоподготовки, непосредственно на пробу в электрохимической ячейке в режиме «in situ» или на индикаторный электрод [1, 2]. Наложение физических воздействий в анализе, таких как магнитное, ультразвуковое поле, поле высокой частоты, микроволновое, лазерное, ультафиолетовое облучение, сочетание ультразвукового поля с ультрафиолетовым облучением, электрического тока и т. п. позволяет управлять физико-химическими процессами, формирующими аналитический сигнал потенциалопределяющего элемента в вольтамперомметрии (ВА).

Анализ литературных данных, показал, что влияние физических воздействий на параметры аналитических сигналов (высота и потенциал пика) в отсутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ) в ВА неоднозначно. Отмечается как возрастание высоты аналитических сигналов в ВА, так и их уменьшение, потенциалы пиков смешаются как в положительную, так и отрицательную область значений потенциалов [4–13]. Изменения параметров аналитических сигналов зависят как от природы электрохимически активного иона элемента, так и параметров налагаемых физических воздействий различной природы. Причины наблюдаемых эффектов рассматриваются авторами с точки зрения физико-химических изменений в растворах [3, 4, 7], двойном электрическом слое [3, 4] от которых зависят параметры аналитических сигналов в BA, а, следовательно, положительные аналитические эффекты в вольтамперометрическом анализе.

В данной работе представляло интерес изучение, предложенного и опробированного в [2], способа воздействия электрического тока (ВЭТ) на водные пробы, содержащие токсичные элементы и ПАВ в анодной камере проточного мембранного электролизера. Использование ВЭТ на водные пробы в анодной камере мембранного электролизера уменьшает ингибирующее действие ПАВ на аналитические сигналы Cd, Cu, Pb в BA [2], следовательно, позволяет управлять скоростью электродных процессов в ВА. Однако причины положительных аналитических эффектов к настоящему времени не достаточно изучены. Ранее этими же авторами было показано, что в модельных растворах, содержащих ПАВ после ВЭТ, деструкции ПАВ не происходит, следовательно, причины положительных аналитических эффектов, как полагают авторы, связаны с изменением со-