

На правах рукописи

Ларин Сергей Леонидович

**Оценивание систематической погрешности
обработки аналитических сигналов
в инверсионной вольтамперометрии**

02.00.02 — аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Томск 2005

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии Томского политехнического университета

Научный руководитель: кандидат химических наук
Романенко С. В.

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

кандидат химических наук,
Каменев А.И.

Ведущая организация: Кемеровский государственный университет

Защита диссертации состоится «20» апреля 2005 г. в 16.30 на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

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

Автореферат разослан «18» марта 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета канд. хим. наук, доцент



Гиндуллина Т. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время, с развитием вычислительной техники, в аналитической химии широко используется автоматизированное оборудование. Программное управление прибором существенно упрощает и ускоряет анализ за счет автоматизации стадий регистрации и обработки отклика и одновременного документирования условий регистрации, увеличивает точность определения параметров сигнала и влияющих на них величин. В вольтамперометрии оборудование, сопряженное с ЭВМ, используется для автоматизации рутинных операций, таких, как предварительные стадии анализа, регистрация сигнала, удаление шумов (сглаживание сигнала). Интерпретация и измерение аналитического сигнала в вольтамперометрии обычно проходит в полуавтоматическом режиме с участием оператора и требует от него высокой квалификации. Центральной проблемой, стоящей перед аналитиком на данном этапе, является проблема учета базовой линии (остаточного тока) и выделения пиков, являющихся аналитическими сигналами определяемых компонентов, в связи с возможностью внесения на данном этапе существенной систематической погрешности.

Оценивание систематической погрешности в большинстве случаев осложняется наличием случайной составляющей, которая обусловлена невоспроизводимостью экспериментальных факторов. Традиционные статистические способы оценивания систематической погрешности требуют большого числа экспериментальных измерений и производятся на основании некоторых априорных знаний об этих погрешностях, получаемых, например, при проверке средств измерений. Измеряемая величина при проверке обычно воспроизводится образцовой мерой, действительное значение которой известно. Особенностью метода инверсионной вольтамперометрии (**ИВ**) является отсутствие информации о форме остаточного тока под пиком. Применение эталонных образцов затруднено тем, что истинная высота сигнала для них также неизвестна.

Моделирование серий аналитических сигналов позволяет нивелировать случайную составляющую погрешности. В этом случае появляется возможность непрерывного изменения размера аналитического сигнала и его формы и полного исключения влияния невоспроизводимых экспериментальных факторов. Использование физико-химического моделирования для этих целей оказывается затруднительным в связи с невозможностью учесть все экспериментальные факторы и, как следствие, неточностью описания всего аналитического эксперимента.

Целью данной работы является разработка подхода к оцениванию и компенсации систематической погрешности различных этапов хеометрической обработки аналитической информации на основе феноменологического моделирования поведения аналитического сигнала и его использование для повышения точности вольтамперометрического анализа.

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

- Разработка методики моделирования серий аналитических сигналов в виде пика в случае изменения его формы на примере инверсионной вольтамперометрии.
- Выявление закономерностей изменения параметров пика, вносимых при сглаживании аналитических кривых различными методами.
- Изучение изменения характера поведения величины аналитического сигнала в результате дифференцирования аналитических кривых в вольтамперометрическом анализе при ступенчатой и линейной развертке потенциала.
- Разработка нестатистического подхода к оцениванию систематической погрешности при различных способах измерения аналитического сигнала (по высоте пика, размаху экстремумов первой и второй производных).
- Использование разработанной методики оценивания и компенсации систематической погрешности прямолинейного учета базовой линии при инверсионно-вольтамперометрическом определении Cu(II) , Pb(II) и Bi(III) .

Научная новизна заключается в том, что в работе:

- Разработана методика моделирования серий аналитических сигналов в форме пика с заданными параметрами вариации формы и размера сигнала.
- Показано, что использование дифференцирования аналитического сигнала в инверсионной вольтамперометрии позволяет понизить систематическую погрешность измерения слабовыраженных аналитических сигналов в случае криволинейности базовой линии. Проведена количественная оценка изменения интервала концентраций в котором измерение аналитических пиков происходит с заданным уровнем погрешности при переходе к производным первого и второго порядка.
- Предложен новый параметр относительной высоты аналитического сигнала в методе ИВ (учитывающего общий наклон остаточного тока), который позволяет нивелировать изменение наклона остаточного тока, связанное с невоспроизводимостью некоторых экспериментальных факторов и получать устойчивые зависимости систематической погрешности измерения аналитического сигнала от высоты сигнала.
- Предложен способ нестатистического оценивания и компенсации систематической погрешности измерения аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии на основе феноменологического моделирования серий аналитических сигналов.

Научная ценность. Предложенные общие принципы построения модели серии аналитических сигналов в форме пика позволяют описывать аналитические серии с заданными свойствами, что может найти применение не только для исследования систематических погрешностей различных этапов обработки аналитических сигналов, но и в других случаях (например, при изучении перекрывающихся сигналов, поиска новых способов оценивания параметров аналитических сигналов и т.п.). Разработанный способ нестатистического оценивания систематической погрешности измерения аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии может быть использован для оценивания погрешности различных этапов обработки аналитического сигнала в инструментальных методах количественного химического анализа, в которых аналитический сигнал имеет форму пика.

Практическая значимость состоит в том, что разработанный алгоритм оценивания искажений формы аналитического пика, вносимого при сглаживании, позволяет определить оптимальные параметры алгоритмов сглаживания аналитических сигналов при проведении рутинных анализов. Продемонстрировано применение алгоритма определения интервала концентраций, в котором измерение аналитических пиков происходит с заданным уровнем погрешности при различных способах измерения аналитических сигналов на примере измерения ИВ-сигналов Sb(III) , Pb(II) и Bi(III) в модельных растворах при ступенчатой развертке потенциала. Разработанная методика оценивания систематической погрешности позволяет провести корректировку результатов в рамках конкретных методик вольтамперометрического анализа и повысить точность анализа при применении практических методик количественного определения содержания компонентов, особенно в случае необходимости достижения низких пределов обнаружения при повышенных требованиях к достоверности получаемых результатов. Показано применение предложенной методики оценивания систематической погрешности метода стандартных добавок для корректировки результата ИВ-анализа модельных растворов на содержание Cu(II) и питьевых и природных вод на содержание Bi(III) .

На защиту выносятся:

1. Методика феноменологического моделирования аналитических сигналов в форме пика в случае вариации формы сигнала в ходе изменения концентрации аналита.
2. Результаты анализа искажений формы аналитического сигнала в результате сглаживания аналитических кривых методами скользящего среднего, взвешенного среднего и полиномиальным методом Савитского — Голея.
3. Алгоритм определения интервала концентраций, в котором измерение аналитических сигналов в виде пиков или их производных

первого и второго порядка происходит с заданным уровнем погрешности.

4. Методика оценивания и компенсации систематической погрешности измерения аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии.
5. Результаты компенсации систематической погрешности учета базовой линии в инверсионной вольтамперометрии при определении ионов Bi(III) и Cu(II) методом ИВ.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на научно-практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2000 г.), посвященной 100-летию ХТФ ТПУ; на симпозиуме «Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии» (Томск, 2000 г.); на 5th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology / KORUS 2001 (TomsK, Russia, 2001), на всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва, 11—15 марта 2002 г.), на II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2002 г.), на региональной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии» (Пермь, 26–27 сентября 2002 г.), на Всероссийской конференции «Аналитика России» (г. Москва, 2004), International Conference on Chemometrics «ChemStat 2004» (Pardubice, Czech Republic, 2004).

Материалы диссертации неоднократно докладывались на научных семинарах кафедры физической и аналитической химии ТПУ.

Публикации. Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 14 научных работах, из них: три статьи — в российских ведущих рецензируемых научных журналах и 11 тезисов докладов на конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 108 страницах машинописного текста, включая 5 таблиц, 21 рисунок и состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 124 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приводится литературный обзор, посвященный описанию современного состояния некоторых вопросов общей теории аналитической химии. Рассмотрены основные методы получения феноменологических математических моделей, используемых для описания аналитических пиков. Обсуждены наиболее часто встречающиеся модели, их достоинства, недостатки и области применения. Рассмотрены наиболее распространенные математические методы сглаживания и дифференцирования аналитических сигналов. Обсуждена проблема учета базовой линии (остаточного тока в вольтамперометрии). Рассмотрены методы оценивания и компенсации систематических погрешностей инструментальных методов аналитической химии.

Вторая глава посвящена феноменологическому моделированию поведения аналитических сигналов с изменяющейся формой.

Описание аналитической серии с постоянной формой не представляет существенных трудностей, так как форма аналитического сигнала при этом остается неизменной. Для построения всей серии достаточно подобрать подходящую модель и выразить зависимость высоты аналитического сигнала от концентрации определяемого компонента в растворе. Существенные трудности возникают при моделировании серии сигналов с изменяющейся при повышении концентрации аналита формой. Для этого, прежде всего, необходимо, чтобы выбранная модель была достаточно универсальной для точного описания аналитического сигнала во всей серии и всем интересующем диапазоне концентраций определяемого компонента.

Для моделирования необходимо выяснить диапазон изменения формы для соответствующих условий аналитического эксперимента. Далее выбрать наиболее подходящую для данного случая модель, провести определение параметров этой модели для описания всей аналитической серии.

Для выяснения диапазона изменения формы необходимо построить зависимости параметров пиков исследуемой серии, характеризующих его форму (островершинность v (peakedness), «хвостатость» t (tailing), несимметричность b), от высоты сигнала $y_{\max}$.

Анализ этих данных позволяет выявить изменения формы сигнала в зависимости от высоты и сделать вывод о сохранении или не сохранении постоянства формы аналитического сигнала.

Показано, что для серии аналитических сигналов ТП(I) с постоянной формой v и t не зависят от высоты, и их разброс носит случайный характер. Значение параметра b , характеризующего несимметричность, также не изменяется и близко к 0.5 ($\bar{b} = 0.484$), то есть пики близки к симметричным.

Для серии аналитических сигналов с изменяющейся формой параметры формы зависят от высоты сигнала и различны для обеих ветвей. При увеличении высоты сигнала его несимметричность b уменьшается, островершинность v_+ и хвостатость t_+ правой ветви также уменьшаются, а соответствующие параметры левой ветви v_- и t_- практически не изменяются. Из этого следует, что с увеличением высоты сигнала вершина пика становится более тупой, а хвосты уменьшаются.

При сравнении полученных данных с рассчитанными ранее диапазонами возможного варьирования значений параметров v и t различных моделей становится ясно, что не все модели способны адекватно описать рассматриваемые пики во всем изученном диапазоне концентраций.

В данной работе использована модель на основе тройной модификации пика Коши (несимметричная модификация, степенные модификации абсциссы и ординаты). Нормированный пик Коши (ПК) имеет вид:

$$\begin{cases} p = \frac{x - x_{\max}}{D} \\ y = y_{\max} \left(1 + (2p)^2\right)^{-1} \end{cases} \quad (1)$$

Несмотря на то, что базовая функция недостаточно точно описывает рассматриваемую серию, использование различных модификаций путем последовательного усложнения модели позволяет описать серию пиков с необходимой точностью.

Первой необходимой модификацией является введение несимметричности b в базовую функцию. Наиболее удачная несимметричная модификация — переход к би-функции. При этом для зависимости полуширины полупика $D_{\pm}$ от потенциала может быть использована S-образная функция $\tanh$

$$B = 1 + 2(b - 0.5) \tanh(kp) \quad (2)$$

где $b = \frac{D_+}{D_- + D_+}$ — несимметричность, коэффициент k определяет крутизну функции.

В результате преобразования получается модель модифицированного пика Коши (**МПК**). Кроме несимметричности необходимо ввести параметры, позволяющие изменять форму вершины и хвоста пика по отдельности. Такие параметры c_1 и c_2 вводятся использованием степенных модификаций абсциссы и ординаты. Параметр c_1 в большей степени влияет на форму вершины, c_2 — на форму основания пика. Аналогично полуширине D , коэффициенты c_1 и c_2 можно разделить на $c_{1\pm}$ и $c_{2\pm}$ и ввести параметры w и s , определяющие различие между значениями параметров левой и правой ветви для c_1 и c_2 соответственно.

Окончательная модель имеет вид:

$$\begin{cases} p = \frac{x - x_{\max}}{D} \\ B = 1 + 2(b - 0.5) \tanh(kp) \\ c_1 = \bar{c}_1 \left(1 + 2(w - 0.5) \tanh(kp)\right) \\ c_2 = \bar{c}_2 \left(1 + 2(s - 0.5) \tanh(kp)\right) \\ y = y_{\max} \left(1 + \left(2^{c_2^{-1}} - 1\right) \left|\frac{2p}{B}\right|^{2c_1}\right)^{-c_2} \end{cases} \quad (3)$$

где $\bar{c}_1 = \frac{c_{1-} + c_{1+}}{2}$, $\bar{c}_2 = \frac{c_{2-} + c_{2+}}{2}$.

При моделировании экспериментальных аналитических сигналов важную роль играет оценивание адекватности модели. Для оценивания адекватности использовано отношение площади, ограниченной линией теоретической модели и контуром пика, к площади экспериментального пика (R).

Последовательное усложнение функции позволяет увеличить степень приближения модели к аналитическому сигналу (рис. 1). Повышение адекватности целесообразно лишь до тех пор, пока адекватность описания исходных данных не превысит воспроизводимости аналитического сигнала. В случае описания серии необходимо относить точность описания к воспроизводимости серии в целом. Предварительное исследование показало, что для серий аналитических сигналов $Tl(I)$ с постоянной формой на ртутно-пленочном электроде (РПЭ) при линейной развертке потенциала вариация формы R составляет около 3 %.

Как видно из рис. 1, модификация, включающая 7 параметров, является достаточной для описания серии в пределах погрешности эксперимента. Погрешность описания для всех сигналов не превышает 2.5 % и выбранная модель является адекватной.

Следующим шагом является построение зависимости всех параметров моделирующей функции от высоты сигнала.

Показано, что зависимость параметров функции от высоты пика изменяется монотонно. Это является следствием независимости параметров друг от друга, кроме того, этот факт косвенно свидетельствует о хорошей сходимости нелинейного МНК для выбранной функции и отсутствию множественности решения. В данном случае для описания параметров достаточно использование квадратичных функций.

Связывание параметров формы с высотой исходного сигнала является предпочтительным по сравнению с концентрацией. В этом случае погрешности, связанные с возможной вариацией концентрации не влияют на вид функции, и для перехода к концентрации используется градуи-

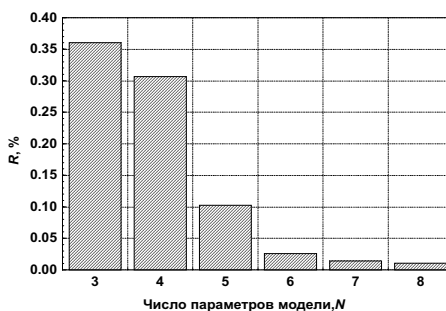


Рис. 1. Зависимость погрешности описания аналитического сигнала $Tl(I)$ в форме пика от числа параметров модели в методе ИВ на РПЭ при ступенчатой развертке потенциала. (Время накопления — 10 с при потенциале -1 В, скорость развертки 50 мВ/с)

ровочная характеристика зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого компонента.

В общем случае все уравнения образуют систему, единственным параметром которой оказывается высота аналитического сигнала.

В данном случае система имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{ll} p = \frac{x - x_{\max}}{D} & x_{\max} = a_{0x_{\max}} + a_{1x_{\max}} y_{\max} + a_{2x_{\max}} y_{\max}^2 \\ B = 1 + 2(b - 0.5) \tanh(kp) & D = a_{0D} + a_{1D} y_{\max} + a_{2D} y_{\max}^2 \\ c_1 = \bar{c}_1 (1 + 2(w - 0.5) \tanh(kp)) & b = a_{0b} + a_{1b} y_{\max} + a_{2b} y_{\max}^2 \\ c_2 = \bar{c}_2 (1 + 2(s - 0.5) \tanh(kp)) & c_1 = a_{0c_1} + a_{1c_1} y_{\max} + a_{2c_1} y_{\max}^2 \\ y = y_{\max} \left(1 + \left(2^{c_2^{-1}} - 1 \right) \left| \frac{2p}{B} \right|^{2c_1} \right)^{-c_2} & c_2 = a_{0c_2} + a_{1c_2} y_{\max} + a_{2c_2} y_{\max}^2 \\ & s = a_{0s} + a_{1s} y_{\max} + a_{2s} y_{\max}^2 \\ & w = a_{0w} + a_{1w} y_{\max} + a_{2w} y_{\max}^2 \end{array} \right. \quad (4)$$

Данная система позволяет получать модель аналитического сигнала $Tl(I)$ для любого $y_{\max}$. Показано, что погрешность описания экспериментальной серии системой (4) не превышает 2.5 % во всем изученном диапазоне изменения аналитического сигнала. Аналогичные результаты получены для серий аналитических сигналов $Pb(II)$, $Sb(III)$ и $Bi(III)$ в методе ИВ на РПЭ при ступенчатой развертке потенциала.

Таким образом, описанная методика позволяет получать модели серий аналитических сигналов в форме пика с изменяющейся при повышении концентрации аналита формой.

Описание таких аналитических серий позволяет более эффективно проводить исследования по математической обработке аналитических сигналов, наметить пути снижения минимально определяемой концентрации, повышения разрешающей способности и др.

Третья глава посвящена исследованию проблемы совместного сглаживания и дифференцирования аналитических сигналов.

Правильная интерпретация параметров аналитических сигналов является важнейшим условием корректности обработки аналитических данных и получения достоверной информации об анализируемом объекте. Одним из методов повышения информационного содержания аналитического сигнала является дифференцирование. Переход к производным целесообразен при обработке слабовыраженных сигналов в области малых концентраций, что позволяет увеличить правильность определения и снизить предел обнаружения. В вольтамперометрии дифференцирование применяется, как правило,

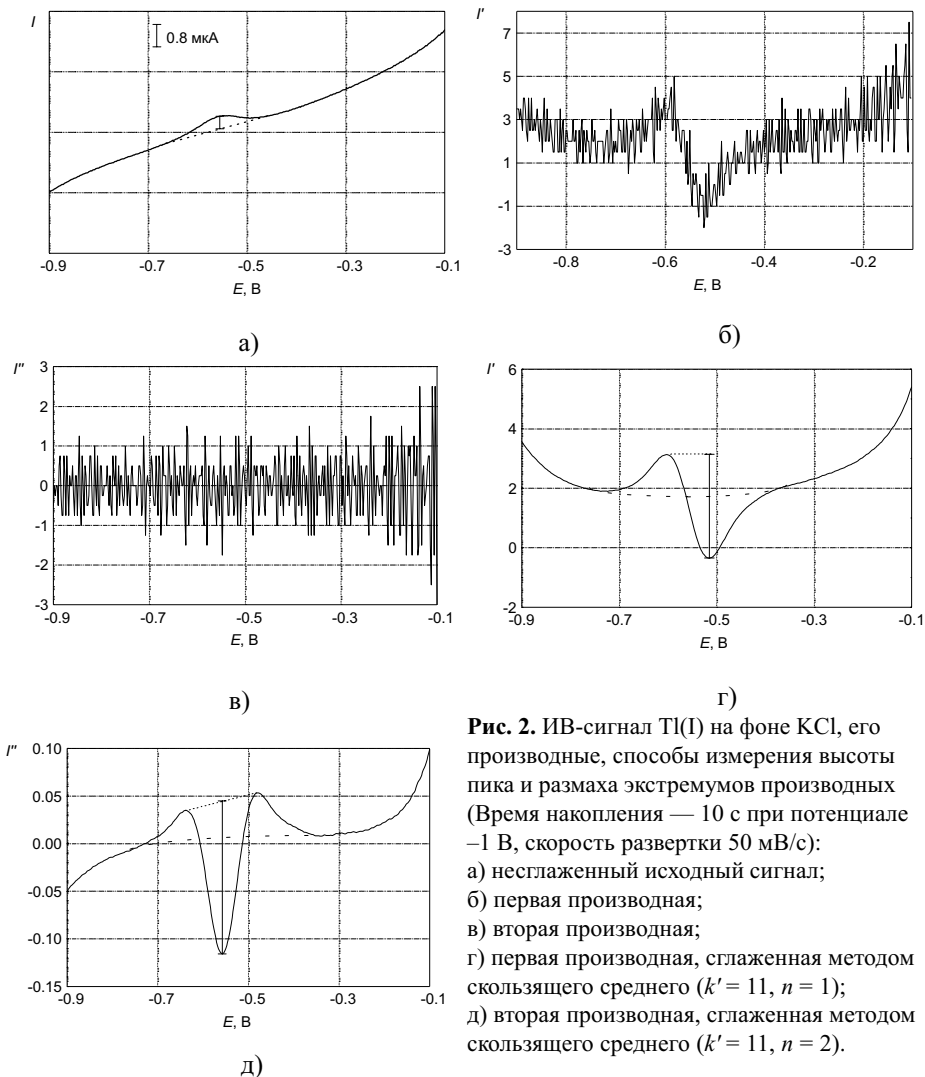


Рис. 2. ИВ-сигнал $Tl(I)$ на фоне KCl , его производные, способы измерения высоты пика и размаха экстремумов производных (Время накопления — 10 с при потенциале -1 В, скорость развертки 50 мВ/с): а) несглаженный исходный сигнал; б) первая производная; в) вторая производная; г) первая производная, сглаженная методом скользящего среднего ($k'=11$, $n=1$); д) вторая производная, сглаженная методом скользящего среднего ($k'=11$, $n=2$).

для улучшения формы слабовыраженного аналитического сигнала. Для успешного применения дифференцирования, особенно высоких порядков, необходимо, чтобы значение отношения сигнал/шум было достаточно высоким, иначе производные не дают удовлетворительных результатов (рис. 2). Поэтому совместно с дифференцированием необходимо использовать сглаживание сигналов (рис. 2 д).

Несмотря на то, что процедуры дифференцирования и сглаживания хорошо изучены и широко применяются, при их реализации в каждом конкретном случае необходимо проведение дополнительных исследований.

Для сглаживания использовались три метода — метод бегущего среднего, метод взвешенного среднего и полиномиальный метод Савитского — Голея. В методе бегущего среднего происходит усреднение значения функции по заданному окну (ширине фильтра). Основное отличие метода взвешенного среднего состоит в том, что влияние соседних точек на сглаживаемую ослабевает пропорционально их удаленности.

При сглаживании происходит не только подавление шума, но и изменение высоты полезного сигнала. Исследована зависимость изменения высоты полезного сигнала от величины окна k' и числа последовательных сглаживаний n . При $k' = 7$ и $n = 2$ изменение высоты полезного сигнала не превышает 1 % для метода бегущего среднего и 0.5 % для метода взвешенного среднего, последний при тех же параметрах лучше подавляет шум и вносит меньшее искажение в полезный сигнал. При этом сглаживание не влияет на линейность градуировочных характеристик исходного и дифференциального сигналов.

Также исследовано влияние методов на основные геометрические свойства, характеризующие форму пика.

Показано, что даже при широком окне ($k' = 15$), большом порядке фильтра ($n = 10$) и значительном изменении высоты (≈ 10 % для метода бегущего среднего и ≈ 6 % — для взвешенного среднего), параметры, характеризующие островершинность (v) и хвостатость (t), изменяются в пределах 0.14 % и 0.6 % соответственно для метода бегущего среднего и 0.06 %, 0.3 % для взвешенного среднего. При этом v и t увеличиваются с увеличением n и k' , то есть пик после сглаживания несколько «размывается».

Использование полиномиального метода Савитского — Голея приводит к меньшему изменению высоты аналитического сигнала по сравнению с методами бегущего среднего и взвешенного среднего, однако в этом случае наблюдается существенное искажение формы аналитического сигнала.

Проведено сравнение производных аналитических сигналов Tl(I) и Pb(II), полученных в ИВ на РПЭ при ступенчатой и линейной развертке потенциалов.

Аналитический сигнал в форме пика, его производные, способы изменения высоты и размаха экстремумов первой и второй производных показаны на рис. 2. Как видно из рис. 2 при переходе к производным сигнал становится более выраженным, что позволяет снизить предел обнаружения. Это связано с тем, что, даже в случае, когда сигнал практически незаметен на кривой остаточного тока (по крайней мере невозможно его корректная интерпретация по площади и/или высоте), после дифференцирования первого и, особенно, второго порядка сигнал становится хорошо заметным и легко

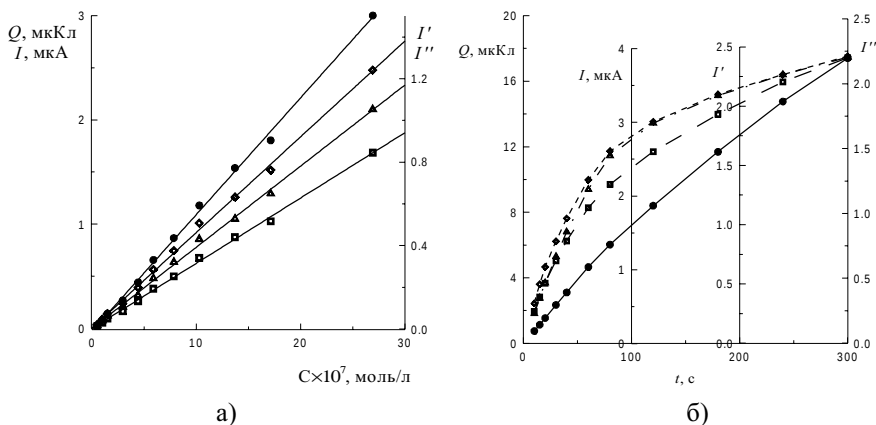


Рис. 3. Градуировочные характеристики аналитических сигналов Tl(I) (Время накопления — 10 с при потенциале -1 В, скорость развертки 50 мВ/с) от концентрации в растворе с линейной разверткой потенциала (а) и Pb(II) (Накопление при потенциале -1 В, скорость развертки 50 мВ/с) от времени накопления со ступенчатой разверткой потенциала (б).

интерпретируемым. При дифференцировании исчезает линейная составляющая остаточного тока и, как следствие, уменьшается систематическая погрешность в области низких концентраций.

На рис. 3 приведены градуировочные характеристики для площади, высоты пика и размаха экстремумов первой и второй производных при линейной и ступенчатой развертках потенциала. Исходные данные были предварительно сглажены «треугольным» фильтром ($k' = 7$, $n = 2$). В пределах каждой серии происходит уменьшение систематической составляющей погрешности в этом ряду и уменьшение случайной составляющей в области низких концентраций (это видно по уменьшению разброса экспериментальных точек относительно регрессионной прямой). Это обстоятельство будет особенно влиять при применении метода добавок в области низких концентраций.

Из рис. 3 видно, что линейность градуировочной характеристики практически не изменяется при переходе от пика к производным для линейной развертки потенциала, в то время как для ступенчатой развертки характерно сильное изменение линейности при переходе к производным. Это очевидно связано с существенным изменением формы аналитического сигнала с увеличением концентрации металлов в амальгаме при ступенчатой развертке потенциала. И, как следствие, изменением положения точек перегиба на пике и характера производных в целом. Поэтому применение производных первого и второго порядков при обработке аналитических сигналов тяжелых металлов на РПЭ в методе ИВ со ступенчатой разверткой потенциалов по сравнению с

линейной ограничено. В этом случае необходимо определять изменение диапазона линейности градуировочной характеристики (при разных порядках дифференцирования) и, таким образом, диапазон концентраций, в котором будет работать линейный метод добавок, либо пользоваться нелинейной градуировочной характеристикой и нелинейным методом добавок.

В четвертой главе продемонстрировано применение моделирования серий при разработке нестатистического метода оценивания и компенсации систематической погрешности, вносимой при учете базовой линии в методе ИВ.

Методика включает в себя следующие стадии:

- выбор подходящей эмпирической модели аналитического сигнала;
- построение модельной аналитической серии с использованием выбранной эмпирической модели и экспериментального остаточного тока;
- обработка и расчет параметров сигнала (площади под пиком, высоты пика, размаха экстремумов первой и второй производных и т.д.);
- сравнение полученных значений с заданными *a priori* и вычисление погрешности вносимой использованным способом обработки сигнала.

Следует заметить, что абсолютная высота сигнала в инверсионной вольтамперометрии не может быть использована для сравнения результатов, так как погрешность во многом зависит не только от высоты сигнала, но и от его местоположения на кривой остаточного тока, то есть от наклона остаточного тока. Поэтому в качестве критерия характеризующего относительную высоту выбран безразмерный критерий h_0 , определяемый как

$$h_0 = \frac{h}{q}, \quad (5)$$

где h — высота пика, q — разность токов в точках привязки базовой линии.

Использование относительной высоты нивелирует изменение наклона, связанное с изменением чувствительности прибора и/или степени очистки анализируемого раствора от электроактивных примесей, например, кислорода. При этом нелинейная составляющая будет зависеть, главным образом, от потенциала максимума пика.

Как видно из формулы (5) критерий h_0 может изменяться в диапазоне от 0 до $+\infty$. Однако более удобным оказывается критерий h'_0

$$h'_0 = 1 - \frac{1}{1 + h_0}, \quad (6)$$

изменяющийся в пределах от 0 до +1 и позволяющий охватить весь возможный диапазон изменений относительной высоты сигналов.

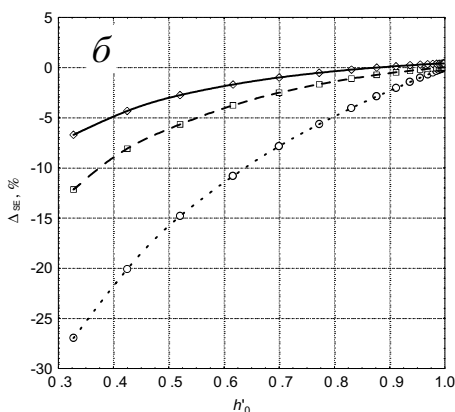
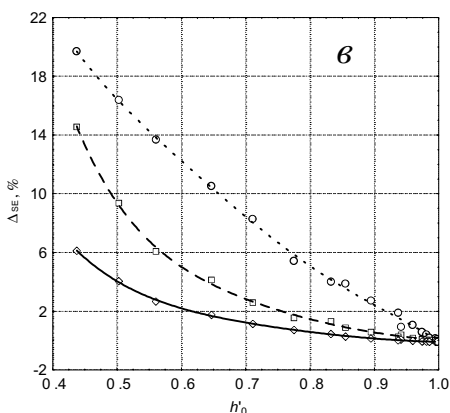
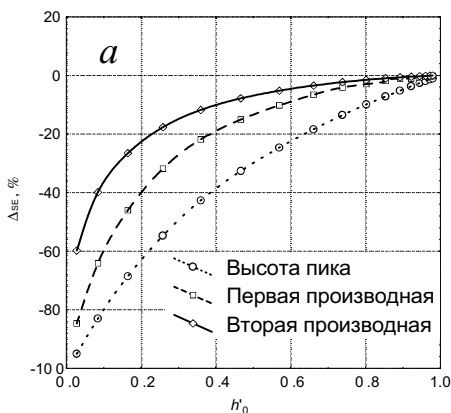


Рис. 4. Зависимость систематической погрешности Δ_{SE} от относительной высоты пика h'_0 для различных способов обработки сигнала. Потенциалы максимума пика: (а) – 0.1 В; (б) – 0.5 В; (в) – 0.9 В

Для модельных серий производилось вычитание базовой линии с использованием уравнения прямой. Отклонение измеренной высоты h пика по сравнению с истинной высотой пика h_x , известной *a priori*, характеризует систематическую погрешность Δ_{SE} , вносимую при учете базовой линии.

$$\Delta_{\text{SE}} = \frac{h - h_x}{h_x} \times 100\% . \quad (7)$$

Аналогичная процедура была выполнена для первой и второй производных аналитического сигнала. На рис. 4. показаны некоторые зависимости систематической погрешности для различных способов обработки сигнала от критерия h'_0 и положения пика на кривой остаточного тока.

Из рис. 4. видно, что систематическая погрешность уменьшается при увеличении относительной высоты сигнала и при приближении к точке пе-

региба на линии остаточного тока (около -0.8 В), в которой нелинейная составляющая остаточного тока минимальна. Переход к производным снижает систематическую погрешность на всем диапазоне потенциалов при увеличении степени дифференцирования.

Также показано, что при переходе к производным первого и второго порядка происходит сужение диапазона линейности градуировочной характеристики и, как следствие, изменение интервала концентраций в котором измерение аналитических сигналов в виде пиков или их производных первого и второго порядка происходит с заданным уровнем погрешности. В целом, происходит сужение интервала и его сдвиг в область более низких значений концентрации при переходе к производным первого и второго порядка.

В ИВ обычно используется метод стандартных добавок, поскольку работа по градуировочной характеристике в силу особенностей метода затруднительна. Поэтому, аналогично описанному выше, проведено оценивание систематической погрешности метода стандартных добавок при прямолинейном учете базовой линии в инверсионной вольтамперометрии. Получены зависимости систематической погрешности от относительной высоты сигнала (h'_0) для различных участков остаточного тока и величины добавки. Показано, что систематическая погрешность практически не зависит от величины добавки и определяется в основном относительной величиной исходного сигнала. Таким образом, выбор величины добавки должен определяться случайной составляющей погрешности и следует вводить по возможности бóльшие количества стандарта в пределах линейности градуировочной характеристики.

Используя предложенную методику оценивания систематической погрешности метода стандартных добавок можно получить данные для корректировки результата анализа для какой-либо конкретной методики анализа. Для этого необходимо построить модельную серию аналитических сигналов определяемого компонента на нужном участке остаточного тока и рассчитать график поправок. Далее необходимая поправка определяется исходя из относительной высоты исходного сигнала, получаемого в ходе анализа. Метод является нестатистическим и не зависит от вида распределения высоты аналитического пика определяемого компонента.

Получены зависимости систематической погрешности от относительной высоты сигнала при ИВ определении Pb(II), Cu(II) и Bi(III) на РПЭ, позволяющие оценить среднее значение погрешности, ее доверительный интервал и произвести ее учет.

В рабочей области относительной высоты пиков свинца систематическая погрешность мала, и линейный способ учета остаточного тока является удовлетворительным (т. е. не вносит существенной систематической погреш-

ности) при $h'_0 = 0.6—1.0$. Таким образом, нецелесообразно применение предлагаемой методики при прямолинейном учете базовой линии в средней области вольтамперограммы (в области перегиба остаточного тока) при определении концентраций ионов таких элементов как свинец. В случае же существенной нелинейности остаточного тока (если остаточный ток имеет вогнутый характер, а вершина пика выпуклый, или остаточный ток имеет выпуклый характер, а вершина пика вогнутый) предлагаемая методика позволяет существенно снизить систематическую погрешность прямолинейного учета базовой линии. Это может позволить, в некоторых случаях, отказаться от криволинейных способов учета остаточного тока.

Наиболее эффективно предложенная методика компенсации систематической погрешности может быть применена при определении Cu(II) и Bi(III) методом ИВ. Для Bi(III) величина погрешности составляет 10 – 20% а для Cu(II) может достигать 30 % и необходима корректировка результатов анализа.

На рис. 5 показана зависимость систематической погрешности Δ_{SE} от относительной высоты аналитического сигнала Cu(II) h'_0 . Из рис. 6 видно, что для всех остаточных токов зависимость систематической погрешности Δ_{SE} от относительной высоты аналитического сигнала Cu(II) h'_0 имеет схожий характер зависимости и монотонно уменьшается с увеличением h'_0 в рабочем диапазоне концентраций Cu(II) при $h'_0 = 0.2—0.6$ вносится существенная систематическая погрешность. На рис. 6 представлена поправочная характеристика θ для корректировки результатов анализа.

$$\theta = \left(1 + \frac{\Delta_{SE}}{100\%} \right)^{-1} \quad (8)$$

Проверка эффективности методики осуществлялась методом «введено — найдено» на модельных растворах.

Как видно из таблицы 1 нескорректированный результат оказывается, как правило, сильно заниженным во всем диапазоне изученных концентраций (кроме пробы № 3, 4 и 6) и наблюдается широкий доверительный интервал для среднего значения концентрации (из 9 параллельных измерений), что говорит о существенном разбросе результатов параллельных определений. После проведения корректировки происходит не только существенное приближение результата к значению введенной концентрации, но и значительное сужение доверительного интервала (в среднем в 2–3 раза), что говорит о применимости предлагаемой методики при определении достаточно низких концентраций ионов Cu(II) (до 0.6 мк/дм³) методом ИВ.

Аналогичные результаты получены при определении Bi(III) методом ИВ на РПЭ (рис. 7–8, таблица 2).

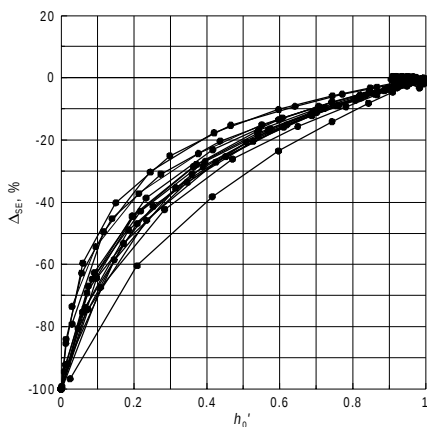


Рис. 5. Зависимость систематической погрешности Δ_{SE} от относительной высоты аналитического сигнала $Cu(II)h'_0$

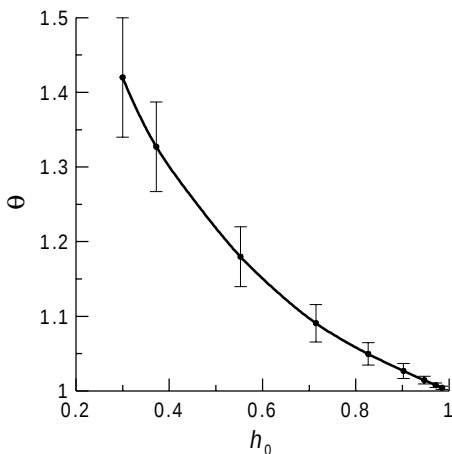


Рис. 6. Поправочная характеристика θ для корректировки результатов анализа на содержание $Cu(II)$ методом инверсионной вольтамперометрии

Таблица 1. Результаты определения $Cu(II)$ методом ИВ на РПЭ в модельных растворах методом стандартных добавок и с использованием методики компенсации систематической погрешности ($n = 9, p = 0.95$)

№	Введено C_{Cu} , мг/дм ³	Найдено C_{Cu} ($\bar{x} \pm \Delta x$), мг/дм ³	Скорректированный результат C_{Cu} ($\bar{x} \pm \Delta x$), мг/дм ³
1	0.0006	0.00025 ± 0.00014	0.00060 ± 0.00004
2	0.0014	0.0010 ± 0.0006	0.0017 ± 0.0004
3	0.0020	0.0014 ± 0.0004	0.0021 ± 0.0008
4	0.0030	0.0029 ± 0.0002	0.0030 ± 0.0002
5	0.0046	0.0040 ± 0.0006	0.0045 ± 0.0006
6	0.0068	0.0066 ± 0.0010	0.0068 ± 0.0002
7	0.010	0.0068 ± 0.0039	0.011 ± 0.001
8	0.020	0.016 ± 0.003	0.021 ± 0.002
9	0.040	0.033 ± 0.009	0.041 ± 0.005
10	0.060	0.045 ± 0.007	0.060 ± 0.004

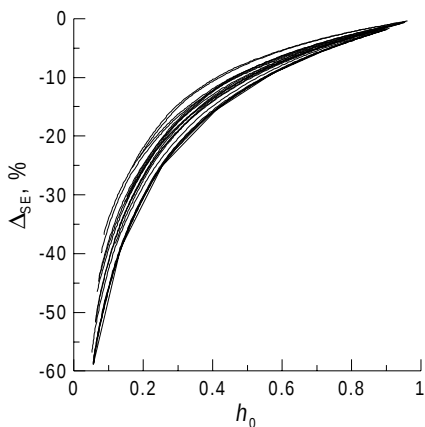


Рис. 7. Зависимость систематической погрешности (Δ_{SE}) от относительной величины сигнала h'_0 при определении $Bi(III)$ методом ИВ

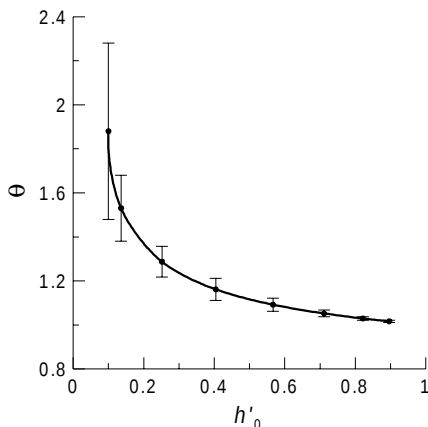


Рис. 8. Поправочная характеристика для корректировки результатов анализа при определении $Bi(III)$ методом ИВ ($n = 30$, $p = 0.95$)

Таблица 2. Результаты определения $Bi(III)$ на РПЭ в питьевых и природных водах методом стандартных добавок и с использованием методики компенсации систематической погрешности ($n = 6$, $p = 0.95$)

№ пробы	Проба	Введенная добавка $C_{Bi} \cdot 10^2$, мг/дм ³	Найдено добавки $C_{Bi} \cdot 10^2$, мг/дм ³ методом стандартных добавок	Скорректированный результат, $C_{Bi} \cdot 10^2$, мг/дм ³
1	Очищенная питьевая вода «Сибирские Афины»	1.00	0.73 ± 0.07	0.93 ± 0.08
2	Очищенная питьевая вода «Сибирские Афины»	2.00	1.51 ± 0.21	2.05 ± 0.08
3	Минеральная вода «Шадринская»	3.00	2.36 ± 0.15	2.91 ± 0.09
4	Минеральная вода «Ессентуки №4»	4.00	3.07 ± 0.23	4.05 ± 0.09
5	Минеральная вода «Северинка»	5.00	4.16 ± 0.15	4.98 ± 0.10
6	Вода озера Шира	8.00	6.61 ± 0.67	8.05 ± 0.20
7	Томская подземная вода	10.00	7.64 ± 0.56	9.36 ± 0.49
8	Томская водопроводная вода	20.00	17.47 ± 0.22	19.46 ± 0.16

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработанная методика феноменологического моделирования аналитических сигналов в форме пика позволяет получать серии пиков с заданными параметрами вариации их формы в результате роста концентрации аналита.
2. Сглаживание аналитических кривых методами скользящего среднего, взвешенного среднего и полиномиальным методом Савитского — Голя приводит к искажениям формы аналитического сигнала. При этом метод Савитского — Голя вносит большие искажения в форму аналитического сигнала по сравнению с методами скользящего среднего и взвешенного среднего.
3. Систематическая погрешность вносимая при учете базовой линии в инверсионной вольтамперометрии уменьшается при увеличении относительной высоты сигнала и при приближении к точке перегиба на линии остаточного тока, в которой нелинейная составляющая остаточного тока минимальна. Переход к производным снижает систематическую погрешность во всем изученном диапазоне потенциалов при увеличении степени дифференцирования. Знак погрешности определяется тем, в какой области остаточного тока (до точки перегиба или после) расположен пик. На вогнутой части базовой линии систематическая погрешность отрицательна, на выпуклой — положительна.
4. Систематическая погрешность учета базовой линии в ИВ при работе по методу стандартных добавок не зависит от величины добавки и определяется в основном относительной величиной исходного сигнала. Выбор величины добавки должен определяться случайной составляющей погрешности и, следует вводить по возможности большие количества стандарта в пределах линейности градуировочной характеристики.
5. Предложенный нестатистический способ оценивания систематической погрешности учета базовой линии в инверсионной вольтамперометрии позволяет повысить точность анализа. С использованием предложенной методики оценивания систематической погрешности метода стандартных добавок получены данные для корректировки результата ИВ-анализа на содержание Cu(II) , Bi(III) , Pb(II) . Необходимая поправка определяется исходя из относительной высоты исходного сигнала, получаемого в ходе анализа.
6. Показано, что после корректировки результата происходит не только существенное приближение результата к значению введенной концентрации, но и значительное сужение доверительного интервала (в среднем в 2–3 раза), что говорит о применимости предлагаемой методики при определении достаточно низких концентраций ионов Cu(II) (до 0.6 мкг/дм^3) методом ИВ, линейный способ учета остаточного тока не вносит суще-

ственной систематической погрешности в средней части вольтамперограммы (в области перегиба остаточного тока) при определении концентраций ионов Pb(II) (до 0.3 мкг/дм³)

7. Разработанная методика оценивания и компенсации систематической погрешности использована для повышения точности анализа ИВ определения Bi (III) в природных и питьевых водах, что позволило увеличить точность определения Bi (III) в среднем на 20–25 % для концентраций ионов Bi (III) в растворе от 0.01 мг/дм³ до 0.05 мг/дм³.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Романенко С. В., Ларин С. Л. Оценка систематической погрешности в инверсионной вольтамперометрии при различных способах обработки аналитических сигналов // **Иzv. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43, № 3. С. 110–112.**
2. Романенко С. В., Ларин С. Л., Стасюк Н. В. Применение дифференцирования и сглаживания в инверсионной вольтамперометрии некоторых металлов при линейной и ступенчатой развертке потенциалов // **Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 11. С. 1184–1189.**
3. Романенко С. В., Ларин С. Л., Ларина Л. Н. Методика компенсации систематической погрешности учета базовой линии на примере определения свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии // **Иzv. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45, № 3. С. 81–84.**
4. Романенко С. В., Ларин С. Л. Оценка систематической погрешности метода добавок при прямолинейном учете базовой линии // **Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии. Материалы симпозиума, Томск, 28 сентября–1 октября 2000 г. Томск: Изд-во ТПУ, 2000. С. 253–256.**
5. Romanenko S. V., Larina L. N., Larin S. L. The Analytical Signal Modelling for the Analysis Accuracy Increase at Some Metals Determination by Stripping Voltammetry in Environmental Objects. // **International Chemometrics Meeting “Chemstat 2004”. Proceedings, Pardubice, Czech Republic, August 30 – September 2, 2004. P. 44–54.**
6. Романенко С. В., Ларин С. Л., Стромберг А. Г. Математическое моделирование неаддитивных серий аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии // **Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии. Материалы симпозиума, Томск, 28 сентября–1 октября 2000 г. Томск: Изд-во ТПУ, 2000. С. 294–295.**
7. Романенко С. В., Ларин С. Л. Методика оценки процедур фильтрации аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии. // **Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий. Материалы науч-**

но-практической конференции, Томск, 3–4 октября 2000 г. Томск: Изд-во ТПУ, 2000. Т. 2. С. 259–261.

8. *Romanenko S. V., Larin S. L., Larina L. N.* Base Line Subtraction Systematic Error Estimation for Mercury Determination by Stripping Voltammetry in Environmental Objects. // **The 5th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology (KORUS 2001). Proceedings, Tomsk, June 26 – July 3, 2001. Tomsk, Tomsk Polytechnic University, 2001. V. 2. P. 127–128.**
9. *Романенко С. В., Ларин С. Л., Ларина Л. Н.* Методика компенсации систематической погрешности учета базовой линии на примере определения некоторых тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии. // **Актуальные проблемы аналитической химии. Тезисы докладов всероссийской конференции, Москва, 11–15 марта 2002 г. Т. 2. С. 115–116.**
10. *Романенко С. В., Ларин С. Л., Ларина Л. Н.* О компенсации систематической погрешности прямолинейного учета базовой линии в инверсионной вольтамперометрии некоторых тяжелых металлов. // **Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии. Тезисы докладов региональной научной конференции, Пермь, 26–27 сентября 2002 г. С. 134.**
11. *Романенко С. В., Ларин С. Л., Ларина Л. Н.* Компенсация систематической погрешности прямолинейного учета базовой линии при определении Cu, Sb и Bi методом инверсионной вольтамперометрии в объектах окружающей среды. // **Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий. Материалы II Всероссийской научной конференции, Томск, 26–28 ноября 2002 г., Томск: Изд-во ТПУ, 2002. Т. 2. С. 150–153.**
12. *Ларин С. Л., Бушмакин П. В.* Методика оценки эффективности алгоритмов сглаживания аналитических пиков. // **Наука. Техника. Инновации. Материалы докладов региональной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Новосибирск, 5–8 декабря 2002 г., Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002, Ч. 1. С. 58–60.**
13. *Ларин С. Л., Романенко С. В., Бушмакин П. В.* Методика оценки процедур фильтрации аналитических сигналов. // **Международный форум «Аналитика и аналитики», Воронеж, 2–6 июня 2003 г. Каталог статей и рефератов. С. 596.**
14. *Романенко С. В., Ларин С. Л., Ларина Л. Н.* Использование нестатистического подхода к оценке и компенсации систематической погрешности учета базовой линии при определении Cu(II), Pb(II), Sb(III), Bi(III) методом инверсионной вольтамперометрии. // **Материалы Всероссийской конференции «Аналитика России», г. Москва, 27 сентября–1 октября 2004 г. С. 31–32.**