

На правах рукописи

Ларионова Екатерина Владимировна

**Моделирование аналитического сигнала в вольтамперометрии
на пленочных электродах для обратимых электродных процессов
при разрешении перекрывающихся сигналов**

02.00.02 — аналитическая химия

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени кандидата
химических наук



Томск — 2004

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 Немов В.А.

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Казанский государственный
университет

Защита диссертации состоится 22 декабря 2004 г. в 14.30 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: г. Томск, ул. Белинского, 53

Автореферат разослан: «19» ноября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. хим. наук, доцент



Гиндулина Т.М.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

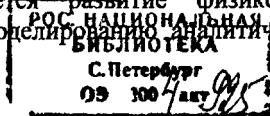
Математическое описание аналитического сигнала необходимо при решении многих теоретических и практических задач аналитической химии. Моделирование аналитических сигналов становится базовой (предварительной) задачей при разработке и применении методик и алгоритмов обработки аналитических сигналов как на этапах предварительной обработки (сглаживание данных, дифференцирование сигналов), так и на этапах последующей обработки аналитических кривых (математическое разрешение сигналов, построение и учет базовой линии, измерение сигнала).

Для развития круга обозначенных вопросов актуально решение задачи аппроксимации аналитического сигнала. Это достигается применением методов математического моделирования процессов, лежащих в основе аналитического сигнала, либо применением эмпирических или полуэмпирических функций.

Физико-химическое моделирование позволяет получить аналитическое выражение для инструментального отклика, функционально зависящее от ряда физико-химических параметров процесса. Общепринятым приемом представления физико-химических моделей в вольтамперометрии является использование безразмерного параметра (H), в который входит скорость развертки потенциала, толщина электрода, коэффициент диффузии вещества, число передаваемых электронов и температура. Однако для решения ряда практических задач описание аналитического сигнала феноменологическими функциями значительно проще и удобней. Для успешного использования в аналитической практике такие модели должны быть, с одной стороны, адекватны описываемым аналитическим сигналам, а, с другой стороны, должны обладать достаточной вычислительной эффективностью, что является обязательным условием при решении обратных задач (например, при численном разрешении перекрывающихся сигналов).

Сопоставление двух подходов к моделированию аналитического сигнала (физико-химического и феноменологического) позволит обогатить средства, используемые при решении всего круга задач, связанных с описанием сигнала. С одной стороны, найденные взаимосвязи позволят отказаться от трудоемких физико-химических расчетов при определении на практике некоторых физико-химических величин на основе количественных значений эмпирических коэффициентов. С другой стороны, придание формальным коэффициентам физико-химического смысла должно привести к повышению эффективности и точности работы процедур обработки данных при решении практических задач аналитической химии. Поэтому, актуальным является поиск связи параметров формальной модели с параметрами, которые несут определенный физико-химический смысл, особенно, в методе вольтамперометрии, где ограничены инструментальные возможности увеличения разрешающей способности.

Целью данной работы является развитие физико-химического и феноменологического подходов к моделированию аналитического сигнала в



вольтамперометрии на пленочных электродах с линейной разверткой потенциала и поиск их взаимосвязи при решении задачи математического разрешения перекрывающихся сигналов ряда металлов.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- Поиск уравнения в явном виде, описывающего вольтамперную зависимость в условиях метода анодной инверсионной вольтамперометрии и катодной вольтамперометрии на пленочном электроде при линейно-меняющемся потенциале для обратимого электродного процесса.
- Исследование теоретических вольтамперных кривых, получаемых в методе анодной инверсионной вольтамперометрии и катодной вольтамперометрии, в широком интервале физико-химического параметра H с учетом равновесного потенциала.
- Поиск взаимосвязи физико-химического параметра H с параметрами подходящей феноменологической модели.
- Разработка способа оценки величины перекрывающихся пиков без их предварительного разрешения.
- Развитие алгоритма разделения перекрывающихся пиков в методе инверсионной вольтамперометрии методом подгонки кривых.
- Поиск нового универсального феноменологического подхода для моделирования аналитического сигнала путем модифицирования базовых пиков переменными поправками.

Положения, выносимые на защиту

1. Уравнение в явном виде, полученное с помощью дополнительного краевого условия Немева, совместно с предельным уравнением для $H \rightarrow 0$ позволяет моделировать вольтамперные кривые для обратимого электродного процесса в условиях метода анодной инверсионной вольтамперометрии (ИВ) и катодной вольтамперометрии на пленочных электродах при линейно-меняющемся потенциале в диапазоне изменения физико-химического параметра H от 10 до 0.001.
2. Полученные аппроксимационные уравнения теоретических зависимостей основных параметров пиков анодного и катодного процессов от параметра H и равновесного потенциала позволяют оценить параметры пика.
3. Феноменологическая функция произведения двух встречных логист наилучшим образом подходит для описания теоретических вольтамперных сигналов, исходя из представлений о природе вольтамперного сигнала как суммы диффузионного и кинетического процессов, формирующих общий профиль.
4. Найденные простые (линейные или экспоненциальные) зависимости параметров феноменологической функции от параметра H для анодного и катодного процесса позволяют оценить либо форму сигнала для данных физико-химических параметров, либо значения этих параметров исходя из формы сигнала.
5. Каркасный способ характеристики размера перекрывающихся пиков позволяет количественно определить содержание анализируемого вещества

в смеси без их разрешения на индивидуальные профили в случае, когда один из сигналов выражен неявно; и с меньшей по величине систематической погрешностью по сравнению с контурным способом.

6. Алгоритм разрешения перекрывающихся пиков методом подгонки кривых, разработанный с учетом особенностей метода инверсионной вольтамперометрии, позволяет получить полный контур пика и оценить концентрации элементов в смеси.
7. Для инверсионно-вольтамперометрических пиков (**ИВ-пиков**) шести металлов (Tl(I), Cd(II), Sn(IV), Pb(II), Sb(III), Bi(III)) и модельных пиков графики переменного множителя имеют качественно аналогичный вид, а аппроксимационная формула переменного множителя в виде суммы двух логист дает достаточно точное их описание (значение коэффициентов корреляции составляет величину не менее 0.999).

Научная новизна

- С использованием предельного уравнения для условия $H \rightarrow 0$ расширен диапазон варьирования параметра H . Впервые рассчитаны вольтамперные кривые, получаемые в методе анодной ИВ и катодной вольтамперометрии на пленочных электродах при линейно-меняющемся потенциале, для обратимого электродного процесса при $H < 0.05$.
- На основе детального исследования теоретических пиков, получаемых в методе анодной ИВ и катодной вольтамперометрии на пленочных электродах при линейно-меняющемся потенциале для обратимого электродного процесса в широком интервале физико-химических параметров, получены аппроксимационные уравнения для зависимостей основных параметров пика (высоты максимума, ширины пика на полувысоте и положения максимума) от физико-химических параметров.
- Предложена феноменологическая функция в виде произведения двух встречных логист с целью описания теоретических вольтамперных пиков. Найдены взаимосвязи между физико-химическим параметром H обратимого анодного и катодного процессов на пленочных электродах при линейно-меняющемся потенциале и параметрами феноменологической функции.
- Впервые предложено использовать каркасный способ оценки величины перекрывающихся ИВ-пиков, не требующий их предварительного разрешения.
- Предложен новый универсальный подход к моделированию пиков путем модифицирования базового пика переменным множителем.

Научная ценность состоит в том, что использование уравнения в явном виде, полученного с использованием дополнительного краевого условия Немова, совместно с предельным уравнением для малых значений H , полученным с помощью функции Дирака, позволило расширить диапазон изменения параметра H при исследовании вольтамперных кривых, что имеет значение для развития теории метода ИВ на микроэлектродах. Найденные взаимосвязи коэффициентов феноменологической модели с физико-

химическим параметром H позволяют оценить физико-химические параметры электродного процесса (коэффициент диффузии, эффективную толщину ртутной пленки и др.) исходя из экспериментальных данных, что может быть применено при характеристике качества электрода, для изучения диффузионных параметров окислительно-восстановительных систем.

Моделирование пиков путем модифицирования базового пика переменным множителем может найти свое применение не только в методе ИВ, но и в других методах аналитической химии, где аналитический сигнал имеет форму пика (в различных вариантах хроматографии и спектроскопии).

Практическая значимость состоит в том, что каркасный способ характеристики величины аналитических сигналов позволяет снизить систематическую составляющую погрешности измерения перекрывающихся аналитических пиков, даже в случае отсутствия априорной информации о парциальных сигналах, что позволяет увеличить правильность и точность анализа в ряде случаев. Применение метода подгонки кривых (с учетом особенностей метода ИВ) приводит к правильному и точному разрешению перекрывающихся пиков металлов на индивидуальные профили, что позволяет определить параметры индивидуальных пиков.

Апробация работы. Основные результаты работы в период выполнения докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и симпозиумах: на всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва, 2002), на региональной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии» (Пермь, 2002), на II всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2002), 8-th Scandinavian Symposium on Chemometrics (Mariehamn, Aland (Finland), 2003), the 10-th International Conference on Electroanalysis (Galway (Ireland), 2004), на III всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2004), на всероссийской конференции «Аналитика России» (Москва, 2004), а также на научных семинарах кафедры физической и аналитической химии Томского политехнического университета.

Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 13 научных работах, из них 4 статьи в центральных российских и международных научных журналах и 9 тезисов докладов на конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 142 страницах машинописного текста, включая 16 таблиц, 41 рисунок, и состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 140 наименований и приложения.

Основное содержание работы

В первой главе приводится литературный обзор, посвященный вопросам моделирования аналитического сигнала в вольтамперометрии. Рассмотрены физико-химические модели обратимого электродного процесса, указаны их достоинства, недостатки и области применения. Рассмотрены вопросы формального (феноменологического) описания аналитического сигнала в вольтамперометрии. Рассмотрены известные способы характеристики свойств

вольтамперометрического сигнала. Обсуждены их достоинства и недостатки при решении практических задач. Отмечено, что каркасный и контурный способы характеристики параметров сигнала являются наиболее подходящими в случае метода ИВ. Рассмотрены феноменологические модели, используемые для описания аналитических вольтамперометрических пиков. Обсуждены их достоинства, недостатки и области применения. Наибольшее применение феноменологическое моделирование находит при математическом разрешении перекрывающихся аналитических пиков. Показано современное состояние вопроса разрешения перекрывающихся пиков в вольтамперометрии. Рассмотрены наиболее распространенные математические методы разрешения перекрывающихся пиков.

Вторая глава посвящена физико-химическому моделированию обратимого анодного и катодного электродных процессов на ртутно-пленочном электроде (РПЭ), не осложненных химическими реакциями в амальгаме и в растворе:



при линейно-меняющемся потенциале (ЛМП):

$$E = E_p \pm Wt. \quad (2)$$

Уравнение вольтамперной кривой (ВАК), в основе которой лежит этот процесс, получено с помощью метода дополнительных краевых условий в работе Немова и соавторов [Назаров Б.Ф., Немое В.А. Изв. ТПУ. Томск. 1975. Т. 250. С. 111-114.]. Особенностью этого метода является то, что решение краевой задачи получается в явном виде относительно концентрации или потока вещества к электроду, а, следовательно, и тока.

Уравнение для расчета ВАК имеет вид

$$\left. \begin{aligned} i &= \frac{n^2 F^2 S c_R^0 l W}{RT} \chi(\sigma t) \\ \chi(\sigma t) &= \frac{2}{H^2} \int_0^{\sigma t} \frac{\partial c'}{\partial \tau} \sum_{k=0}^{\infty} \exp \left[-(2k-1)^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{\sigma(t-\tau)}{H^2} \right] d\tau \\ c_R^s &= \frac{c_R^0}{1+\theta} \left\{ 1 + \theta_0 - \frac{2(\theta-\theta_0)}{1+\theta} \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{1-\theta}{1+\theta} \right)^{k-1} \operatorname{erfc} \left[\frac{kH}{(\sigma t)^{1/2}} \right] \right\} \end{aligned} \right\}, \quad (3)$$

где i — ток, А; $\chi(\sigma t)$ — безразмерная функция тока при постоянном количестве металла на электроде; $c' = c_R^s / c_R^0$ — нормированная концентрация металла на электроде; $H = l\sqrt{\sigma} / \sqrt{D_R}$; $\sigma t = \frac{nFW}{RT} t = \frac{nF}{RT} (E - E_p)$;

$\theta = \sqrt{\frac{D_{Ox}}{D_R}} \theta_0 \exp(\sigma t)$; $\theta_0 = \exp\left(\frac{nF}{RT} (E_p - E^0)\right) = \exp(\psi_p)$; ψ_p — безразмерный

равновесный потенциал; c_R^0 — концентрация восстановленной формы металла в момент времени $t = 0$; c_R^s — концентрация восстановленной формы металла

на поверхности электрода; c_{Ox}^S — концентрация окисленной формы металла в растворе; t — время, с; E^0 — стандартный потенциал (в дальнейшем стандартный потенциал принят равным нулю), В; l — толщина электрода (пленки ртути), см; D_R, D_{Ox} — коэффициенты диффузии металла в амальгаме и иона металла в растворе, соответственно, cm^2/c ; T — температура, К; S — площадь электрода, cm^2 ; n — число электронов; F — постоянная Фарадея, Кл; R — газовая постоянная, Дж/К-моль; $\chi' = H\chi$ — безразмерная функция тока при постоянной концентрации металла в амальгаме. Уравнение безразмерного тока для катодного процесса с учетом соотношения $c_{Ox}^0 = \theta_0 c_R^0$ и знака изменения потенциала получим $\chi(\sigma t) = \chi(\sigma t)/\theta_0$. С помощью функции Дирака показано, что при $H \rightarrow 0$:

$$\lim_{H \rightarrow 0} \chi(\sigma t) = \frac{dc'}{dt}. \quad (4)$$

Данное уравнение можно применять для расчетов вольтамперной кривой при $H < 0.1$, поскольку, величина ошибки не превышает 1%. При $H \rightarrow \infty$ частным случаем уравнения для тока является уравнение Шевчика — Рендлса. Таким образом, величина безразмерной функции тока $\chi(\sigma t)$ может быть оценена в интервале H от 0 до ∞ .

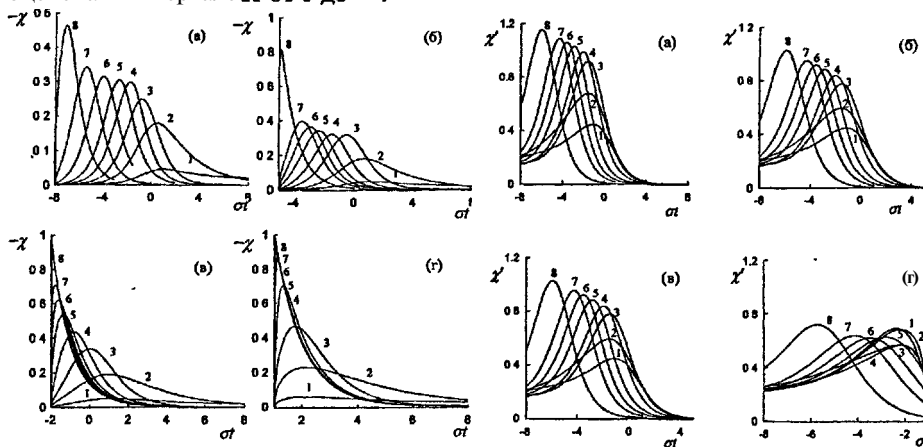


Рис. 1. $\chi(\sigma t)$ — анодные кривые для различных значений H (1 — $H = 10$; 2 — 2.5; 3 — 1.11; 4 — 0.5; 5 — 0.2; 6 — 0.1; 7 — 0.05; 8 — 0.001) и ψ_p (а — $\psi_p = -8$; б — -5; в — -2; г — 1)

Рис. 2. $\chi'(\sigma t)$ — катодные кривые при различных значениях H (1 — $H = 10$; 2 — -2.5; 3 — 1.11; 4 — 0.5; 5 — 0.2; 6 — 0.1; 7 — 0.05; 8 — 0.01) и ψ_p (а — $\psi_p = 8$; б — 5; в — 2; г — -1)

Исследована форма ВАК в зависимости от H (от 10 до 0.001) для анодного и катодного процесса с дополнительным учетом влияния равновесного потенциала (Рис. 1 и 2). В области значений $H > 0.05$ рассчитанные анодные пики совпадают с литературными данными. Замечено, что при $H < 0.05$

значения высоты пика и ширины пика на полувысоте отличаются от известных литературных данных (0.298 и 75.4/nmB). Найдено, что высота пика достигает единицы, а ширина пика на полувысоте 17.7/n мВ, т.е. получаемые пики более высокие и узкие. Исследование влияния равновесного потенциала показало, что в рабочей области значений H метода ИВ ($I < 10$ мкА) при различных равновесных потенциалах $\psi_p = -8$ и -5 параметры пика различаются примерно на 20 %, что необходимо учитывать при обработке и интерпретации экспериментальных ИВ-данных, поиске оптимальных условий определения анализируемого вещества. Для практической области варьирования параметра Y от 1 до 0.001 и равновесного потенциала от -8 до -2 приведены регрессионные уравнения для зависимостей основных параметров анодного пика (максимума пика, положения максимума пика и ширины пика на полувысоте) от равновесного потенциала и параметра H .

Для катодного процесса с увеличением толщины пленки и уменьшением скорости изменения потенциала высота пика увеличивается. В катодном процессе в начальное время электролиза токи уменьшаются с уменьшением H . В дальнейшем скорость процесса нарастает по экспоненциальной зависимости, а нисходящая ветвь катодного пика будет определяться только подводом вещества и имеет корневой характер. Различие между высотами пиков составляет около 8 % при $\psi_p = 8$ и 5 и для $H < 1$. Для области варьирования параметра H от 1 до 0.001 и равновесного потенциал от 8 до 2 приведены регрессионные уравнения для зависимостей основных параметров катодного пика (максимума пика, положения максимума пика и ширины пика на полувысоте) от равновесного потенциала и параметра H .

В третьей главе рассмотрена взаимосвязь физико-химического параметра обратимого процесса H с параметрами специально сконструированной феноменологической функции.

При решении практических задач в методе ИВ уравнения для тока, полученные даже в явном виде, громоздки и приводят к неоправданному увеличению объема вычислений. Поэтому, перспективным является приближенное описание анодных токов аналитическими функциями.

Для описания теоретических ИВ-пиков была специально сконструирована функция произведения двух встречных логист, которая имеет вид

$$y = \frac{a}{(1 + e^{-k_1(x-d_1)})(1 + e^{k_2(x-d_2)})} \quad (5)$$

Как видно, функция может быть представлена в виде двух составляющих ее логист, а коэффициенты k_1 и d_1 определяют форму левой (восходящей) ветви, а k_2 и d_2 — правой (нисходящей) ветви. Выбор данной функции для описания теоретических ИВ-пиков обусловлен представлениями о природе вольтамперного сигнала, как сумме диффузионного и кинетического процессов, формирующих общий профиль сигнала.

В качестве теоретической использовали модель не осложненного химическими реакциями обратимого электродного процесса, протекающего на РПЭ при ЛМП.

В результате описания теоретических ИВ-пиков в координатах χ' — $(\sigma t - \psi_p)$ с помощью феноменологической функции (5) получен набор эмпирических коэффициентов в зависимости от H (в интервале H от 1 до 0.01) при различных равновесных потенциалах. Значения коэффициентов корреляции составило не менее 0.9999. Как видно из рис. 3, с уменьшением параметра H для анодного процесса d_1 и d_2 меняются симбатно. Это говорит о смещении пика по оси потенциалов. С другой стороны, по характеру изменения параметров k_1 и k_2 , видно, что поведение наклонов правой и левой ветви различны. Найденные зависимости аппроксимируются простыми уравнениями (линейными или экспоненциальными).

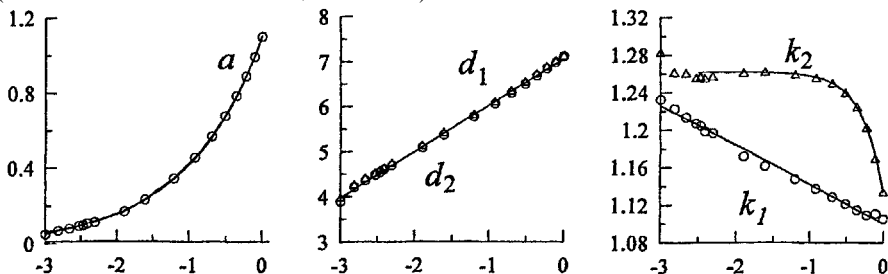


Рис. 3. Зависимость эмпирических параметров (k_1, k_2, d_1, d_2, a) от $\ln H$ для равновесного потенциала $\psi_p = -8$

Аналогичные зависимости получены для пиков катодного процесса с помощью видоизмененной функции произведения двух встречных логист, в которую введен дополнительный параметр, учитывающий различное положение асимптот для правой и левой ветвей.

Четвертая глава посвящена применению моделирования сигнала при разрешении перекрывающихся пиков на индивидуальные профили. А также применению характеристики размеров пика каркасным способом для оценки величины парциальных пиков при их перекрывании без проведения предварительного разрешения.

Для характеристики аналитического сигнала в вольтамперометрии наиболее распространен получил способ, основанный на использовании характерных точек на контуре пика. Ранее был развит альтернативный подход, основанный на использовании параметров каркаса, образованного касательными к ветвям пика в точках перегиба. Для детальной характеристики формы несимметричного пика введен дополнительный параметр, характеризующий отклонение абсциссы вершины каркаса от вершины пика \hat{r} (рис.4).

В методах аналитической химии, где сигнал имеет форму пика, для построения градуировочной характеристики необходимо использовать параметр размера (величины) аналитического сигнала по ординате. В рамках контурного способа используется высота пика q_m , в рамках каркасного подхода можно использовать высоту каркаса \hat{A}_0 (см. рис. 4.). В каркасном способе

высота каркаса определяется касательными к точкам перегиба и неявно связана с точками области вершины пика, поэтому, каркасный способ имеет некоторые преимущества при оценке размеров пика.

С помощью моделирования профиля перекрывающихся пиков были исследованы погрешности, возникающие при измерении величины перекрывающихся аналитических пиков каркасным и контурным способом. Для построения математической модели перекрывающихся пиков нами были выбраны суммы двух симметричных функций Гаусса и несимметричных функций (6).

В качестве модели несимметричного пика удобно использовать пик, который представляет собой логарифмическую модификацию абсциссы пика производной логисты:

$$q = \cosh^{-2} \left((\ln \sqrt{2} + 1) \left(\frac{\ln(1 + (b' - 1/b')p)}{2 \ln b'} \right) \right), \quad (6)$$

где $b' = D_+ / D_-$ — несимметричность пика или отношение полуширины полупика правой ветви (D_+) к ширине полупика левой ветви (D_-). Параметр несимметричности b' прямо входит в выражение для пика. По литературным

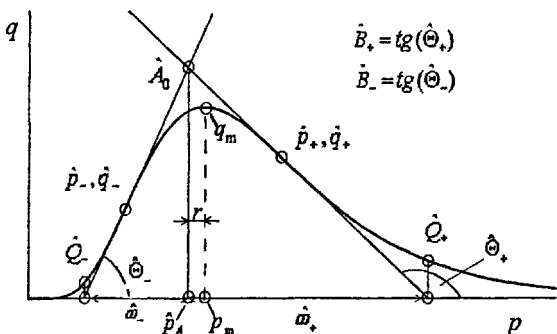


Рис. 4. Иллюстрация геометрического смысла основных параметров каркасного способа и параметров контурного способа (q_m, p_m) характеристики пика

данным известно, что степень несимметричности отдельных ИВ-пиков для различных по природе металлов не превышает $b' = 1.3$. Поэтому для исследования максимальной погрешности, возникающей при перекрывании ИВ-пиков, рассматривали функцию (6) при $b' = 1.3$.

Проведено варьирование двух факторов — отношения высоты

пиков a_2/a_1 и разрешения R_p . Разрешение оценивали как расстояние между пиками в единицах полуширины полупика. Систематическая погрешность оценки высоты пика по контуру $\delta_{q_m}, \%$ и высоты каркаса $\delta_{h_0}, \%$ оценивали по отношению к истинному значению параметра индивидуального контура. Значение высоты каркаса при $q_m = 1$ индивидуального пика Гаусса составляет 1.213, для функции (6) при $b' = 1.3$ — 1.172.

На рис. 5 представлен график зависимости погрешности для оценки высоты каркаса и высоты пика по контуру от разрешения и соотношения высот пиков для суммы двух функций Гаусса.

На рис. 6 представлен график зависимости погрешности для оценки высоты каркаса и высоты пика по контуру от разрешения и соотношения высот пиков для суммы двух функций (6)

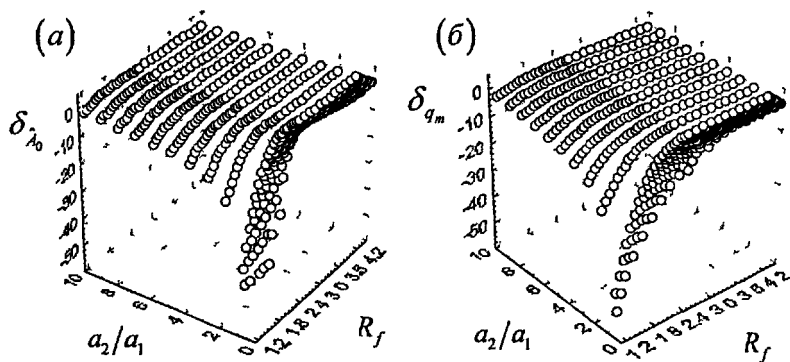


Рис. 5. Зависимость погрешности оценки высоты каркаса (а) и высоты пика по контуру (б) от разрешения и соотношения высот пиков для суммы двух функций Гаусса

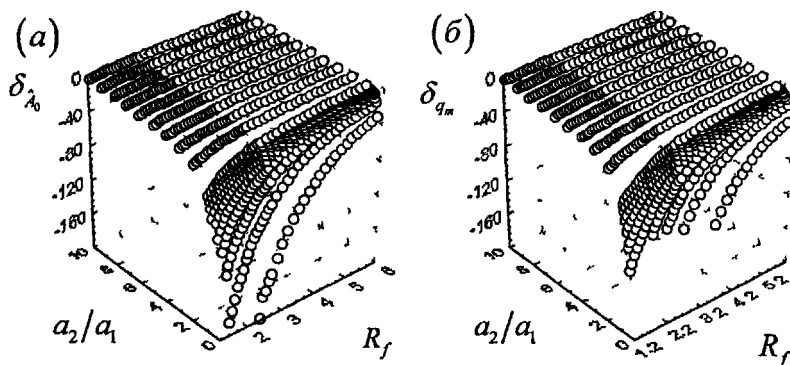


Рис. 6. Зависимость погрешности оценки высоты каркаса (а) и высоты пика по контуру (б) от расстояния между вершинами пиков и соотношения высот пиков для суммы двух функций (6) при $b' = 1.3$

Как видно из рис. 5, погрешность оценки высоты каркаса ниже, чем высоты пика по контуру, так, например, δ_{q_m} составляет 14 % при $R_f = 1.8$ и $a_2/a_1 = 0.9$, а δ_{h_0} равна 5 % в этих же условиях. Погрешность для оценки высоты каркаса не превышает 40 % при перекрывании симметричных пиков. Сравнивая рис. 5 и 6, видно, что при перекрывании несимметричных пиков погрешность может значительно увеличиться и достигать 200%. Следует особо отметить, что область применимости каркасного способа больше, чем у контурного, так как в последнем случае необходимо наличие максимума, соответствующего измеряемому пику. В случае каркасного способа возможна интерпретация

скрытого сигнала в большей области перекрытия и соотношении высот пиков.

Для оценки высот перекрывающихся пиков каркасным способом была выбрана серия перекрывающихся пиков Cd и Tl при их различном соотношении в смеси. При перекрытии пиков этих металлов наблюдается случай с неявно выраженным пиком одного из компонентов смеси, оценка высоты которого контурным способом невозможна. Проверку правильности результатов проводили путем построения градуировочной характеристики. Результаты проверки каркасного способа измерения перекрывающихся реальных аналитических пиков показали, что систематическая погрешность, связанная с измерением размера сигналов, оказалась незначимой для измерения величины сигнала Tl(1). Это позволяет рекомендовать каркасный способ измерения величины сигналов для применения в методе ИВ в тех случаях, когда отсутствует априорная информация о форме индивидуальных сигналов.

В случае оценки величины сигнала Cd (II) наблюдается наличие систематической погрешности, которая связана с тем, что восходящая ветвь пика талия более затянута. Величина погрешности хорошо согласуется с теоретически оцененным значением. Это иллюстрирует показанные нами теоретически ограничения применимости каркасного способа оценки величин перекрывающихся пиков. Для достоверной оценки высот перекрывающихся пиков в подобных случаях необходимо применение математических методов разрешения сигналов.

Для математического разделения перекрывающихся пиков некоторых пар элементов (**Cd-Tl, Tl-Pb**) на индивидуальные профили был выбран метод подгонки кривых. Это наиболее распространенный метод математического разрешения аналитических сигналов первого порядка. Он заключается в том, что строится общая модель суммарного контура перекрывающихся пиков как сумма аппроксимационных моделей отдельных пиков. Затем, одним из методов оптимизации подбираются значения всех параметров этой модели. Исходя из найденных значений параметров, строятся отдельные пики, и задача разделения пиков считается решенной.

Для инверсионной вольтамперометрии на амальгамном электроде с линейным изменением потенциала предлагается последовательность, позволяющая провести эффективное и правильное разрешение. Успешное применение алгоритма заключается в комплексном решении задачи разрешения:

- Необходимо иметь вольтамперограмму перекрывающихся пиков и вольтамперограмму с добавкой одного из элементов. Априорная оценка формы отдельных пиков осуществлялась с помощью разностного метода, т.е. истинная форма обоих пиков определялась вычитанием контура одной вольтамперограммы из другой.
- Учет остаточного тока проводился путем его аппроксимации сплайнами степени 2.5. Процедура вычитания остаточного тока аналогична как для исследуемого сигнала, так и для сигнала с добавкой одного из компонентов.

- В качестве моделирующей функции используется шестипараметрическая модель, которая дает адекватное описание ИВ-пиков металлов. Параметры данной модели раздельно влияют на различные геометрические свойства пика. Кроме того, высота пика, положение максимума, критерий несимметричности входят в явном виде в математическую модель, что позволяет добиться наибольшей эффективности алгоритмов оптимизации.
- В качестве алгоритма оптимизации нами был использован вариант метода Ньютона-Рафсона.

Продемонстрирована эффективность предложенного подхода на модельных смесях в случае перекрывающихся вольтамперометрических пиков элементов Cd и Tl (Рис. 7); Tl и Pb при их различном соотношении в смеси. Для смеси Cd-Tl ошибка определения Cd не превышает 10 %, а Tl — 15 % (Табл. 1). В случае Tl-Pb ошибка определения Tl не превышает 9 %, а Pb — 8 % (Табл. 2).

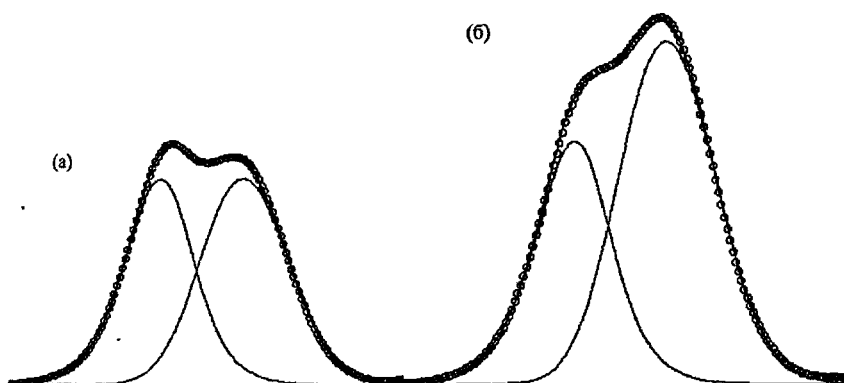


Рис. 7. Аппроксимация суммарного контура перекрывающихся пиков Cd и Tl. Точки - экспериментальный контур, кривые - парциальные пики и их сумма, (а) Первоначальная вольтамперограмма смеси $2.33 \cdot 10^{16}$ моль/л Cd (II) и $1.7 \cdot 10^{17}$ моль/л Tl (I). (б) Вольтамперограмма с добавкой $9.8 \cdot 10^{18}$ моль/л Tl (I). Время электролиза 30 с при -1В, скорость изменения потенциала 50 мВ/с

Таблица 1. Состав модельных смесей Cd (II) и Tl (I) и проверка правильности разрешения перекрывающихся пиков методом «введено-найдено»

№ смеси	Введено, $C/10^{-7}$, моль/л		Добавка, $C/10^{-7}$, моль/л		Найдено, $C/10^{-7}$, моль/л			R ×100%
	Cd	Tl	Cd	Tl	Cd	Tl	%	
1	2.67	0.78	2.67		3.74		140.0	1.74
2	5.34				6.13		114.9	1.52
3	8.01				8.90		111.1	0.89
4	10.68				10.74		100.6	1.76
5	13.34				13.64		102.2	1.31
6	16.01				16.70		104.3	1.05
7	18.68				18.61		99.6	1.25
8	21.35				21.80		102.1	1.08
9	24.02				24.38		101.5	0.79
10	26.69	0.78		0.98	0.82		105.1	1.26
11		1.70			1.77		100.2	0.63
12		2.62			2.65		96.6	0.89
13	26.69	3.72	9.79		25.62		96.0	0.99
14	35.58				38.82		109.1	1.01
15	44.48				44.66		100.4	1.37
16	53.38				55.03		103.1	0.84

Таблица 2. Состав модельных смесей Tl (I) и Pb (II) и проверка правильности разрешения перекрывающихся пиков методом «введено-найдено»

№ смеси	Введено, С, моль/л		Добавка, С, моль/л		Найдено, С, моль/л		
	$C(Tl)/10^{-7}$	$C(Pb)/10^{-8}$	$C(Tl)/10^{-7}$	$C(Pb)/10^{-8}$	$C(Tl)/10^{-7}$	$C(Pb)/10^{-8}$	%
1	0.49	0.24	0.49		0.49		100.0
2	0.98				0.98		100.0
3	1.47				1.42		96.6
4	1.96				1.93		98.5
5	2.45				2.34		95.5
6	2.94	0.24		0.48		0.24	100.0
7		0.72				0.77	106.9
8		1.21				1.32	109.1
9		1.69				1.76	104.1
10		2.17				2.09	96.3
11	2.94	2.65	2.94		3.18		108.2
12	5.87				5.93		101.0
13	8.81				8.50		96.5
14	11.75				10.82		92.1

Пятая глава посвящена развитию нового способа феноменологического моделирования аналитического сигнала в виде пика путем модифицирования базового пика переменной поправкой. В качестве поправки использовали переменный множитель. Математическая модель пика имеет вид

$$q_n = q_6 h_{нб}, \quad (7)$$

где q_n — искомый пик в нормированном по высоте и ширине состоянии; q_6 — базовый пик в нормированном по высоте и ширине состоянии. Все пики нормировали по высоте к единице и по ширине к единице на пяти уровнях высоты пика i ($i = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4$ и 0.5).

Вид зависимости переменного множителя от абсциссы нормированного пика определяется обратным расчетом по формуле

$$h_{нб} = \frac{q_n}{q_6}. \quad (8)$$

При сравнении трех элементарных пиков (Гаусса (Г), производной логисты (Л) и Коши (К)) попарно на пяти уровнях нормирования в трех случаях из шести (ГЛ, ГК, ЛК) получим график переменного множителя, представленный на рис. 8. Как видно, форма переменного множителя для трех рассмотренных случаев на пяти уровнях одинакова.

Графический вид математической модели переменного множителя поддается простой геометрической интерпретации как сумма двух логист, направленных навстречу друг другу (с вычетом предельной высоты второй логисты) (рис. 9). В математической записи эта модель имеет вид

$$h = \frac{2a_2 + 1}{e^{2(p-t_1)/\sigma_1} + 1} + \frac{2a_2}{e^{-2(p-t_2)/\sigma_2} + 1} - 2a_2. \quad (9)$$

Таким образом, переменный множитель зависит от пяти независимых коэффициентов. Они имеют следующий геометрический смысл (см. рис. 8): $2a_2$ — высота второй (малой) логисты; σ_1 — отрезок, который получается между абсциссой точки перегиба первой (большой) логисты и точкой пересечения этой касательной с нижней абсциссой; t_1 — абсцисса точки перегиба первой логисты; σ_2 и t_2 — то же для второй логисты

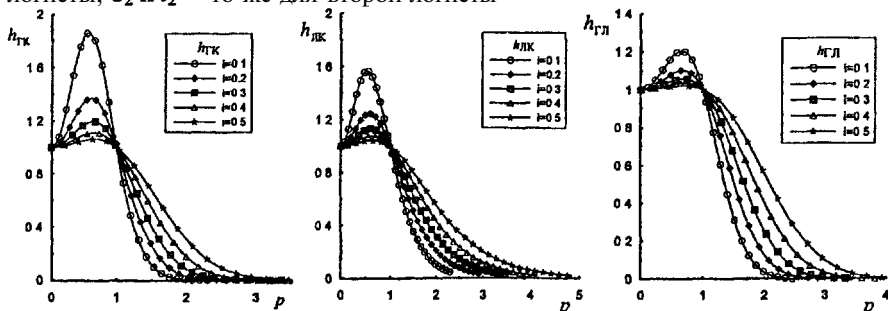


Рис. 8. Переменные множители при сравнении попарно трех элементарных пиков $h_{ГК}$; $h_{ЛК}$; $h_{ГЛ}$. Первый в паре рассматривается как искомый пик, второй — как базовый пик

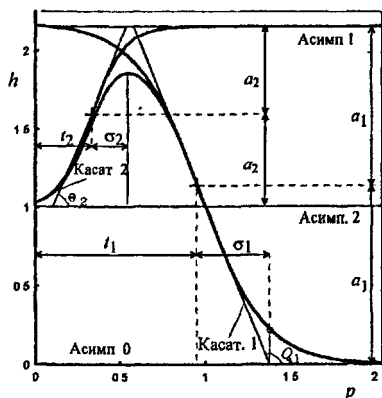


Рис. 9. Геометрическая интерпретация переменного множителя при сравнении элементарных пиков ПС для уровня $i = 0,1$

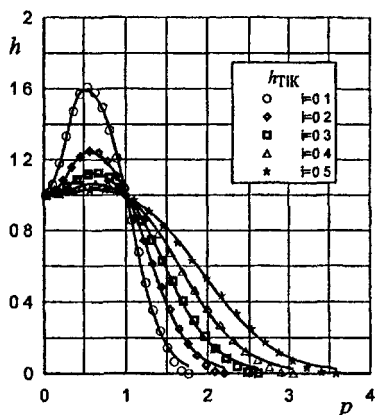


Рис. 10. График зависимости переменного множителя h от безразмерного потенциала p для отрицательной ветви пика таллия на пяти уровнях i ($i = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$, соответственно). Точки — эмпирический переменный множитель, линия — аппроксимация с помощью математической модели переменного множителя

Показано, что аппроксимационная формула (9) дает достаточно точное описание всех трех переменных множителей ($h_{ГК}$, $h_{ЛК}$, $h_{ГЛ}$) на пяти уровнях i . Причем геометрические параметры были использованы в качестве начального приближения при оптимизации. Доказана правильность геометрической интерпретации графика переменного показателя множителя как суммы двух логист. Значения оптимальных коэффициентов, полученные с помощью методов Нелинейной оптимизации, практически совпадают с геометрическими параметрами, оцененными из графика переменного множителя. Отметим, что для описания реальных пиков большую универсальность предложенная аппроксимационная формула будет иметь в том случае, когда в качестве базового пика используется пик Коши. Это можно объяснить тем, что пик Коши имеет «хвост» большего размера по сравнению с пиками производной логисты и Гаусса, и поэтому он не пересекается с «хвостами» исследуемых пиков.

С целью математического описания ИВ-пиков некоторых металлов нами исследованы отрицательная и положительная ветви шести пиков металлов (Pb(I), Cd(II), Pb(II), Sn(IV), Sb(III), Bi(III)), нормированных к единице по высоте и по полуширине на пяти уровнях высоты пика ($i = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$). Каждая ветвь пика металла рассматривалась (q_{Me}) как пик Коши (q_K), модифицированный переменным множителем (h_{MeK}). Математическую модель запишем в виде би-пика:

$$q_{Me} = \begin{cases} h_{MeK} \cdot q_{K-}, & p < 0 \\ h_{MeK} + q_{K+}, & p > 0 \end{cases} \quad (10)$$

На рис. 10 представлен график переменного множителя на примере отрицательной ветви пика таллия, для остальных одиннадцати ветвей ИВ-пиков металлов вид графика качественно такой же. Вид зависимости переменного множителя для пиков шести металлов от абсциссы нормированного пика имеет тот же вид, что и переменные множители, полученные при сравнении друг с другом трех пар элементарных функций. Это показывает, что аппроксимационная формула (9) оказывается справедливой для ИВ-пиков металлов.

Методом нелинейной оптимизации (Гаусса — Ньютона) найдены пять коэффициентов аппроксимационной формулы (9) для переменных множителей двенадцати ветвей исследуемых металлов на пяти уровнях i , а также оценены коэффициенты корреляции r . Найдено, что аппроксимационная формула дает устойчивое описание формы пиков в методе инверсионной вольтамперометрии на ртутно-пленочном электроде.

Выводы

1. При исследовании вольтамперных кривых, получаемых в методе анодной ИВ и катодной вольтамперометрии на РПЭ при ЛМП для обратимого электродного процесса, расширен диапазон изменения параметра H с использованием уравнения в явном виде, полученного с применением дополнительного краевого условия Немова, совместно с предельным уравнением для малых значений H , полученным с помощью функции Дирака. Для $H < 0.05$ высота анодного пика достигает единицы, ширина пика на полувысоте $17.7/n_1 \Delta E$.
2. На основе детального исследования теоретических пиков, получаемых в методе анодной ИВ и катодной вольтамперометрии на РПЭ при ЛМП для обратимого электродного процесса, в широком интервале физико-химических параметров получены аппроксимационные уравнения для оценки основных параметров пика (высоты максимума, ширины пика на полувысоте и положения максимума) в интервале H от 1 до 0.001 и равновесного потенциала $-8nF/RT$ и $-2nF/RT$ в случае анодного процесса со средней ошибкой, не превышающей 7% и в интервале H от 1 до 0.001 и равновесного потенциала $8nF/RT$ и $2nF/RT$ в случае катодного процесса со средней ошибкой, не превышающей 0.2 %.
3. Найдено, что физико-химический параметр H простым образом связан с эмпирическими параметрами специально сконструированной феноменологической функции произведения двух встречных логист.
4. Оценены погрешности, возникающие при измерении размеров перекрывающихся симметричных и несимметричных пиков каркасным и контурным способом. Показано, что каркасный способ применим в значительно более широком диапазоне взаимного перекрывания и соотношения высот пиков, чем контурный способ. При проверке применимости каркасного способа измерения перекрывающихся ИВ-пиков Cd и Tl при построении градуировочной характеристики не было выявлено значимой систематической погрешности измерения величины

более широкого пика (T1). Погрешности при измерении пика Cd соответствуют теоретически оцененным значениям.

5. Показана эффективность алгоритма разрешения перекрывающихся пиков методом подгонки кривых на модельных смесях в случае перекрывающихся вольтамперометрических пиков элементов Cd и Tl; Tl и Pb при их различном соотношении в смеси. Успешное применение алгоритма заключается в использовании дополнительной информации, получаемой после введения стандартной добавки одного из элементов, а также шестипараметрического уравнения, которое дает адекватное описание вольтамперометрического сигнала.
6. Для математического описания ИВ-пиков металлов предложена единая по форме переменная поправка в виде множителя, модифицирующего элементарные пики. Ценно, что достаточно просто оценить значения параметров модели исходя из геометрической интерпретации как суммы двух логист направленных навстречу друг другу. Показано, что формула позволяет достаточно точно описать ИВ-пики шести металлов (Tl(I), Cd(II), Pb(II), Sn(IV), Sb(III), Bi(III)) (значение коэффициентов корреляции составляет величину не менее 0.999).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. *Стромберг А. Г., Романенко С. В., Стасюк Н. В., Селиванова (Ларионова) Е. В.* Аппроксимационные математические модели аналитических сигналов. Универсальная математическая модель трех элементарных пиков в аналитической химии // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45, № 3. С. 97-102.
2. *Стромберг А. Г., Селиванова Е. В., Романенко С. В., Стасюк Н. В.* Моделирование ИВ-пиков шести металлов с использованием универсального эмпирического переменного множителя модифицирующего элементарные пики // Журн. Аналит. химии. 2004. Т. 59, № 3. С. 315-323.
3. *Стромберг А. Г., Селиванова Е. В., Романенко С. В.* Моделирование несимметричного аналитического сигнала в виде пика с использованием каркасного способа характеристики его формы на примере инверсионной вольтамперометрии // Журн. Аналит. химии. 2004. Т. 64, № 8. С. 832-839.
4. *Romanenko S. V., Stromberg A. G., Selivanova E. K., Romanenko E. S.* Resolution of the overlapping peaks in the case of linear sweep anodic stripping voltammetry via curve fitting // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2004. V. 73, Issue 1. P. 7-13.
5. *Стромберг А. Г., Романенко С. В., Стасюк Н. В., Селиванова Е. В.* Простая аппроксимационная формула, описывающая аналитические сигналы на примере трех элементарных пиков // Актуальные проблемы аналитической химии. Тезисы всероссийской конференции, Москва, 11-15 марта 2002. Т. 2. С. 67-68.
6. *Стромберг А. Г., Стасюк Н. В., Селиванова Е. В., Романенко С. В.* Математическое описание формы ИВ-пиков четырех металлов с помощью

- новой универсальной аппроксимационной формулы // Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии. Материалы и тезисы докладов региональной научной конференции, Пермь, 26-27 сентября 2002. С. 138-139.
7. *Селиванова К. В., Стромберг А. Г., Романенко С. В.* Моделирование несимметричных пиков в аналитической химии. Каркасная модель несимметричного базового пика Коши — Фразера — Сузуки // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий. Материалы II всероссийской научной конференции, Томск, 26-28 ноября 2002. Томск: Изд-во ТПУ, 2002. Т. 2. С. 160-168.
8. *Stromberg A.G., Selivanova E.V., Romanenko S. V.* Characterization of peak-shaped analytical signals by the parameters of normalized triangular frame // 8-th Scandinavian Symposium on Chemometrics, Mariehamn, Aland (Finland), 14-18, June 2003. P32.
9. *Stromberg A. G., Romanenko S. V., 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.
10. *Nazarov B. F., Stromberg A. G., Larionova E. V.* The theory of reversible electrode process on a mercury film electrode in case of cathodic and anodic liner sweep voltammetry // The 10th International Conference on Electroanalysis, Galway (Ireland), 4-13, June, 2004. P141.
11. *Ларионова Е. В., Андросенко Л. В., Стромберг А. Г.* Математическое описание аналитических пиков с помощью переменного показателя степени на примере инверсионной вольтамперометрии ряда металлов // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий. Материалы III всероссийской научной конференции, Томск, 2-4 сентября 2004 г. С. 196-197.
12. *Ларионова Е. В., Карачаков Д. М., Стромберг А. Г., Романенко С. В.* Корреляция между параметрами феноменологического и физико-химического уравнений аналитического сигнала в инверсионной вольтамперометрии // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий. Материалы III всероссийской научной конференции, Томск, 2-4 сентября 2004 г. С. 198-199.
13. *Назаров Б.Ф., Ларионова Е.В., Стромберг А. Г.* Циклическая вольтамперометрия. Теория обратимого электродного процесса на ртутно-пленочном электроде при линейном изменении потенциала // Материалы всероссийской конференции «Аналитика России», Москва, 27 сентября — 1 октября 2004 г. С. 244.

Подписано к печати 18.11.04 Бумага офсетная.
Печать RISO. Формат 60x84/16. Тираж 100 экз. Заказ № 05-1104
Центр ризографии и копирования. Ч/П Тисленко О.В.
Св-во №14.263 от 21.01.2002 г., пр. Ленина, 41, оф № 2.

3

№23 125

925