На правах рукописи

Романенко Сергей Владимирович

Феноменологическое моделирование аналитических сигналов в форме пиков

02.00.02 — аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Томск 2006

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии Томского политехнического университета

Научный консультант: доктор химических наук А. Г. Стромберг

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, в.н.с. Померанцев А.Л.
доктор химических наук, профессор Мокроусов Г.М.
доктор химических наук, профессор Гунцов А.В.

Ведущая организация: Московский государственный университет

Защита диссертации состоится 27 декабря 2006 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: 17 ноября 2006 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. хим. наук, доцент Гиндуллина Т.М.

Актуальность темы

В настоящее время, с развитием вычислительной техники, в аналитической химии (АХ) 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. Метод анализа можно рассматривать, как передачу информации по цепи. В цепи передачи информации можно выделить звенья, по которой проходит аналитический сигнал: его генерирование, выделение, преобразование, измерение и получение результата. В связи с этим чрезвычайно актуальным на современном этапе развития АХ является поиск и развитие новых общих хемометрических средств и методов обработки аналитической информации и поиск критериев надежности и правильности применения отдельных методик и способов обработки аналитической информации на различных этапах.

Для развития круга этих вопросов, прежде всего, необходимо решение задачи моделирования аналитического сигнала. Это достигается применением методов математического моделирования процессов, лежащих в основе аналитического сигнала (так называемые «белые» модели — hard modeling), либо применением эмпирических или полуэмпирических функций, позволяющих получить достаточно адекватное математическое описание аналитического сигнала (так называемые «черные» модели — soft modeling). 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, численном разрешении перекрывающихся сигналов).

Последнее время все большее распространение получают так называемые «серые» модели, которые сочетают в себе черты обоих подходов. К «серым» можно отнести модели, основанные на формальном (феноменологическом) моделировании сигналов. Это связано с тем, что, с одной стороны, такие модели сохраняют черты исходных (базовых) идеализированных теоретических моделей исследуемого типа сигнала, а, с другой стороны, специальное усложнение моделей (придание им дополнительных степеней свободы путем введения дополнительных параметров) приводит к тому, что после описания конкретного аналитического сигнала параметры модели будут иметь только эмпирический смысл. Таким образом, феноменологические модели сигналов того или иного типа пригодны для описания сигналов в любых методах АХ, в которых происходит формирование сигнал этого типа.

Моделирование аналитических сигналов становится базовой (предварительной) задачей при разработке и применении методик и алгоритмов обработки аналитических сигналов, как на этапах предварительной обработки, так и на этапах последующей обработки аналитических кривых. Использование эффективных моделей позволяет повысить разрешающую способность некоторых методов АХ, эффективно проводить исследования по математической обработке аналитических сигналов, наметить пути снижения с помощью этого минималь-

но определяемой концентрации. Таким образом, новые эффективные методики и алгоритмы обработки аналитической информации становятся востребованными со стороны исследователей, производителей оборудования и разработчиков программного обеспечения.

Целью данной работы является развитие систематического подхода к хемометрической обработке одномерных аналитических сигналов в виде пика на основе их феноменологического моделирования.

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

На первом этапе работы

— Выявление свойств аналитических пиков, которые требуют количественной характеристики. Систематизация уже известных и поиск новых способов характеристики свойств пиков.

— Систематическое сравнение различных способов характеристики свойств аналитических пиков между собой с точки зрения соразмерности аналогичных свойств, влияния степени дискретизации сигнала, устойчивости параметров к экспериментальному шуму, невоспроизводимости учета базовой линии и условий проведения регистрации сигнала. Выявление особенностей различных способов характеристики свойств аналитических пиков, их достоинств и недостатков.

— Изучение поведения аналитических пиков в инверсионной вольтамперометрии, жидкостной хроматографии и рентгено-флуоресцентном анализе (**РФА**) с помощью различных способов характеристики свойств пика.

На втором этапе

— Поиск и классификация универсальных способов построения феноменологических моделей аналитических пиков. Разработка системы построения феноменологических моделей, требуемой степени сложности.

— Сравнение основных полученных моделей между собой, выявление их особенностей, достоинств и недостатков. Выбор, из числа этих функций, наиболее пригодных для описания инверсионно-вольтамперометрических, хроматографических и рентгено-флуоресцентных пиков.

— Поиск взаимосвязи параметров физико-химической модели аналитического сигнала в анодной инверсионной вольтамперометрии и катодной вольтамперометрии с параметрами специальной феноменологической модели.

— Разработка методики моделирования серий аналитических сигналов в виде пика в случае изменения его формы.

На третьем этапе

— Выявление закономерностей изменения параметров пика вносимые при сглаживании аналитических кривых различными методами. Изучение изменения характера поведения величины аналитического сигнала в результате дифференцирования аналитических кривых.

— Разработка нестатистического подхода к оцениванию систематической погрешности при различных способах измерения аналитического сигна-

ла. Использование разработанной методики при инверсионно-вольтамперометрическом определении меди, свинца, висмута и ртути.

— Изучение причин искажения формы аналитических пиков в инверсионной вольтамперометрии при ступенчатой развертке потенциала. Выявление особенностей аналитических сигналов в вольтамперометрии с использованием твердых и модифицированных электродов.
— Разработка способа априорного оценивания формы перекрывающихся аналитических пиков.
— Разработка алгоритмов разрешения перекрывающихся пиков методом подгонки кривых и методом деления сигналов. Сравнение этих методов и проверка их эффективности в методе инверсионной вольтамперометрии и рентгено-флуоресцентном анализе.
— Поиск и реализация алгоритмов учета нелинейной базовой линии.
— Разработка способа оценки величины перекрывающихся пиков без их предварительного разрешения.

На защиту выносятся:

1. Общие подходы представления аналитических сигналов в виде пиков с использованием характерных точек на контуре пика, расположенных на разных уровнях, и параметров каркаса, образованного касательными в точках перегиба и асимптотами к ветвям аналитического сигнала, которые позволяют определить два набора независимых параметров для характеристики размера, положения и формы пика, что достаточно для решения большинства задач, в которых необходима характеристика формы аналитического сигнала (**АС**).
2. Взаимосвязи между параметрами пика в различных способах представления аналитических сигналов. Результаты сравнения рассмотренных подходов характеристики свойств аналитических пиков между собой. В ряде случаев в методе инверсионной вольтамперометрии (**ИВ**) наилучшие результаты дает использование высоты каркаса в связи с набольшей устойчивостью при численном определении величины параметра и бóльшим по сравнению с высотой пика диапазоном линейности градуировочной характеристики. Хотя наилучшую линейность градуировочной характеристики дает использование площади под пиком, погрешность учета остаточного тока вносит существенную случайную погрешность при определении величины площади, что может приводить к большим погрешностям определения, особенно, в области малых концентраций аналита.
3. Система построения феноменологических моделей аналитических пиков на основе модификаций и/или комбинаций нормированных базовых пиков.
4. Феноменологическая функция произведения двух встречных логист для описания теоретических вольтамперных сигналов, полученная исходя из представлений о природе вольтамперного сигнала как суммы диффузионного и кинетического процессов, формирующих общий профиль. Найденные простые (линейные или экспоненциальные) зависимости параметров феноменологической функции от параметра H для анодного и ка-

тодного процесса позволяют оценить либо форму сигнала для данных физико-химических параметров, либо значения этих параметров исходя из формы сигнала.

5. Методика феноменологического моделирования аналитических сигналов в форме пика в случае вариации формы сигнала в ходе изменения концентрации аналита.
6. Результаты анализа искажений формы аналитического сигнала в результате сглаживания аналитических кривых методами скользящего среднего, взвешенного среднего и полиномиальным методом Савитского — Голея.
7. Алгоритм определения интервала концентраций, в котором измерение аналитических сигналов в виде пиков или их производных первого и второго порядка происходит с заданным уровнем погрешности.
8. Методика оценивания и компенсации систематической погрешности измерения аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии. Результаты компенсации систематической погрешности учета базовой линии в инверсионной вольтамперометрии при определении ионов висмута(III), меди(II) и ртути(II).
9. Каркасный способ характеристики размера перекрывающихся пиков, позволяющий 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.
10. Алгоритм разрешения перекрывающихся пиков методом подгонки кривых, разработанный с учетом особенностей метода инверсионной вольтамперометрии, позволяющий получить полный контур парциальных пиков и оценить концентрации компонентов в смеси.
11. Методика разрешения перекрывающихся пиков методом деления сигналов, разработанная с учетом возможности дрейфа параметров парциальных сигналов, позволяющая провести разрешение перекрывающихся пиков в широком интервале их взаимного перекрывания и оценить концентрации компонентов в смеси.

Научная новизна заключается в том, что в работе:

— Предложены и развиты общие подходы представления аналитических сигналов в виде пиков с использованием характерных точек на контуре пика, расположенных на разных уровнях, и параметров каркаса, образованного касательными в точках перегиба и асимптотами к ветвям аналитического сигнала.

— Впервые проведен сравнительный анализ различных способов характеристики свойств пиков. Найдены взаимосвязи между схожими параметрами формы пика, при различных способах представления пика. В результате исследования влияния уровня и относительной частоты шума на параметры пика показана различная устойчивость параметров в рамках изученных способов преставления пика.

— Выявлены три основные элементарные функции, имеющие форму пика, и проведено их сравнение между собой. Разработана единая система не-

зависимых модификаций любых функций, имеющих форму пиков, для получения универсальных и в то же время простых феноменологических моделей аналитических сигналов. Систематизированы способы комбинирования и конструирования феноменологических моделей пиков.

— Разработана методика моделирования серий аналитических сигналов в форме пика с заданными параметрами вариации формы и размера сигнала.

— 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.

— 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.

— Предложено для аппроксимации остаточного тока в инверсионной вольтамперометрии использовать сплайн-функцию, основанную на полиноме с дробной степенью.

— Предложен способ определения истинной формы ИВ-пика по разности между двумя последовательными пиками элемента при разных его концентрациях без предварительного вычитания остаточного тока. Разработан эффективный алгоритм разрешения перекрывающихся пиков методом подгонки кривых с использованием этого способа.

— Впервые предложено использовать каркасный способ измерения величин перекрывающихся ИВ-пиков, не требующий их предварительного разрешения.

Научная ценность.

Выявленные на основе систематического сравнения различных способов характеристики формы аналитических сигналов особенности и границы применимости этих способов имеют значение не только в области аналитической химии, но и в других областях естествознания, где необходимо изучение коррелят-

ционных зависимостей между видом, размером и формой аналитического сигнала в виде пика и физическими параметрами изучаемых процессов.

Предложенные общие принципы построения математических моделей аналитических сигналов позволяют создавать модели необходимой степени универсальности и предсказывать их свойства. 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 аналитических сигнал имеет форму пика.

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. Разработанный вариант разностного метода, не требующего предварительного учета базовой линии, позволяет определять истинную форму аналитического пика, в случае его аддитивности, даже при его сильном искажении соседним пиком. Кроме того, этот метод позволяет определить аддитивность или неаддитивность аналитического пика аналита при росте его концентрации в растворе.

Практическая значимость состоит в том, что сравнительный анализ различных способов характеристики свойств аналитических пиков позволяет сделать выбор в пользу применения того или иного способа представления пика, исходя из специфики обрабатываемых данных. Предложенные способы характеристики свойств пиков позволяют точно описать свойства аналитических сигналов, что необходимо, в свою очередь, для построения математических моделей сигналов, проведения разрешения перекрывающихся пиков, выявления влияния экспериментальных факторов на аналитический сигнал. В связи с более широким диапазоном линейности параметра высоты каркаса по сравнению с высотой пика в ИВ его можно использовать для построения градуировочных характеристик аналитических сигналов.

Разработанный алгоритм оценивания искажений формы аналитического пика, вносимого при сглаживании, позволяет определить оптимальные параметры алгоритмов сглаживания аналитических сигналов при проведении рутинных анализов. Разработанная методика оценивания систематической погрешности позволяет провести корректировку результатов в рамках конкретных методик анализа и повысить точность анализа при применении практических методик количественного определения содержания компонентов, особенно в случае не-

обходимости 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), питьевых и природных вод на содержание Bi(III) и объектов окружающей среды (природных вод и почв) на содержание Hg(II).

Предложенные способы учета базовой линии позволяют снизить систематическую составляющую погрешности измерения аналитического сигнала в ИВ, хроматографии и РФА при применении разработанного программного обеспечения. Применение совокупности предложенных подходов позволяет проводить разрешение сильно перекрывающихся пиков, что приводит к правильному и точному разрешению перекрывающихся пиков металлов на индивидуальные профили и определить параметры индивидуальных пиков. Использование предложенного варианта разностного метода позволяет выявить неаддитивность аналитического сигнала и сделать вывод об обоснованности применения линейного метода стандартных добавок.

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.

На основе полученных в работе результатов была разработана программа для определения параметров аналитических сигналов — Assayer (программа доступна для скачивания на сайте http://elan.tomsk.ru). Также разработана программа для разрешения перекрывающихся пиков в ИВ методом подгонки кривых. Программы внедрены в ряде научных и образовательных учреждений РФ. Ряд алгоритмов и расчетных методик внедрен в програмное обеспечение компьютеризованных вольтамперометрических анализаторов серии ТА.

Апробация работы.

Основные результаты работы в период выполнения докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и симпозиумах: IV Межд. конф. «Электрохимические методы анализа» (Москва, 1994 г.); Научно-практической конф., посвященной 100-летию ТПУ «Опыт, проблемы и перспективы развития химической науки и образования» (Томск, 1996 г.); International Congress on Analytical Chemistry (Moscow, Russia, 1997.); II Областной научно-практической конф. «Качество – во имя лучшей жизни» (Томск, 1997 г.); V Всероссийской конференции с участием стран СНГ «Электрохимич. методы анализа» (Москва 1999 г.); симпозиуме «Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии» (Томск, 2000 г.); научно-практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2000); VI Всероссийской конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2000); 5th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology / KORUS 2001 (Tomsk, Russia, 2001); Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва, 2002); Региональной научной конференции «Проблемы теоретической

и экспериментальной аналитической химии» (Пермь, 2002 г.); II всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2002); I международном форуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2003); 8-th Scandinavian Symposium on Chemometrics (Mariehamn, Aland (Finland), 2003); III Международной школе-конференции по хемометрике «Современные методы анализа многомерных данных» (пос. Пушкинские Горы (Псковская обл.), 2004); VI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием (ЭМА–2004) (Уфа, 2004); International Conference on Chemometrics «ChemStat 2004» (Pardubice, Czech Republic, 2004); III всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2004); Всероссийской конференции «Аналитика России» (Москва, 2004); VII Всероссийской конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», (Новосибирск, 2004 г.); Всероссийской научной конференции с международным участием «Электроаналитика 2005» (Екатеринбург, 2005); International conference "Analytical Chemistry and Chemical Analysis" (Kyiv, Ukraine, 2005); 4-th International Conference on Instrumental Methods of Analysis Modern Trend and Applications (Iraklion, Greece, 2005); V Winter Symposium on Chemometrics "Modern Methods of Data Analysis" (Samara, Russia, 2006); International Congress on Analytical Sciences — ICAS-2006 (Moscow, Russia, 2006); Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006). Материалы диссертации неоднократно докладывались на научных семинарах кафедры физической и аналитической химии ТПУ.

Публикации. Основные результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 34 научных работах, из них: 21 статья — в российских и зарубежных ведущих рецензируемых периодических изданиях и 13 статей в сборниках докладов на конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 376-ти страницах машинописного текста, включая 34 таблицы, 171 рисунок и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и 4-х приложений.

Основное содержание работы

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

Под пиком (рис. 1) понимается некоторая однозначно заданная функция

$$y = f(x),$$

непрерывная и дифференцируемая во всей области определения, имеющая один экстремум (вершина) и две точки перегиба (ветви пика), при этом значение функции либо стремиться к нулю при $x \to \pm\infty$ (т.е. $\lim_{x\to\pm\infty} f(x) = 0$), либо становится равной нулю при некоторых значениях x (хвосты пика). Последнее означает, что пик может иметь начало и/или конец и, таким образом, его область опреде-

ления может быть ограниченной теми значениями x, при которых $f(x)=0$. Область значений пика – от 0 до y_{max} (т.е. пик не имеет отрицательных областей по оси ординат).

Контурный способ характеристики свойств пиков. Для пика минимально можно выделить три общих параметра. Два параметра количественные — высота пика и его ширина, один параметр качественный — положение максимума пика. Все эти три параметра размерные.

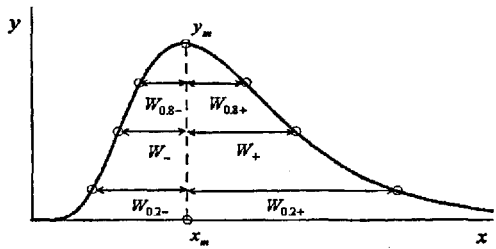

Рис. 1. Основные характеристические точки на контуре размерного пика.

Высота пика — значение функции в точке максимума (y_m). Положение пика — положение его максимума по оси абсцисс. Ширина — значение ширины пика на высоте равной половине от максимальной (W) (далее сокращенно — ширина полупика). $W=W_+ +W_-$ Полуширина полупика W_+ и W_- — это его ширина на высоте полупика под правой и левой ветвями, соответственно. Так как пик в общем случае несимметричный, то для различия левой ветви (с более отрицательными относительно x_m значениями абсциссы) и правой ветви (с более положительными относительно x_m значениями абсциссы) используются нижние индексы (–) и (+) соответственно.

Если пик выражать через безразмерную функцию пика $q=\mathrm{peak}(p)$ (не важно аналитическую или нет), то переход к размерным координатам будет осуществляться с помощью этих трех общих параметров пика:

$$y = y_m \,\mathrm{peak}\left(\frac{x-x_m}{W}\right),$$

где $q=\dfrac{y}{y_m}$ и $p=\dfrac{x-x_m}{W}$ — безразмерные ордината и абсцисса, соответственно, а y и x — размерные ордината и абсцисса, соответственно. Высота и ширина безразмерного пика равны единице, а положение максимума пика — нулю.

Таким образом, рассмотренные параметры не характеризуют форму пика, а характеризуют его размер по осям ординат (y_m) и абсцисс (W) и сдвиг относительно оси абсцисс (x_m). Для характеристики свойств формы пика введены еще пять взаимонезависимых параметров. Все параметры формы — безразмерные величины. Для вычисления этих параметров используется значения ширины пика под правой и левой ветвями на некотором уровне q — $W_{q\pm}$. Обозначения и выражения для этих свойств пика представлены в табл. 1 (см. также рис. 1).

s — отношение разности ширин полупика под правой и левой ветвями к ширине полупика. В предельных случаях s может принимать значения от минус

1 до плюс 1 (при $s = 0$ — пик симметричный, при $s = -1$ или $s = +1$ пик бесконечно несимметричный с «вырожденной» правой, либо левой ветвью соответственно).

s' — отношение ширины полупика под правой ветвью к общей ширине полупика. В предельных случаях s' может принимать значения от нуля до единицы (при $s' = 0.5$ — пик симметричный, при $s' = 0$ или $s' = 1$ пик бесконечно не симметричный с «вырожденной» правой, либо левой ветвью соответственно).

Таблица 1. Значения параметров несимметричности, островершинности и хвостатости для контурного способа

Параметры			Размерный пик выражение	Выражение взаимосвязи	Диапазон от	Диапазон до
Несимметричность (asymmetry)		s'	$\frac{W_+}{W}$	$\frac{s+1}{2}$	0	1
		s	$\frac{W_+ - W_-}{W}$	$2s' - 1$	–1	1
Островершинность (peakedness)	Общая (средняя)	ν	$\frac{\nu_+ + \nu_-}{2}$	—	0	1
	Для отдельных ветвей	$\nu_\pm$	$1 - \frac{W_{0.5\pm}}{W_\pm}$	$\nu(1 \pm s_\nu)$	0	1
Несимметричность формы вершины пика (peak top shape asymmetry)		s_ν	$\frac{\nu_+ - \nu_-}{\nu_- + \nu_+}$	—	–1	1
«Хвостатость» (tailedness)	Общая (средняя)	t	$\frac{t_+ + t_-}{2}$	—	0	1
	Для отдельных ветвей	$t_\pm$	$1 - \frac{W_\pm}{W_{0.1\pm}}$	$t(1 \pm s_t)$	0	1
Несимметричность формы основания пика (peak base shape asymmetry)		s_t	$\frac{t_+ - t_-}{t_- + t_+}$	—	–1	1
«Хвостатость» (дополнительная)		$e_\pm$	$\mathrm{peak}\left(\pm\frac{2W_\pm}{W}\right)$	—		

Островершинность и хвостатость характеризуется как свойства общие для всего пика (ν и t), так и как свойства отдельных ветвей (ν_+ и ν_-, t_+ и t_-). В случае несовпадения этих параметров для отдельных ветвей можно сказать, что пик является несимметричным по форме в области вершины или основания и целесообразно ввести специальный параметр, характеризующий эту несимметричность формы.

Для количественной характеристики несимметричности формы пика предлагается использовать два параметра s_ν и s_t (табл. 1). При этом, однозначно характеризовать форму вершины или хвоста всего пика можно двумя способами: через параметры ν_+ и ν_- или t_+ и t_-; или через параметры ν и s_ν или t и s_t. Выражения взаимосвязи этих параметров приведены в табл. 1. Связь выражений для

свойств пика с характеристическими точками на контуре пика (см. рис. 1) приведена в табл. 1.

Всего имеем набор из пяти взаимонезависимых параметров формы (плюс три общих параметра высота, ширина, положение). Например, s, v, s_v, t, s_t, т.е. параметры t, s_t и t_+, t_- взаимозаменяемы.

Уровни 0.8 для определения островершинности и 0.2 для хвостатости являются базовыми. Однако в соответствие с контурным подходом для характеристики формы пика в тех или иных случаях можно выбирать любой наиболее удобный уровень, а не только 0.2 и 0.8 долей высоты.

Также альтернативным параметром «хвостатости» является параметр $e_\pm$ — это нормированная высота пика на расстоянии двух полуширин полупика под правой ветвью и левой (+ и –, соответственно).

Рекомендуется использовать следующий набор параметров формы: s, v, s_v, t, s_t.

Каркасный способ характеристики свойств пиков. В каркасном способе характеристики свойств пиков все параметры, так или иначе, связанны с каркасом, образованном касательными в точках перегиба ветвей пика и асимптотой ветвей. Так в качестве основных параметров размера пика выступают высота каркаса ($\hat{A}$) — это масштаб по оси ординат — и ширина основания каркаса ($\hat{W}$) — масштаб по оси абсцисс. Параметром положения пика является абсцисса пересечения касательных ($\hat{x}$). Шляпка у символов ($\hat{}$) указывают на параметры, связанные с каркасом.

Если пик выражать через безразмерную функцию пика $q = \mathrm{peak}(p)$, то переход к размерным координатам будет осуществляться с помощью этих трех общих параметров пика:

$$y = f(x) = \hat{A}\,\mathrm{peak}\left(\frac{x-\hat{x}}{\hat{W}}\right),$$

где $q = \frac{y}{\hat{A}}$ и $p = \frac{x-\hat{x}}{\hat{W}}$ — безразмерные ордината и абсцисса, соответственно, а y и x — размерные ордината и абсцисса, соответственно. Высота безразмерного пика не будет равна 1, а будет q_m. Положение максимума пика — p_m.

Уравнение касательной к точке перегиба на ветви пика в размерных координатах имеет вид

$$y = \hat{A}_\pm + \hat{B}_\pm x.$$

Тогда уравнение касательной к точке перегиба на ветви пика в безразмерных координатах примет вид

$$q = 1 + \hat{B}_\pm p.$$

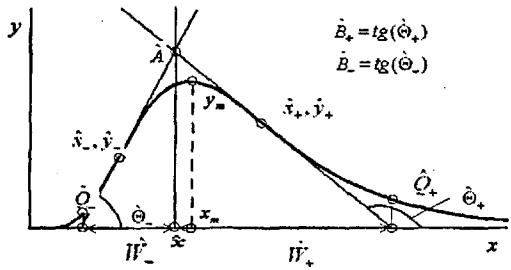

Рис. 2. Иллюстрация геометрического смысла основных параметров каркасного способа

При вычислении параметров каркаса сначала необходимо определить координаты точек перегиба ($\hat{x}_\pm$ и $\hat{y}_\pm$). $\hat{x}_\pm$ — абсцисса точки перегиба на ветви пика, определяется как значение абсциссы при равенстве нулю второй производной функции пика ($f''(\hat{x}_\pm) = 0$). Затем определяем соответствующие ординаты точек перегиба и наклоны в точках перегиба. $\hat{y}_\pm$ — ордината точки перегиба на ветви пика, определяется как значение ординаты функции пика при абсциссе $\hat{x}_\pm$ ($\hat{y}_\pm = f(\hat{x}_\pm)$). $\hat{B}_\pm$ — коэффициент наклона в уравнении касательной к точке перегиба ветви пика, определяется как значение первой производной функции пика при абсциссе ($\hat{B}_\pm = f'(\hat{x}_\pm)$). В таблице 2 представлены общие формулы для расчета параметров каркаса пика исходя из значений размерных $\hat{x}_\pm$, $\hat{y}_\pm$ и $\hat{B}_\pm$. Так как пик в общем случае несимметричный, то для различия левой ветви (с отрицательными значениями абсциссы) и правой ветви (с положительными значениями абсциссы) используются нижние индексы (–) и (+) соответственно.

Таблица 2. Расчетные формулы для основных параметров треугольного каркаса некоторого несимметричного пика. Геометрический смысл параметров пояснен на рис. 2

Параметр	$\hat{A}_\pm$	$\hat{x}$	$\hat{A}$	$\hat{W}_\pm$	$\hat{W}$	$\hat{Q}_\pm$	q_m	p_m
Расчетные формулы	$\hat{y}_\pm - \hat{B}_\pm \hat{x}_\pm$	$\frac{\hat{A}_- - \hat{A}_+}{\hat{B}_+ - \hat{B}_-}$	$\hat{A}_\pm + \hat{B}_\pm \hat{x}$	$\pm\left(\hat{x}_\pm - \frac{\hat{y}_\pm}{\hat{B}_\pm} - \hat{x}\right)$	$\hat{W}_+ + \hat{W}_-$	$f(\hat{x} \pm \hat{W}_\pm) = \hat{A}\,\mathrm{peak}\left(\pm\frac{\hat{W}_\pm}{\hat{W}}\right)$	$\frac{y_m}{\hat{A}}$	$\frac{x_m - \hat{x}}{\hat{W}}$

$\hat{A}$ — высота каркаса — значение ординаты пересечения касательных к точкам перегиба ветвей пика;

$\hat{W}$ — ширина основания каркаса. $\hat{W}_\pm$ — ширина основания каркаса под правой либо левой ветвью пика (для симметричного пика она равна полуширине основания каркаса);

$\hat{Q}_\pm$ — значение ординаты контура пика при абсциссе пересечения касательной к точке перегиба ветви пика с осью абсцисс ($\hat{x} \pm \hat{W}_\pm$);

q_m — безразмерная ордината точки максимума пика;

p_m — безразмерная абсцисса точки максимума пика.

Координаты точки максимума пика в размерных координатах — (x_m, y_m).

В рамках каркасного способа можно достаточно детально количественно охарактеризовать форму пика. Для этого вводятся пять взаимонезависимых параметров: параметры несимметричности ($\hat{s}$ или $\hat{s}'$), островершинности ($\hat{v}$ и $\hat{s}_v$) и хвостатости ($\hat{t}_+$ и $\hat{t}_-$ или $\hat{t}$ и $\hat{s}_t$). Все параметры формы — безразмерные величины. Связь выражений для свойств пика с параметрами каркаса приведена в табл. 3.

Таблица 3. **Значения параметров несимметричности, островершинности и «хвостатости» для каркасного способа**

Параметры		Выражение	Выражение взаимосвязи	диапазон	
				от	до
Несимметричность	$\hat{s}$	$\frac{\hat{W}_+ - \hat{W}_-}{\hat{W}}$	$2s' - 1$	0	1
	$\hat{s}'$	$\frac{\hat{W}_+}{\hat{W}}$	$\frac{s+1}{2}$	–1	1
Островершинность (общая)	$\hat{v}$	$\frac{y_m}{\hat{A}}$	q_m	0	1
Несимметричность формы вершины пика	$\hat{s}_v$	$\frac{x_m - \hat{x}}{\hat{W}(1-\hat{v})}$	$\frac{p_m}{1-\hat{v}}$	–1	1
Хвостатость для отдельных ветвей	$\hat{t}_\pm$	$\frac{\hat{O}_\pm}{\hat{A}}$	$\hat{t}(1 \pm \hat{s}_t)$	0	1
Хвостатость (средняя)	$\hat{t}$	$\frac{\hat{t}_+ + \hat{t}_-}{2}$	—	0	1
Несимметричность формы основания пика	$\hat{s}_t$	$\frac{\hat{t}_+ - \hat{t}_-}{\hat{t}_+ + \hat{t}_-}$	—	–1	1

Рекомендуется использовать следующий набор параметров формы: $\hat{s}$, $\hat{v}$, $\hat{s}_v$, $\hat{t}$, $\hat{s}_t$.

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

В качестве универсальной модели симметричного пика была выбрана функция Коши с внешней и внутренней степенными модификациями (МПК$_{12}$):

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

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

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

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

Для каждой пары полученных значений c_1 и c_2 рассчитывались параметры функции $МПК_{12}$ каждого способа представления пика.

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

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

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

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

Было проведено исследование влияния относительных уровня и частоты шума на значения параметров пиков при их численном определении. Результа-

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

Для параметров контурного способа показано, что при увеличении относительной частоты шума увеличивается систематическая погрешность.

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

Вторая глава посвящена развитию системы построения феноменологических моделей в виде пика.

Обобщение большого количества литературных данных показало, что в подавляющем большинстве случаев в основе различных эмпирических моделей лежат функции трех «элементарных» пиков. В остальных случаях имеют место те или иные видоизменения этих функций. К элементарным пикам мы относим пик Гаусса (ПГ), пик Коши (ПК) и пик производной логисты (ПЛ). Выражения нормированных элементарных пиков приведены в первой строке таблицы 4.

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

- Внутренняя степенная модификация ($МП_1$), заключающаяся во введении дополнительного параметра в виде степени у аргумента исходной функции.
- Внешняя степенная модификация ($МП_2$), заключающаяся во введении дополнительного параметра в виде степени исходной функции.
- Преобразование в би-функцию ($МП_3$), которое заключается во введении различного масштаба абсциссы для каждой ветви пика, представленное единым выражением. Можно также вводить для каждой ветви независимые модификации (например, под $МПГ_{113}$ (в таблице 4) понимается случай, когда каждая ветвь пика би-гаусса независимо модифицирована внутренней степенной модификацией).

– Логарифмическая модификация абсциссы ($МП_4$).

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

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

– Аддитивная комбинация (АК) заключается в сложении двух нормированных по ширине пиков, имеющих различную долю в высоте общего контура.
– Первая мультипликативная комбинация ($МК_1$) представляет собой произведение двух нормированных пиков в степенях, сумма которых равна единице.
– Вторая мультипликативная комбинация ($МК_2$) заключается в произведение двух пиков, имеющих различную ширину.

В таблице 4 даны функциональный вид модификаций в общем виде и конкретные выражения для трех элементарных пиков. Приводится также некоторая информация, необходимая для их эффективного использования. Каждая рассмотренная модификация независима и действует по отношению к любому нормированному пику, т.е. можно сочетать модификации и/или комбинации по мере необходимости.

Следует отметить, что три параметра являются для пика обязательными. Это высота, положение и ширина. Остальные параметры вводятся по мере необходимости. Например, для описания несимметричного пика необходим еще один (четвертый) параметр. Для создания более универсальной модели необходимо комбинирование нескольких модификаций. Количество параметров при этом возрастет, а каждый дополнительный параметр будет связан со своим морфологическим свойством пика (несимметричностью, островершинностью, хвостатостью и др.).

Таблица 4. **Модификации базовых элементарных пиков**

Тип модификации	Функции (q) в общем виде	Нормировочный множитель (k)	ПГ	ПЛ	ПК
П	$\mathrm{peak}(p)$	–	2^{-4p^2}	$\mathrm{ch}^{-2}(2Up)$, $U=\ln\left(\sqrt{2}+1\right)$	$\dfrac{1}{1+4p^2}$
	$\mathrm{peak}^{-1}(q)$	–	$\pm 0.5\sqrt{-\log_2 q}$	$\mathrm{arch}\left(\pm\sqrt{1/q}\right)/2U$	$\pm 0.5\sqrt{1/q-1}$
МП$_1$	$\mathrm{peak}\left(\mathrm{k}(c_1)\lvert p\rvert^{c_1}\right)$	$2^{c_1}-1$	$2^{-\lvert 2p\rvert^{2c_1}}$	$\mathrm{ch}^{-2}\left(U\lvert 2p\rvert^{c_1}\right)$	$\dfrac{1}{1+\lvert 2p\rvert^{2c_1}}$
МП$_2$	$\left(\mathrm{peak}\left(\mathrm{k}(c_2)p\right)\right)$	$2\,\mathrm{peak}^{-1}\left(2^{-1/c_1}\right)$	2^{-4p^2}	$\mathrm{ch}^{-2c_1}\left(2\,\mathrm{arch}\left(2^{1/2c_1}\right)p\right)$	$\left(1+4\left(2^{1/c_1}-1\right)p^2\right)^{-c_1}$
МП$_3$	$\mathrm{peak}\left(0.5\,\mathrm{k}(p,s)\right)$	$\dfrac{p-s\lvert p\rvert}{1-s^2}$	$2^{-\left(\mathrm{k}(p,s)\right)^2}$	$\mathrm{ch}^{-2}\left(U\,\mathrm{k}(p,s)\right)$	$\dfrac{1}{1+\left(\mathrm{k}(p,s)\right)^2}$
МП$_4$	$\mathrm{peak}\left(0.5\,\mathrm{k}(p,s')\right.$	$\dfrac{\ln\left(1+(s'-1/s')p\right)}{\ln(s')}$	$2^{-\left(\mathrm{k}(p,s')\right)^2}$	$\mathrm{ch}^{-2}\left(U\,\mathrm{k}(p,s')\right)$	$\dfrac{1}{1+\left(\mathrm{k}(p,s')\right)^2}$

где $q=\mathrm{peak}(p)$, $q_{\max}=1$, $W_p=1$, $p_{\max}=0$, $s=\dfrac{W_+-W_-}{W}$, $s'=\dfrac{W_+}{W_-}$, $y=y_m\,\mathrm{peak}(p)$, $p=\dfrac{x-x_m}{W}$.

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

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

Определены основные принципы и разработана методика выбора моделей из полученной системы феноменологических моделей для моделирования 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. При сравнении полученных данных с рассчитанными ранее диапазонами возможного варьирования значений параметров ν и t различных моделей становится возможным предварительно выбрать модели способные адекватно описать рассматриваемые пики во всем изученном диапазоне концентраций.

Последовательное усложнение функции позволяет увеличить степень приближения модели к АС (рис. 3). Повышение адекватности целесообразно лишь до тех пор, пока адекватность описания исходных данных не превысит воспроизводимости АС. В случае описания серии необходимо относить точность описания к воспроизводимости серии в целом. Например, для серий аналитических сигналов в ИВ на ртутно-пленочном электроде (РПЭ) при линейной развертке потенциала вариация формы (R) составляет около 3 %.

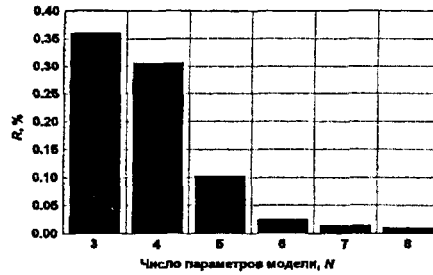

Рис. 3. Зависимость точности описания аналитического сигнала таллия в форме пика от числа параметров модели в методе ИВ на РПЭ при ступенчатой развертке потенциала. (Время накопления — 10 с при –1 В, скорость развертки 50 мВ/с)

Например, для описания серии пиков таллия была использована модель на основе тройной модификации пика Коши (несимметричная модификация, степенные модификации абсциссы и ординаты). Как видно из рис. 3, 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. Связывание параметров формы с высотой исходного сигнала является предпочтительным по сравнению с концентрацией. В этом случае погрешности, связанные с возможной вариацией концентрацией не влияют на вид функции, и для перехода к концентрации используется градуировочная характеристика зависимости величины 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:

$$\begin{cases} p=\dfrac{x-x_{\max}}{W} & x_{\max}=a_{0x_{\max}}+a_{1x_{\max}}y_{\max}+a_{2x_{\max}}y_{\max}^2 \\ & W=a_{0W}+a_{1W}y_{\max}+a_{2W}y_{\max}^2 \\ B=1+2(b-0.5)\tanh(kp) & b=a_{0b}+a_{1b}y_{\max}+a_{2b}y_{\max}^2 \\ c_1=\overline{c}_1\left(1+2(s_1-0.5)\tanh(kp)\right) & \overline{c}_1=a_{0c_1}+a_{1c_1}y_{\max}+a_{2c_1}y_{\max}^2 \\ c_2=\overline{c}_2\left(1+2(s_2-0.5)\tanh(kp)\right) & \overline{c}_2=a_{0c_2}+a_{1c_2}y_{\max}+a_{2c_2}y_{\max}^2 \\ y=y_{\max}\left(1+\left(2^{C_2^{-1}}-1\right)\left|\dfrac{2p}{B}\right|^{2C_1}\right)^{-C_2} & s_2=a_{0s2}+a_{1s2}y_{\max}+a_{2s2}y_{\max}^2 \\ & s_1=a_{0s1}+a_{1s1}y_{\max}+a_{2s1}y_{\max}^2 \end{cases} \quad (1)$$

Также в работе 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

$$y=\frac{a}{(1+e^{-k_1(x-d_1)})(1+e^{k_2(x-d_2)})}. \quad (2)$$

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 линейно меняющемся потенциале [1]. В результате описания теоретических ИВ-пиков в координатах $\chi'—\left(\sigma t-\psi_p\right)$ с помощью феноменологической функции (2) 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. 4, 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).

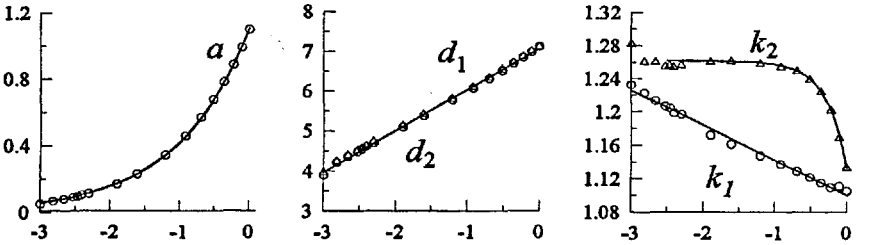

Рис. 4. Зависимость эмпирических параметров (k_1, k_2, d_1, d_2, a) от ln$H$ для равновесного потенциала $\psi_s = -8$

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.

В третьей главе на основе феноменологического моделирования аналитических сигналов проведено исследование основных алгоритмов обработки аналитических данных в вольтамперометрии, хроматографии и спектроскопии.

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, 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. Поэтому совместно с дифференцированием необходимо использовать сглаживание сигналов.

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 скользящего 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 точку 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.

Нами 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 (ν) 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 ν 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 наибольшее (из рассмотренных случаев) искажение формы аналитического сигнала.

Проведено сравнение производных аналитических сигналов в ИВ на РПЭ при ступенчатой и линейной развертке потенциалов на примере сигналов таллия и свинца. После дифференцирования первого и, особенно, второго порядка сигнал становится хорошо заметным и легко интерпретируемым. При дифференцировании исчезает линейная составляющая остаточного тока и, как следствие, уменьшается систематическая погрешность в нижней части интервала концентраций. Однако при изменении формы сигнала с ростом концентрации аналита линейность градуировочных характеристик нарушается, и диапазон применимости производных сигналов сдвигается в область низких концентраций. Т.е. становится возможным определение более низких содержаний аналита, но диапазон применимости производных становится ограниченным «сверху».

Далее продемонстрировано применение моделирования серий при разработке нестатистического метода оцениваия и компенсации систематической погрешности вносимой при учете базовой линии в методе ИВ.

Методика включает в себя следующие стадии:

- — выбор подходящей феноменологической 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, выбрана безразмерная относительная высота h_0, определяемый как

$$h_0 = \frac{h}{q}, \qquad (3)$$

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 базовой линии будет зависеть, главным образом, от потенциала максимума пика.

Как видно из формулы (3) h_0 может изменяться в диапазоне от 0 до $+\infty$. Однако более удобным оказывается преобразованная относительная высота h'_0

$$h'_0 = 1 - \frac{1}{1+h_0}, \qquad (4)$$

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

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_{SB}, вносимую при учете базовой линии.

$$\Delta_{SB} = \frac{h - h_x}{h_x} \times 100\%. \qquad (5)$$

Аналогичная процедура была выполнена для первой и второй производных аналитического сигнала. На рис. 5. показаны некоторые зависимости систематической погрешности для различных способов обработки сигнала от h'_0 и положения пика на кривой остаточного тока.

Из рис. 5. видно, что систематическая погрешность уменьшается при увеличении относительной высоты сигнала и при приближении к точке перегиба 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.

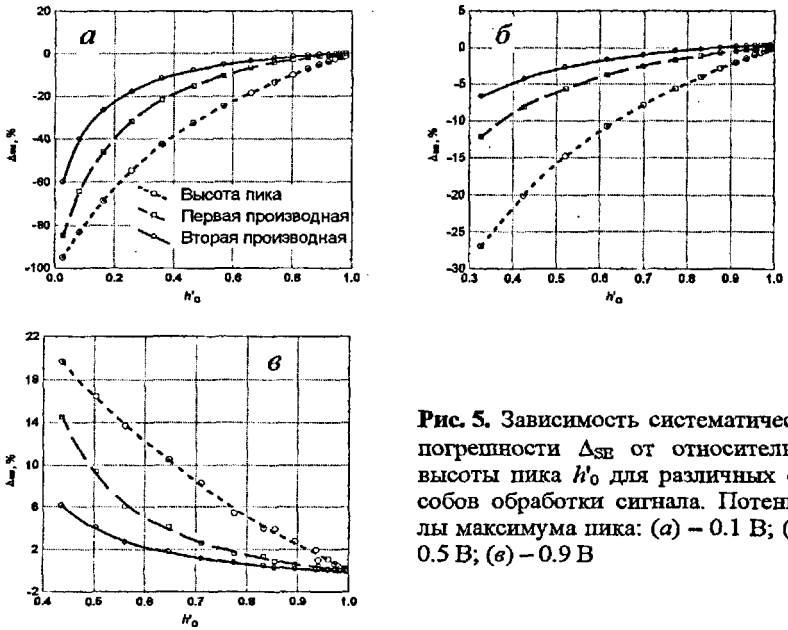

Рис. 5. Зависимость систематической погрешности Δ_{SR} от относительной высоты пика h'_0 для различных способов обработки сигнала. Потенциалы максимума пика: (*а*) – 0.1 В; (*б*) – 0.5 В; (*в*) – 0.9 В

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 определятся случайной составляющей погрешности и следует вводить по возможности большие количества стандарта в пределах линейности градуировочной характеристики.

Далее на основе анализа реальных сигналов в ИВ был разработан алгоритм разрешения перекрывающихся сигналов методом подгонки кривых. Адекват-

ность и точность разработанного алгоритма проверена на модельных сериях *сигналов*.

Также был изучен и адаптирован на случай реальных сигналов, наблюдаемых в ИВ метод деления сигналов (Signal Ratio Resolution Method). Эффективность метода продемонстрирована на физико-химических модельных сериях перекрывающихся пиков на пленочном электроде в ИВ.

В четвертой главе продемонстрировано применение разработанных на основе феноменологического моделирования аналитических пиков методик и алгоритмов для повышения точности и правильности обработки аналитических данных в вольтамперометрии, хроматографии и РФА.

Прежде всего, были изучены границы экспериментально наблюдаемой вариации формы реальных сигналов различных аналитов в ИВ, жидкостной хроматографии и РФА. Анализ данных показывает, что наибольшая невоспроизводимость формы сигналов внутри серии сигналов наблюдается в методе ИВ, в то время как в хроматографии наблюдается значительно большая вариация формы при переходе от одного аналита к другому. В РФА форма сигналов всех изученных аналитов была близка к симметричной. В таблице 5 и 6 приведены диапазоны вариации формы некоторых из изученных в работе эспериментальных пиков в методах ИВ и жидкостной хроматографии.

Таблица 5. Параметры формы, оцененные с помощью контурного способа характеристики пиков, для реальных ИВ пиков некоторых элементов на ртутно-пленочном электроде

№	Параметр	Элемент					
		Cd (n=29)	Tl (n=33)	Pb (n=13)	Cu (n=20)	Sb (n=16)	Bi (n=13)
1	$\bar{v}$	**0.450**	**0.435**	**0.416**	**0.432**	**0.437**	**0.435**
2	v_{min}	0.425	0.368	0.370	0.383	0.422	0.427
3	v_{max}	0.458	0.450	0.455	0.459	0.443	0.441
4	$\bar{t}$	**0.389**	**0.358**	**0.344**	**0.332**	**0.356**	**0.343**
5	t_{min}	0.340	0.285	0.287	0.287	0.316	0.326
6	t_{max}	0.425	0.380	0.416	0.371	0.375	0.360
7	$\bar{s}$	**–0.010**	**–0.111**	**–0.233**	**–0.074**	**–0.073**	**–0.098**
8	s_{min}	–0.045	–0.381	–0.409	–0.271	–0.206	–0.216
9	s_{max}	0.026	0.076	–0.090	0.013	–0.017	–0.022
10	$\bar{s}_v$	**0.001**	**–0.054**	**–0.098**	**–0.037**	**–0.034**	**–0.048**
11	$s_{v,min}$	–0.040	–0.185	–0.174	–0.130	–0.089	–0.105
12	$s_{v,max}$	0.017	0.037	–0.014	0.010	–0.008	–0.011
13	$\bar{s}_t$	**0.044**	**–0.043**	**–0.025**	**–0.069**	**–0.021**	**–0.051**
14	$s_{t,min}$	–0.075	–0.166	–0.101	–0.168	–0.060	–0.099
15	$s_{t,max}$	0.109	0.040	0.144	–0.027	0.021	–0.007

Таблица 6. **Основные параметры формы, оцененные с помощью контурного способа характеристики пиков, для хроматографических сигналов некоторых фармацевтических препаратов**

№	Параметр	Аналиты					
		парацетамол (n=20)	кофеин (n=20)	анальгин (n=17)	папаверин (n=17)	кодеин (n=17)	напроксен (n=17)
1	$\overline{v}$	**0.443**	**0.443**	**0.444**	**0.445**	**0.452**	**0.366**
2	v_{min}	0.436	0.440	0.434	0.441	0.449	0.362
3	v_{max}	0.449	0.447	0.453	0.447	0.455	0.372
4	$\overline{t}$	**0.379**	**0.376**	**0.377**	**0.372**	**0.392**	**0.283**
5	t_{min}	0.372	0.363	0.373	0.370	0.389	0.277
6	t_{max}	0.382	0.380	0.380	0.373	0.398	0.291
7	$\overline{s}$	**0.056**	**0.088**	**0.133**	**0.160**	**0.276**	**0.453**
8	s_{min}	0.053	0.077	0.130	0.158	0.270	0.431
9	s_{max}	0.059	0.092	0.138	0.162	0.280	0.475
10	$\overline{s}_v$	**0.036**	**0.051**	**0.088**	**0.092**	**0.151**	**0.194**
11	$s_{v,min}$	0.034	0.046	0.081	0.091	0.145	0.187
12	$s_{v,max}$	0.039	0.054	0.093	0.094	0.155	0.201
13	$\overline{s}_t$	**0.078**	**0.084**	**0.167**	**0.161**	**0.255**	**0.204**
14	$s_{t,min}$	0.073	0.068	0.164	0.159	0.250	0.192
15	$s_{t,max}$	0.087	0.091	0.171	0.163	0.266	0.221

Далее проведена аппроксимация сигналов групп аналитов в ИВ, жидкостной хроматографии и РФА с помощью некоторых из разработанных моделей различной степени сложности (всего 93 модели). Показано, что для различных аналитов наибольшей адекватностью обладают различные модели и для дальнейшего практического применения моделей необходима их предварительная дискриминация согласно полученным данным.

Таким образом, отбираются модели для их дальнейшего использования в разработанных ранее методиках и алгоритмах. Так для описания сигналов в ИВ наилучшие результаты показали шестипараметровые модели (тройные модификации ПЛ и ПК) — $МПЛ_{123}$, $МПЛ_{124}$, $МПК_{123}$ и $МПК_{124}$, а также модель $МПГ_{113}$. Дальнейшее усложнение моделей оказывается нецелесообразно в связи с относительно невысокой воспроизводимостью формы сигналов, обусловленной невоспроизводимостью учета остаточного тока. Для описания хроматографических пиков наилучшие результаты показали модели, основанные на базе ПЛ с применением логарифмической несимметричной модификации вплоть до семипараметровой модели (для сильно несимметричных пиков) — $МПЛ_{1123}$. Дальнейшее усложнение моделей за редким исключением оказывается нецелесообразным. Для описания сигналов в рентгено-флюоресцентном анализе целесообразно использовать симметричную модификацию ПГ ($МПГ_1$) или пятипараметровую комбинацию ПГ и модифицированного ПК ($МК_1ПГМПК_1$ и $МК_2ПГМПК_1$). Дальнейшее усложнение моделей оказывается нецелесообразным.

В работе были исследованы причины искажения формы аналитических пиков в инверсионной вольтамперометрии при ступенчатой развертке потенциала.

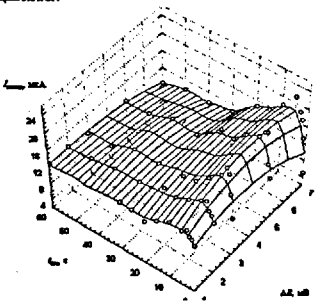

Рис. 6. Зависимость абсолютной высоты пика $I_{max} = I_{общ} - I_{ост}$ от ΔE и t_m для двухэлектродной ячейки

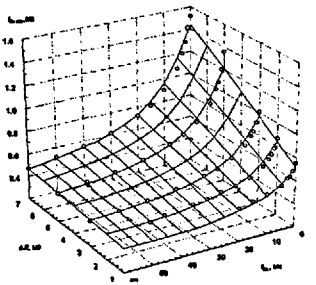

Рис. 7. Зависимость абсолютной высоты пика I_{max} от ΔE и t_m для трехэлектродной ячейки

На рис. 6 показана зависимость абсолютной высоты пика $I_{max} = I_{общ} - I_{ост}$ от ΔE и t_m. Данный график имеет максимум при времени отсечки 3–7 мс и монотонно, но незначительно возрастает с увеличением ΔE. Наличие максимума очевидно связано с особенностями работы с двухэлектродной ячейкой и теоретически ожидаемое увеличение высоты сигнала с уменьшением времени отсечки оказывается несправедливым. Аналогичная зависимость, полученная при работе с трехэлектродной ячейкой не имеет экстремумов (рис. 7). Это говорит о том, что при работе с двухэлектродной ячейкой необходимо учитывать возможное наличие максимумов в высоте сигналов для конкретных электрохимический процессов. Например, для регистрации пика Tl с максимальной чувствительностью следует выбирать время отсечки $t_m = 3–5$ мс и потенциал скачка $\Delta E = 5–7$ мВ.

Из графика представленного на рис. 6 следует, что для получения наибольшей чувствительности при работе с трехэлектродной ячейкой необходимо выбирать меньшие времена отсечки (около 5 мс) и большие значение всличины ступеньки (более 3 мВ), однако в этой области параметров развертки наблюдается наибольшее изменение полуширины пика (рис. 8), его положения (рис. 9) и формы. Поэтому в тех случаях, когда повышение чувствительности не играет важной роли, следует выбирать параметры развертки соответствующие области более пологого изменения параметров пика, что должно приводить к лучшей воспроизводимости сигнала и больше линейности градуировочной характеристики сигнала.

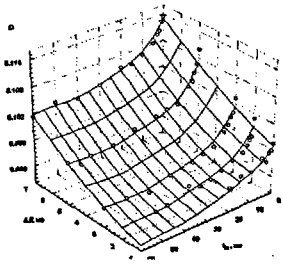

Рис. 8. Зависимость полуширины пика D от ΔE и t_m для трехэлектродной ячейки

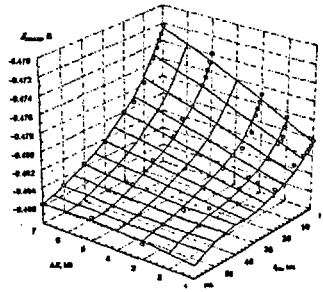

Рис. 9. Зависимость потенциала максимума пика E_{max} от ΔE и t_m для трехэлектродной ячейки

Изменение положения, ширины и формы сигнала также необходимо учитывать при выборе оптимальных параметров ступенчатой развертки потенциала. На рис. 8 показано, что в изученном диапазоне варьирования параметров значение полуширины изменяется в пределах 20 %. Таким образом, в случае перекрывания сигналов необходимо для их лучшего разрешения выбирать по возможности большее время отсечки и меньшее значение ΔE. Форма пика в области вершины, как оказалось, мало зависит от времени отсечки и линейно незначительно изменяется с увеличением ΔE (при больших значениях ΔE пик становится менее островершинным).

Таким образом, при разработке аналитических методик с использованием приборов реализующих ступенчатую развертку потенциалов необходимо при выборе оптимальных параметров развертки учитывать изменение чувствительности, ширины и формы сигнала.

Отдельно были изучены особенности аналитических сигналов в вольтамперометрии с использованием твердых и модифицированных электродов.

Экспериментально было замечено, что на определенных электродах ниже некоторой концентрации (так называемая критическая концентрация нуклеации C_{crit}) не происходит осаждения ртути на электрод даже при увеличении времени накопления. С аналитической точки зрения критическая концентрация нуклеации является предельной определяемой концентрацией. Для ИВ-анализа это означает, что невозможно определить содержание элемента в растворе ниже некоторой концентрации при конкретном потенциале накопления на твердом электроде.

На рис. 10 представлена зависимость высоты аналитического сигнала ртути от потенциала накопления при электроосаждении ртути на пропитанный графитовый электрод и соответствующие вольтамперные кривые (рис. 11).

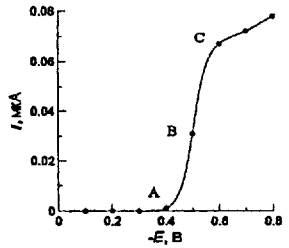

Рис. 10. Зависимость высоты аналитического сигнала ртути от потенциала накопления при электроосаждении ртути на пропитанный графитовый электрод

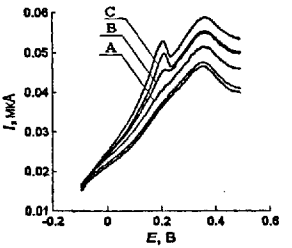

Рис. 11. Вольтамперные кривые растворения ртути на пропитанном графитовом электроде. $C_{Hg} = 0.4$ мг/дм^3, $t_{эл} = 30$ с

До точки А концентрация ртути ниже критической и образование термодинамически стабильных зародышей теоретически возможно, но маловероятно. Интервал от точки А до точки С показывает пограничную область, где аналитические сигналы ртути невоспроизводимы.

После точки С наблюдается воспроизводимый аналитический сигнал ртути. В этом случае достигается необходимое перенапряжение и начинается процесс устойчивого зародышеобразования. Точка С отвечает условиям когда величина аналитического сигнала ртути перестает зависеть от потенциал электрода, и определяется только условиями доставки вещества к реагирующей поверхности.

Разработана методика определения предельной определяемой концентрации для различных типов электродов. Для каждого значения предельной определяемой концентрации определен потенциал начала кристаллизации (рис. 12, 13) и построены зависимости C_{crit} от потенциала накопления на углеродных электродах и модифицированных металлами (Cu, Tl и Au) углеродных электродах (рис. 12–13).

Экспериментально показано, что граница предельной определяемой концентрации достаточно четко определена (на рис. 12–13 показаны соответствующие доверительные интервалы). Выше границы достигаются условия получения стабильного и воспроизводимого сигнала ртути(II), линейно зависящего от ее концентрации. Как видно из рис. 12–13, выбирая более отрицательный потенциал накопления, можно получить меньшие значения предельной определяемой концентрации ртути.

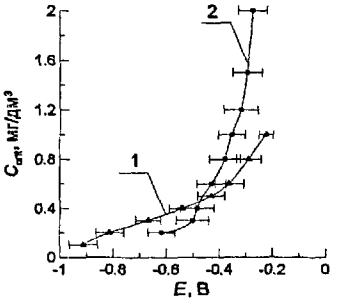

Рис. 12. Зависимости предельной определяемой концентрации ртути от потенциала накопления для пропитанных графитовых(1) и стеклоуглеродных(2) электродов. $t_{эл} = 30$ с

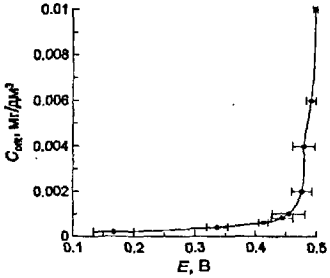

Рис. 13. Зависимости предельной определяемой концентрации ртути от потенциала накопления для стеклоуглеродных и графитовых электродов, модифицированных Au, $t_{эл} = 30$ с, $C_{Au(III)} = 1$ мг/дм^3

Очевидно, что каждой определенной в эксперименте критической концентрации соответствует приложенное значение потенциала, при котором и становится возможным образование новой фазы. В этом смысле можно говорить о необходимом для достижения определенного для критической концентрации перенапряжении.

Таким образом, в ИВ с использованием твердых электродов условно можно выделить три области существования аналитического сигнала. Область ниже критической концентрации характеризуется неустойчивыми параметрами аналитического сигнала (в том числе и параметров формы). В общем, эта область характеризуется низкими значениями параметра островершинности и «хвостатости». При более высоких концентрациях аналита мы наблюдаем область наибольшей устойчивости параметров аналитического сигнала и его аддитивности. Как правило, именно эта область используется в аналитических целях и при разработке конкретных аналитических методик стремятся подобрать условия определения таким образом, чтобы попасть в эту область. При дальнейшем росте концентрации аналита наблюдается искажение линейности градуировочной характеристики сигнала и эта область имеет ограниченное аналитическое применение. Форма сигнала, находящегося в этой области характеризуется высокими значениями параметров островершинности и «хвостатости».

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 свинца, меди, висмута и сурьмы на РПЭ и ртути на золотографитовом электроде, позволяющие оценить среднее значение погрешности, ее доверительный интервал и произвести ее учет.

В рабочей области относительной высоты пиков свинца и кадмия систематическая погрешность мала, и линейный способ учета остаточного тока является удовлетворительным (т. е. не вносит существенной систематической погрешности) 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 меди и висмута методом ИВ. Для висмута величина погрешности составляет 10–20% а для меди может достигать 30 % и необходима корректировка результатов анализа.

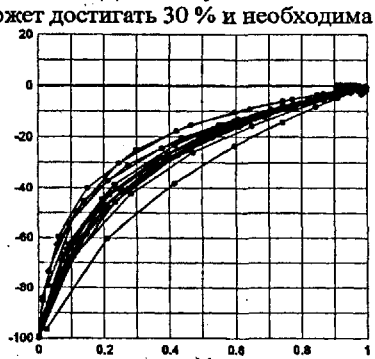

Рис. 14. Зависимость систематической погрешности *SE* от относительной высоты аналитического сигнала меди h_0'

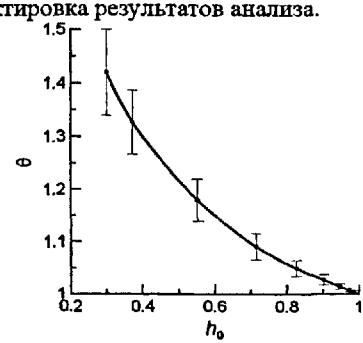

Рис. 15. Поправочная характеристика θ для корректировки результатов анализа на содержание меди методом инверсионной вольтамперометрии

На рис. 14 показана зависимость систематической погрешности *SE* от относительной высоты аналитического сигнала меди h_0' Из рис. 14 видно, что для всех остаточных токов зависимость систематической погрешности Δ_{SB} от относительной высоты аналитического сигнала меди h_0' имеет схожий характер зависимости и монотонно уменьшается с увеличением h_0' в рабочем диапазоне концентраций меди при $h_0' = 0.2–0.6$ вносится существенная систематическая погрешность. На рис. 15 представлена поправочная характеристика θ для кор-

ректировки результатов анализа.

$$\theta = \left(1 + \frac{\Delta_{SE}}{100\%}\right)^{-1} \qquad (6)$$

Проверка правильности методики осуществлялась методом «введено — найдено» на модельных растворах. Эффективность методики продемонстрирована при анализе природных и питьевых вод на содержание меди, висмута, сурьмы и ртути методом ИВ.

Таблица 7. **Результаты определения меди(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

Таблица 8. Результаты определения висмута(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 (минеральные или питьевые воды)	Введенная добавка $C_{Bi}10^2$, мг/дм^3	Найдено добавки $C_{Bi}10^2$, мг/дм^3	Скорректированный результат, $C_{Bi}10^2$, мг/дм^3
1	«Сибирские Афины»	1.00	0.73 ± 0.07	0.93 ± 0.08
2	«Сибирские Афины»	2.00	1.51 ± 0.21	2.05 ± 0.08
3	«Шадринская»	3.00	2.36 ± 0.15	2.91 ± 0.09
4	«Ессентуки №4»	4.00	3.07 ± 0.23	4.05 ± 0.09
5	«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

Как видно из таблицы 7 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 до-

верительного интервала (в среднем в 2–3 раза), что говорит о применимости предлагаемой методики при определении достаточно низких концентраций ионов меди(II) (до 0.0006 мг/дм^3) методом ИВ. Аналогичные результаты получены при определении висмута(III) методом ИВ на РПЭ (таблица 8).

Предлагаемый алгоритм разрешения перекрывающихся пиков методом подгонки кривых был проверен на примере перекрывающихся пиков Cd и Tl, Tl и Pb, Au и Pd (Рис. 16) при их различном соотношении в смеси.

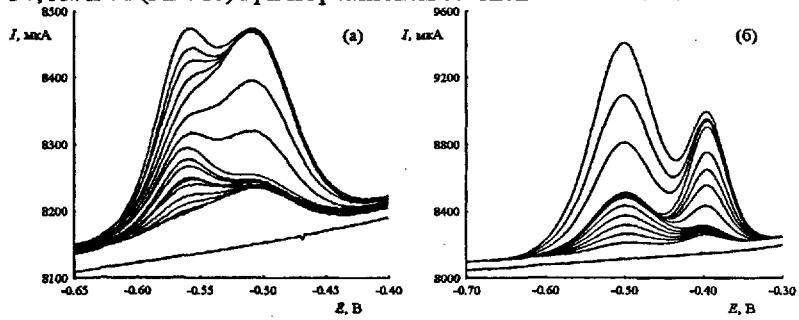

Рис. 16. Экспериментальные серии перекрывающихся ИВ-пиков в случае (а) Cd и Tl № 1—17 (по возрастанию сигнала, состав смесей см. табл. 9). (б) Tl и Pb № 1—14 (по возрастанию сигнала, состав смесей см. табл. 10);

В табл. 9 и 10 приведены составы модельных смесей и приводится сравнение правильности разделения пиков методом «введено-найдено». В последнем столбце таблиц 9 и 10 приведено значение критерия несовпадения между реальным контуром и его аппроксимацией.

Из рис. 16 видно, что измерение рассматриваемых пиков составляет существенную проблему. Особенно в случае Cd(II)—Tl(I). Из данных, приведенных в табл. 9 и 10, следует, что разрешение пиков позволяет достаточно правильно интерпретировать их высоту. Для смеси Cd(II)—Tl(I) ошибка определения Cd (II) не превышает 10%, а Tl (I) — 15%. В случае Tl(I)—Pb(II) ошибка определения Tl (I) не превышает 6%, а Pb (II) — 8%.

Успешное применение алгоритма заключается в использовании дополнительной информации, получаемой после введения стандартной добавки одного из элементов, а также шестипараметрового уравнения, которое дает адекватное описание вольтамперометрического сигнала. В связи с тем, что параметры модели независимо влияют на различные геометрические свойства пика, применение этой модели обеспечивает устойчивую и быструю сходимость используемого алгоритма оптимизации, хотя количество оптимизируемых параметров достигает, в некоторых случаях, восьми.

Таблица 9. 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	104.1	0.63
12		2.62				2.65	101.1	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

Таким образом, в настоящей работе развит ранее предложенный алгоритм, в частности, решена проблема устойчивого описания базовой линии и введено ограничение на варьирование параметров феноменологической функции.

Таблица 10. Состав модельных смесей Tl (I) и Pb (II) проверка правильности разрешения перекрывающихся пиков методом «введено-найдено»

№ смеси	Введено, *C*, моль/л		Добавка, *C*, моль/л		Найдено, *C*, моль/л			*R* ×100%
	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	2.17
2	0.98				0.98		100.0	1.37
3	1.47				1.42		96.6	1.43
4	1.96				1.93		98.5	0.81
5	2.45				2.34		95.5	0.68
6	2.94	0.24		0.48		0.24	100.0	0.82
7		0.72				0.77	106.9	0.76
8		1.21				1.32	109.1	1.34
9		1.69				1.76	104.1	1.56
10		2.17				2.09	96.3	1.23
11	2.94	2.65	2.94		3.18		108.2	1.12
12	5.87				5.93		101.0	1.32
13	8.81				8.50		96.5	1.21
14	11.75				10.82		92.1	0.99

Предлагаемый способ измерения перекрывающихся пиков был проверен на примере перекрывающихся пиков Cd и Tl (рис. 17) при их различном соотношении в смеси.

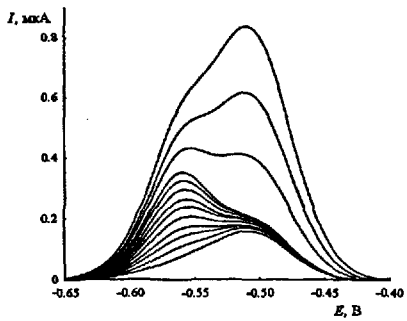

Рис. 17. Экспериментальные серии перекрывающихся ИВ-пиков Cd и Tl.

Каркасы к экспериментальным пикам были построены при помощи использования их численного дифференцирования методом правых разниц. Точку максимума и точку перегиба пика определяли из условия равенства нулю пер-

вой производной и второй производной соответственно. Наклон касательной в точке перегиба равен значению первой производной при ее абсциссе.

Для оценки высот перекрывающихся пиков каркасным способом была выбрана серия перекрывающихся пиков Cd и Tl (рис. 17) при их различном соотношении в смеси. При перекрывании пиков этих металлов наблюдается случай с неявно выраженным пиком одного из компонентов смеси, оценка высоты которого контурным способом в ряде случаев невозможна. Поверку правильности результатов проводили путем построения градуировочной характеристики.

Поверку 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 (I) (см. табл. 11). Это позволяет рекомендовать каркасный способ измерения величины сигналов для применения в методе ИВ в тех случаях, когда отсутствует априорная информация о форме индивидуальных сигналов.

Как видно из рис. 19 и табл. 12, в случае оценки величины сигнала Cd (II) наблюдается наличие значимой систематической погрешности. Для оценки величин систематической погрешности построена модельная серия перекрывающихся пиков, учитывающая параметры формы экспериментальных сигналов в реально наблюдаемом диапазоне взаимного перекрывания и соотношения высот.

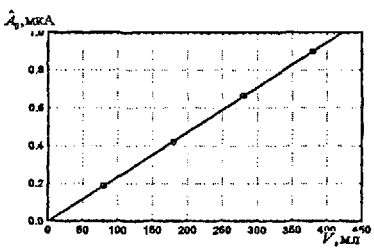

Рис. 18. Зависимость высоты каркаса для пика Tl от объема добавки в модельном растворе

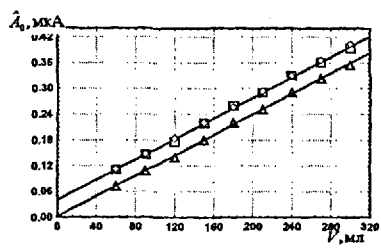

Рис. 19. Зависимость высоты каркаса для пика Cd от объема добавки в модельном растворе (□ — экспериментальные точки, ◇ — точки, рассчитанные теоретически); Δ — зависимость высоты каркаса для пика Cd от объема добавки в модельном растворе после компенсации систематической погрешности

Таблица 11. Статистическая оценка коэффициентов в уравнении $\hat{A}_0 = A + BV$ для рис. 18. (фиксированный уровень значимости $\alpha = 0.05$)

Коэффициенты модели	Оценка коэффициента	S_r	Достигнутый уровень значимости p
A	–0.004*	0.003	0.38
B	0.002375	0.000013	0.00
r	1.000		

*Свободный коэффициент уравнения регрессии не значим, так как $p > \alpha$

Таблица 12. Статистическая оценка коэффициентов в уравнении $\hat{A}_0 = A + BV$ для рис. 19. (фиксированный уровень значимости $\alpha = 0.05$)

Коэффициенты модели	Оценка коэффициента	S_r	Достигнутый уровень значи-мостир
A	0.040	0.003	0.00
B	0.001191	0.000016	0.00
r	0.999		

С помощью разностного метода определяли форму парциальных пиков, из которых оценивали индивидуальные параметры контура (полуширину пика на полувысоте, несимметричность, положение максимума). Найдено, что пик кадмия симметричный ($s' = 1$), а пик Tl более несимметричный ($s' = 0.88$). Поэтому, для моделирования суммарного контура выбран симметричный пик Гаусса и несимметричный пик с соответствующим параметром несимметричности. При этом учитывали различие в полуширинах пиков на половине высоты. Истинное значение соотношения высот парциальных пиков определяли из наклонов экспериментальных градуировочных графиков.

Как видно из рис. 19, наблюдается совпадение расчетных значений высоты каркаса пика Cd и экспериментально наблюдаемых, что говорит об адекватности применяемой модели. Таким образом, мы можем рассчитать значения систематической погрешности каркасного способа измерения сигнала кадмия в изученных случаях и внести соответствующую поправку. График градуировочной характеристики после компенсации систематической погрешности (рис. 18, прямая Δ) показывает отсутствие значимой систематической погрешности. Достигнутый уровень значимости ($p = 0.66$) больше фиксированного уровня значимости ($\alpha = 0.05$), поэтому свободный коэффициент уравнения прямой регрессии не значимо отличен от нуля. Для изученных экспериментальных данных отсутствуют другие значимые источники систематической погрешности.

Таким образом, в случае оценки величины сигнала Cd (II) наблюдается наличие систематической погрешности, которая обусловлена тем, что восходящая ветвь пика талия более затянута. Это иллюстрирует показанные нами теоретически ограничения применимости каркасного способа оценки величин пере-

крывающихся пиков. Для достоверной оценки высот перекрывающихся пиков в подобных случаях необходимо применение математических методов разрешения сигналов.

Основные результаты и выводы

1. На основе систематического сравнения различных способов характеристики формы аналитических сигналов проведено их сравнение между собой, выявлены особенности и найдены границы применимости этих способов, определены достоинства и недостатки каждого из способов характеристики свойств пиков.
2. Получена взаимосвязь между аналогичными параметрами различных способов представления пиков. Показана схожесть характеристик параметров контурного и каркасного способов в области реально наблюдаемой вариации формы сигнала в ИВ, хроматографии и РФА. Способ статистических моментов оказался непригодным для характеристики формы аналитических сигналов в виде пиков в методе ИВ.
3. Для построения градуировочных характеристик аналитического пика в рамках изученных способов характеристики его свойств необходимо использовать соответствующий параметр размера (площадь под пиком, высота пика и высота каркаса). Показано, что в ряде случаев в методе ИВ наилучшие результаты дает использование высоты каркаса в связи с набольшей устойчивостью при численном определении величины параметра и бо́льшим по сравнению с высотой пика диапазоном линейности градуировочной характеристики. Хотя наилучшую линейность дает использование площади под пиком, погрешность учета остаточного тока вносит существенную случайную погрешность при определении величины площади, что может приводить к большим погрешностям определения, особенно, в области малых концентраций аналита.
4. Развит феноменологический подход к моделированию аналитических пиков, который дает возможность получения простых и универсальных моделей для описания той или иной группы экспериментальных пиков. Продемонстрировано его применение на примере инверсионной вольтамперометрии, хроматографии и рентгено-флуоресцентного анализа для описания экспериментальных сигналов, решения задач математического разрешения перекрывающихся пиков, измерения маловыраженных сигналов и компенсации систематической погрешности измерения пиков в случае нелинейного остаточного тока.
5. Предложены четыре общих независимых способа модификации любых нормированных по высоте и ширине пиков с целью получения функций, описывающих симметричные и несимметричные пики. Обобщены на случай любых нормированных пиков три вида комбинаций пиков (аддитивная и две мультипликативные).
6. Проведено сравнение точности описания различными типами функций (всего 93, наиболее простых функции), групп реальных аналитических пиков в ИВ, жидкостной хроматографии и РФА. Даны рекомендации по вы-

бору наиболее подходящей модели для описания той или иной группы экспериментальных пиков.

7. Разработанная методика феноменологического моделирования аналитических сигналов в форме пика позволяет получать серии пиков с заданными параметрами вариации их формы в результате роста концентрации аналита.
8. Предложен способ учета остаточного тока путем аппроксимации остаточного тока сплайн-функцией, основанной на полиноме дробной степени: $a + bx + cx^2 + dx^n$. Использование параметров, характеризующих свойства пика, позволяет оптимизировать дробную степень сплайна при аппроксимации нелинейной базовой линии под пиком. Оптимальный диапазон дробной степени сплайна составляет 2.6–2.8 в области вогнутого характера изменения остаточного тока для ИВ на ртутно-пленочных электродах.
9. Систематическая погрешность, вносимая при учете базовой линии, уменьшается при увеличении относительной высоты сигнала и при приближении к точке перегиба на линии остаточного тока, в которой его нелинейная составляющая минимальна. Систематическая погрешность прямолинейного учета базовой линии при работе по методу стандартных добавок не зависит от величины добавки и определяется в основном относительной величиной исходного сигнала.
10. 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), Hg(II). Показано, что 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.
11. Предложено по разности между двумя пиками, полученными при двух различных концентрациях аналита, определять форму этого пика в случае его сильного искажения нелинейным остаточным током и/или пиком мешающего элемента. Показана возможность определения поведения аналитического сигнала (аддитивного или неаддитивного) путем сравнения двух последовательных разностных кривых исследуемого элемента при его трех различных концентрациях в растворе.
12. На основе детального исследования теоретических пиков, получаемых в методе анодной ИВ и катодной вольтамперометрии на РПЭ при линейно меняющемся потенциале для обратимого электродного процесса, в широком интервале физико-химических параметров получены аппроксимационные уравнения для оценки основных параметров пика и найдено, что физико-химический параметр H простым образом связан с эмпирическими параметрами специально сконструированной феноменологической функции произведения двух встречных логист.
13. Оценены погрешности, возникающие при измерении размеров перекрывающихся симметричных и несимметричных пиков каркасным и контур-

ным 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 (Tl). Погрешности при измерении пика Cd соответствуют теоретически оцененным знаменям.

14. Показана эффективность алгоритма разрешения перекрывающихся пиков методом подгонки кривых и методом деления сигналов на феноменологических моделях, физико-химических моделях ИВ-пиков и модельных экспериментальных смесях и при анализе геологических объектов в случае перекрывающихся вольтамперометрических пиков при их различном соотношении в смеси. Успешное применение алгоритма заключается в использовании дополнительной информации, получаемой после введения стандартной добавки одного из элементов, а также шестипараметровой феноменологической модели, которая дает адекватное описание сигнала.

Список литературы

1. Назаров Б.Ф., Стромберг А.Г. Решение уравнения вольтамперной кривой для обратимого электрорастворения металла при линейной ограниченно-полубесконечной диффузии и линейном изменении потенциала в методе инверсионной вольтамперометрии // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – № 1. – С. 54–68.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

1. *Стромберг А. Г., Городилова В. М., Романенко С. В.* Математическое описание аналитического сигнала в виде несимметричного пика в инверсионной вольтамперометрии // **Журн. аналит. химии. 1994. 49, № 9. С. 941—945.**
2. *Стромберг А. Г., Романенко С. В.* Аппроксимация вольтамперного сигнала, имеющего форму несимметричного пика, модифицированной бигауссовой функцией // **Электрохимия. 1995. 31, № 11. С. 1261—1265.**
3. *Романенко С. В.* Аппроксимация аналитического сигнала в виде несимметричного пика с помощью модифицированной производной логисты // **Журн. аналит. химии. 1997. 52, № 9. С. 908—912.**
4. *Stromberg A. G., Romanenko S. V.* Determination of the true form of overlapping peaks, deformed by the base line in the case of stripping voltammetry // **Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V. 361. № 3. 276—279.**
5. *Стромберг А. Г., Романенко С. В., Романенко Э. С.* Систематическое исследование элементарных моделей аналитических сигналов в виде пиков и волн // **Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 7. С. 687—697.**
6. *Романенко С. В., Ларин С. Л.* Оценка систематической погрешности в инверсионной вольтамперометрии при различных способах обработки аналитических сигналов // **Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43, № 3. С. 110—112.**

7. *Романенко С. В., Стромберг А. Г.* Классификация математических моделей аналитических сигналов в форме пиков // **Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 11. С. 1144—1148.**
8. *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.**
9. *Стромберг А. Г., Каплин А. А., Карбаинов Ю. А., Назаров Б. Ф., Колпакова Н. А., Слепченко Г. Б., Иванов Ю. А., Романенко С. В.* Основные результаты исследований томской научной школы по развитию метода инверсионной вольтамперометрии за 1962—2000 гг. // **Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии. Материалы симпозиума, Томск, 28 сентября—1 октября 2000 г. Томск: Изд-во ТПУ, 2000. С. 19—66.**
10. *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.**
11. *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.**
12. *Романенко С. В., Ларин С. Л.* Методика оценки процедур фильтрации аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии // **Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий. Материалы научно-практической конференции, Томск, 3—4 октября 2000 г. Томск: Изд-во ТПУ, 2000. Т. 2. С. 259—261.**
13. *Романенко С. В., Романенко Э. С., Колпакова Н. А.* Применение сплайн-функции дробной степени для описания базовой линии при определении платины методом инверсионной вольтамперометрии // **Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 1. С. 60—64.**
14. *Romanenko S. V., Larin S. L., Larina L. N.* Base Line Subtraction Systematic Error Estimation for Mercury Determination by Stripping Voltammetry in Environmental Objects // **4-th Korea–Russia International Symposium on Science and Technology (KORUS 2001) Proceeding, June 26—July 3, Tomsk, Russia, 2001. V. 2. P. 127—128.**
15. *Романенко С. В., Стромберг А. Г.* Эмпирическая аппроксимация функции ошибок // **Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45, № 3. С. 79—80.**
16. *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 // **Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45, № 3. С. 81—84.**

17. *Романенко С. В., Кабакаев А. С.* Методика определения влияния параметров ступенчатой развертки потенциала на аналитический сигнал в методе инверсионной вольтамперометрии // **Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45, № 3. С. 84—86.**
18. *Стромберг А. Г., Романенко С. В., Стасюк Н. В., Селиванова 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.**
19. *Стромберг А. Г., Романенко Э. С., Романенко С. В.* О возможности характеристики формы аналитических пиков на основании вида разностной кривой на примере инверсионной вольтамперометрии // **Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45, № 3. С. 102—105.**
20. *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.**
21. *Селиванова Е. 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 г. Томск: Изд-во ТПУ, 2002. Т. 2. С. 160—168.**
22. *Romanenko S. V., Stromberg A. G.* Principles and system of construction of phenomenological model of peak and wave shaped analytical signals // **8-th Scandinavian Symposium on Chemometrics, Mariehamn, Aland (Finland), 14–18 June, 2003. P30.**
23. *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.**
24. *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. 59. № 8. С. 832–839.**
25. *Romanenko S.V., Stromberg A.G., Selivanova E.V., 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.**
26. *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.**

27. *Романенко С. В., Шеховцова Н. С.* Определения параметров аналитического пика методом добавок в случае дрейфа параметров пика // **Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий. Материалы III всероссийской научной конференции, Томск, 2–4 сентября 2004 г. Новосибирск: Изд-во Института катализа СО РАН, 2004. С. 220–222.**
28. *Романенко С. В., Романенко Э. С., Стромберг А. Г.* Систематическое сравнение различных способов характеристики свойств аналитических пиков // **Материалы Всероссийской научной конференции «Аналитика России», Москва, 27 сентября–1 октября, 2004, С. 28–29.**
29. *Romanenko S. V., Larina L. N.* A choice of optimal surface modifier of carbon electrodes for mercury determination by stripping voltammetry // **J. electroanal. chem. 2005. V. 583. P. 155–161.**
30. *Romanenko S. V., Larin S. L.* Phenomenological modeling of series of analytical signals in case of complex character of their form change // **International conference "Analytical Chemistry and Chemical Analysis". Book of abstracts: Kyiv, Ukraine. September 12–18, 2005. P. 30.**
31. *Горчаков Э.В., Карачаков Д.М., Михайлова З.С., Колпакова Н.А., Романенко С.В.* Определение золота и палладия при совместном присутствии в природных объектах методом ИВ // **Материалы Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий», Томск, 11–16 сентября 2006 г., С. 208–210.**
32. *Романенко С. В., Стромберг А. Г., Ларионова Е. В., Карачаков Д. М.* Связь феноменологических и физико-химических моделей аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии // **Известия Томского политехнического университета, 2005. — № 6. — Т. 308. — С. 113–118.**
33. *Romanenko S.V., Stromberg A.G., Pushkareva T.N.* Modelling of analytical peaks. Peaks properties. Basic peak functions // **Anal. Chim. Acta. 2006. V. 580. P. 99–106.**
34. *Romanenko S.V., Stromberg A.G.* Modelling of analytical peaks. Peaks modifications // **Anal. Chim. Acta. http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2006.08.028**

Подписано к печати 07.11.06 Бумага офсетная.
Печать RISO. Формат 60x84/16. Тираж 100 экз. Заказ № 49-1106
Центр ризографии и копирования. Ч/П Тисленко О.В.
Св-во №14.263 от 21.01.2002 г., пр. Ленина, 41, оф. № 7а.