

ОБНАРУЖЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ В ФОРМЕ ПИКОВ НА ПРИМЕРЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Кузнецов В.В., Романенко С.В.

Томский политехнический университет, Томск, 634050, пр. Ленина, 30

Основная задача в методах инверсионной вольтамперометрии – выделение полезного сигнала на зарегистрированных кривых, представленного в форме пика. Трудность выделения полезного сигнала связана с влиянием на него различного рода помех, в процессе регистрации вольтамперограмм (высокочастотный шум, ложные пики, слабовыраженные пики и т.д.). В настоящий момент, выделение сигнала происходит визуально оператором, который оценивает какие пики можно считать полезным сигналом, а какие нет, что бывает не всегда просто и зависит от его квалификации. Авторы предлагают алгоритм обнаружения аналитических сигналов в форме пиков для метода инверсионной вольтамперометрии, основанный на анализе второй и третьей производных вольтамперной кривой. Работа алгоритма не зависит от наклона и формы фоновой линии под пиком вольтамперной кривой, а также от взаимного влияния пиков друг на друга. Показана возможность применения предложенного алгоритма к обнаружению пиков на примере определения содержания тяжёлых металлов, таких как Zn, Cd, Pb, Cu. Алгоритм апробирован для вольтамперограмм снятых на анализаторе типа ТА-07, имеющих от одной до четырёх пиков на одной вольтамперной кривой, полученных по методу «введено-найдено».

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, обнаружение сигнала, пик, производные, метод добавок

DETECTION OF ANALYTICAL SIGNALS IN THE FORM OF PEAKS ON THE EXAMPLE OF THE SOME METALS DETERMINATION BY THE METHOD OF VOLTAMMETRY

Kuznetsov V.V., Romanenko S.V.

Tomsk Polytechnic University, Russian Federation, Tomsk, 634050, Lenin Avenue, 30

The main purpose in the methods of stripping voltammetry is the extraction of desired signal on the recorded curves in the peak shape. It's difficult to extract the desired signal because various kinds of interference (high-frequency noise, spurious peaks, ill-defined peaks, etc.) influence on it during the voltammogram registration. At present, the signal extraction occurs visually by the operator who evaluates which peaks can be considered as a desired signal, and which are not, that it is not always easy to do and the correctness of the evaluation depends on his qualification. The authors suggest the algorithm of detection of analytical signals in the peak shape in stripping voltammetry, based on the analysis of the second and third derivatives of the voltammetric curve. The algorithm doesn't depend on the base line slope and shape under the peak of the voltammetric curves well as on the peak interference on each other. The proposed algorithm was used for the peak estimation by the determination of the concentration of heavy metals such as Zn, Cd, Pb, Cu. The algorithm was tested on the voltammograms, recorded by the analyzer TA-07. These voltammograms have from one to four peaks on the one voltammetric curve, obtained by the method "introduced-found."

Keywords: voltammetry, detection of the signal peak, derivatives, addition method

Введение

Автоматическое обнаружение аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии является ключевой задачей, убирающей субъективную составляющую при анализе вольтамперограмм и уменьшающей время анализа в целом. Кроме того, автоматизация поиска аналитических сигналов является первоочередной задачей при автоматизации процесса анализа вольтамперных кривых в целом. **Ошибка! Источник ссылки не найден.Ошибка! Источник ссылки не найден.**

Обычно, сигнал от химического элемента представлен в форме пика и представляет из себя сложную колоколообразную функцию [1] на фоне других мешающих элементов, наклона и высокочастотного шума. Правильная разметка положения пиков, а так же оценка их ширины дают важную информацию для автоматизации проведения линии остаточного тока.

На рис. 1 показана типичная картина вольтамперных кривых, полученная при определении массовых концентраций Zn, Cd, Pb, Cu в реальных пробах питьевой воды по методике [8].

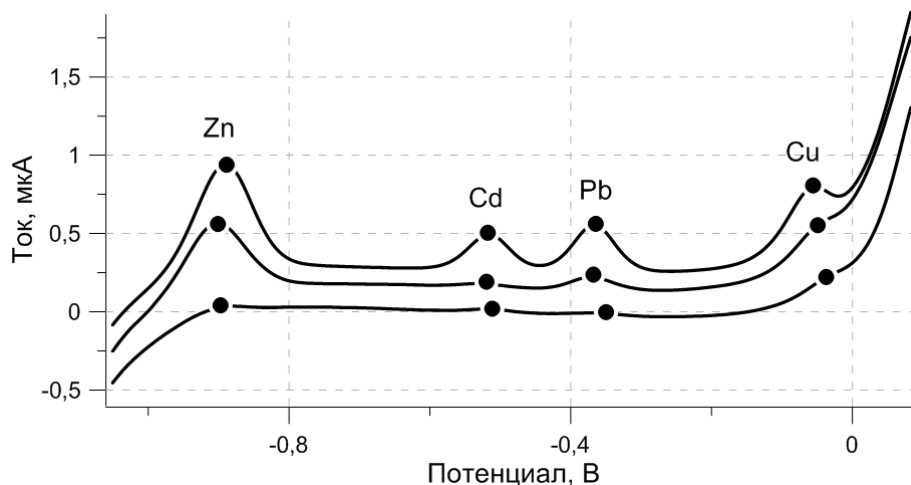


Рис. 1. Вольтамперограммы фона, пробы и пробы с добавкой (кривые, снизу вверх) полученные по методике [8]. Обозначения см. в тексте.

На рисунке изображены три вольтамперные кривые, характеризующие (снизу вверх) фон, пробу и пробу с добавкой. На каждой кривой маркерами обозначены максимумы пиков. Выделим характерные особенности вольтамперограмм, получаемых по методу добавок в инверсионной вольтамперометрии:

- пики могут находиться на сильном наклоне линии остаточного тока (на рис.1 это пики Zn и Cu);
- пики могут перекрываться (на рис.1 это пики Cd и Pb);
- пики на фоновой кривой могут быть очень слабо выражены либо не наблюдаться в принципе (чистый фон).

Из-за наличия множества факторов во время анализа, влияющих на форму пика, кривые снимают сериями по 5-10 кривых (фона, пробы и пробы с добавкой). На рис. 2 показана серия для пробы с добавкой, состоящая из девяти вольтамперограмм полученных по методике [8].

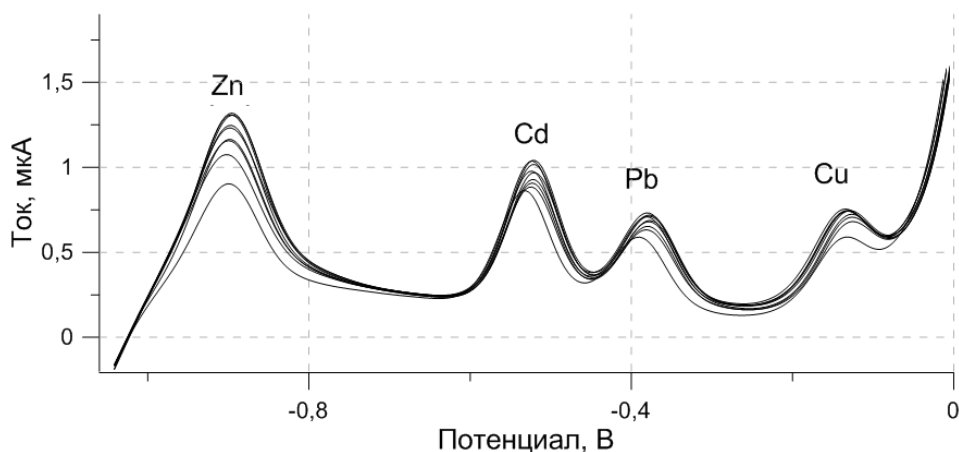


Рис. 2. Серия вольтамперограмм пробы с добавкой

Целью данной статьи является описание алгоритма автоматического поиска всех возможных пиков на вольтамперной кривой, учитывающего особенности поведения фоновой линии.

Алгоритм обнаружения пиков

В литературе описывается несколько различных эмпирических моделей, используя которые, можно аналитически описать пик, полученный методом инверсионной вольтамперометрии [1]. Для обратимых электродных процессов на ртутно-пленочном электроде в области средних толщин пленок форма пика мало отличается от симметричного пика Гаусса [4]. Для необратимых процессов, для процессов, осложненных предшествующими и последующими химическими реакциями, наблюдается отклонение формы пика от симметричности. В качестве модели несимметричного пика в [1,4] предложено использовать функцию, которая представляет собой логарифмическую модификацию абсциссы пика производной логисты.

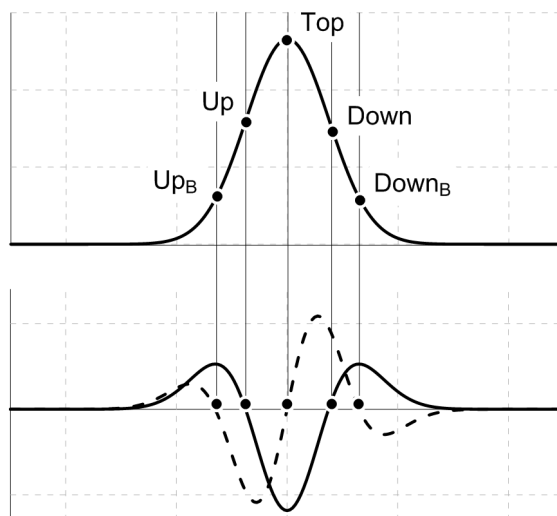


Рис. 3. Демонстрация алгоритма обнаружения центра пика: а) исходный пик, б) первая (сплошная) и вторая (штриховая) производные пика

Как симметричные, так и несимметричные пики имеют характерные точки, определяемые на основе анализа их производных [6] (рис. 3):

- вершина пика (*Top*). Характеризуется пересечением с нулём третьей производной из «минуса» в «плюс»;
- перегибы пика для восходящей и нисходящей ветвей (*Up*, *Down*). Характеризуются пересечением с нулём второй производной;
- пики первых боковых лепестков второй производной восходящей и нисходящей ветвей (*Up_B*, *Down_B*). Характеризуются пересечением с нулём третьей производной.

Обнаружение характерных точек осуществляется по смене знака 2-ой и 3-ей производных.

На рис. 4 показана функциональная схема поиска «простых» пиков (у линии остаточного тока отсутствует наклон). Назовём такие пики пиками первого рода.

В кружках блоков указан порядок производной, а стрелка показывает, с какой стороны производная пересекает ноль. Под стрелками подписано, какой характерной точке пика соответствует пересечение с нулём.

По приведённому алгоритму кривая, состоящая из *n* точек, сканируется на предмет последовательного выполнения условий пересечения с нулём её производных. Если все три условия последовательно выполняются, то пик считается обнаруженным.

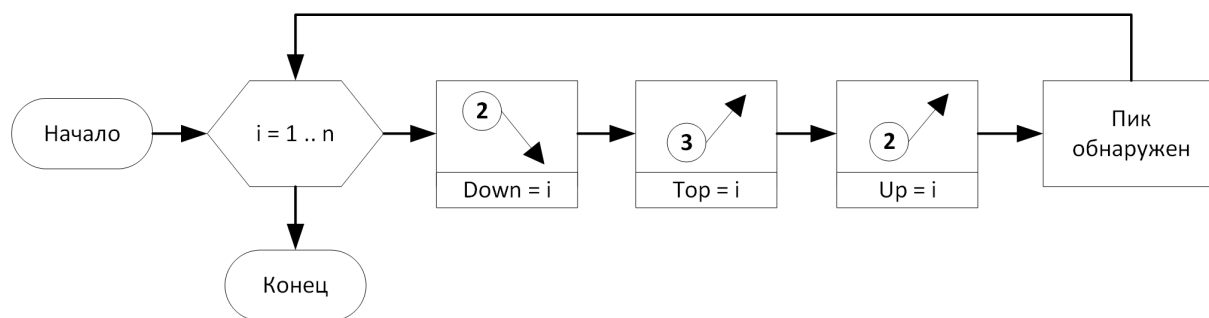


Рис. 4. Функциональная схема поиска простых пиков

После обнаружения пика необходимо проверить условие соответствия ширины пика на уровне точек перегиба:

$$Down - Top \subset W_{\min} \dots W_{\max} \quad (1)$$

где W_{\min} , W_{\max} — минимальная и максимальная полуширина пика на уровне точек перегиба, которые находятся эмпирическим путём для конкретной методики анализа. Для методики [8] $W_{\min} = 20$ мкВ, $W_{\max} = 150$ мкВ. Расчёт граничных теоретических значений полуширин пика описан в работе [2]. Если условие не выполняется, то пик считается ложным и убирается из дальнейшего рассмотрения.

Предложенный алгоритм будет работоспособным и для частично перекрывающихся пиков (рис 5а) до тех пор, пока перестанет существовать явная точка перегиба (пересечение с нулём) нисходящей ветви первого пика и соответственно, восходящей ветви второго пика (рис 5б). Способы разделения частично перекрывающихся пиков, в приложении вольтамперметрии, было подробно рассмотрено в [5].

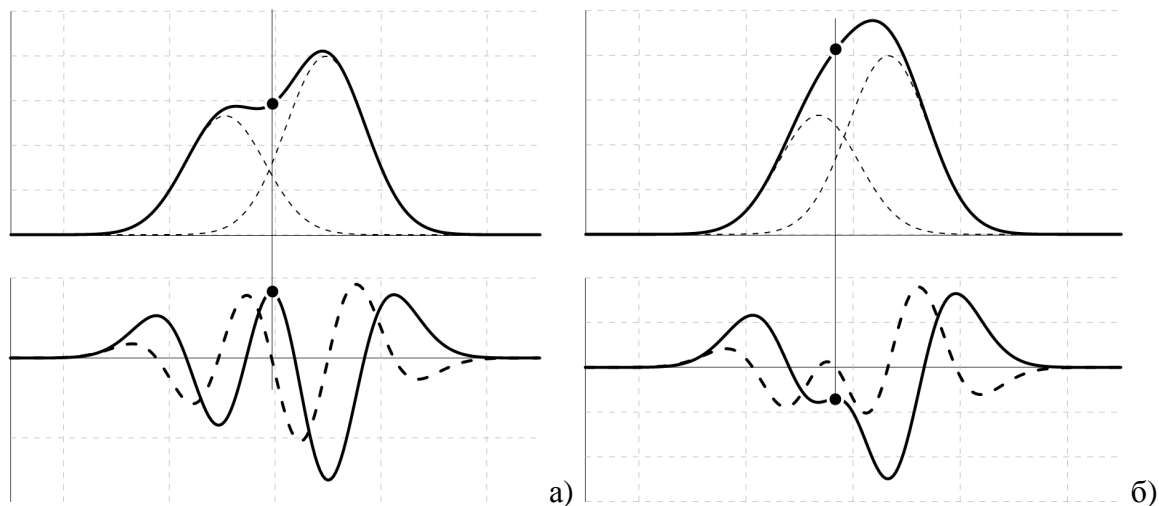


Рис. 5. Перекрывтия двух пиков, при возможности их разделения (а) и без возможности разделения (б)

Алгоритм способен обнаруживать пик, если отсутствует локальный максимум у исходной вольтамперограммы, что проявляется при сильном наклоне и малой высоте пика (рис 6а).

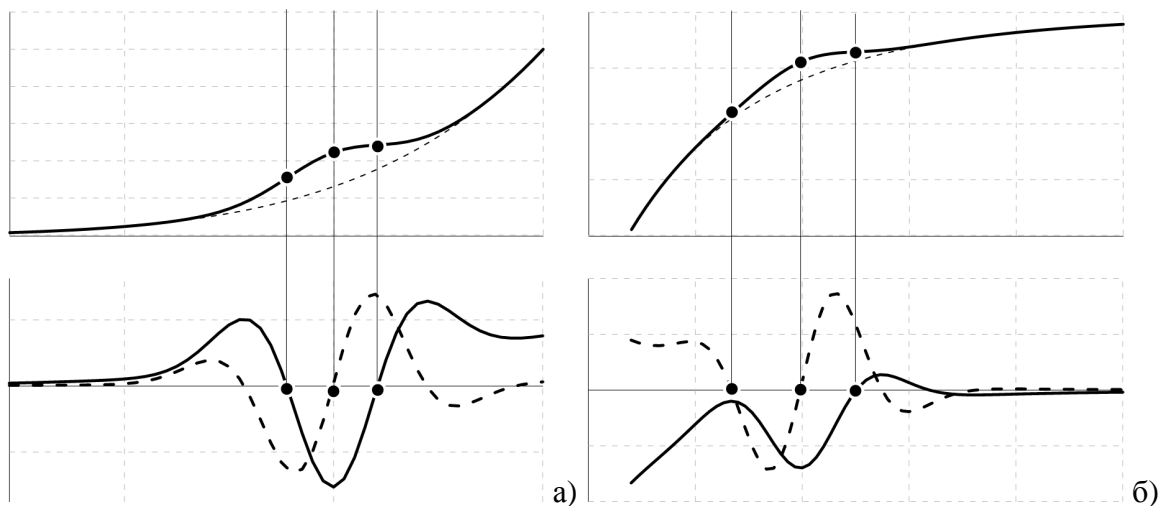


Рис. 6. Пики на возрастающих наклонах для случаев начальной (а) и конечной (б) ветвей вольтамперограммы

Особого рассмотрения заслуживает случай, когда пик находится на начальном возрастающем наклоне (рис. 6б, пик Z_n на рис. 1). В этом случае может отсутствовать точка U_p . Назовём такой пик пиком 2-го рода. Для обнаружения пика 2-го рода необходимо:

- вести поиск пиков справа налево;

- для последней найденной точки, за точкой *Top*, дополнительно производить поиск смены знака третьей производной с минуса на плюс.

На рис. 7 показана функциональная схема поиска пиков 1-го и 2-го родов.

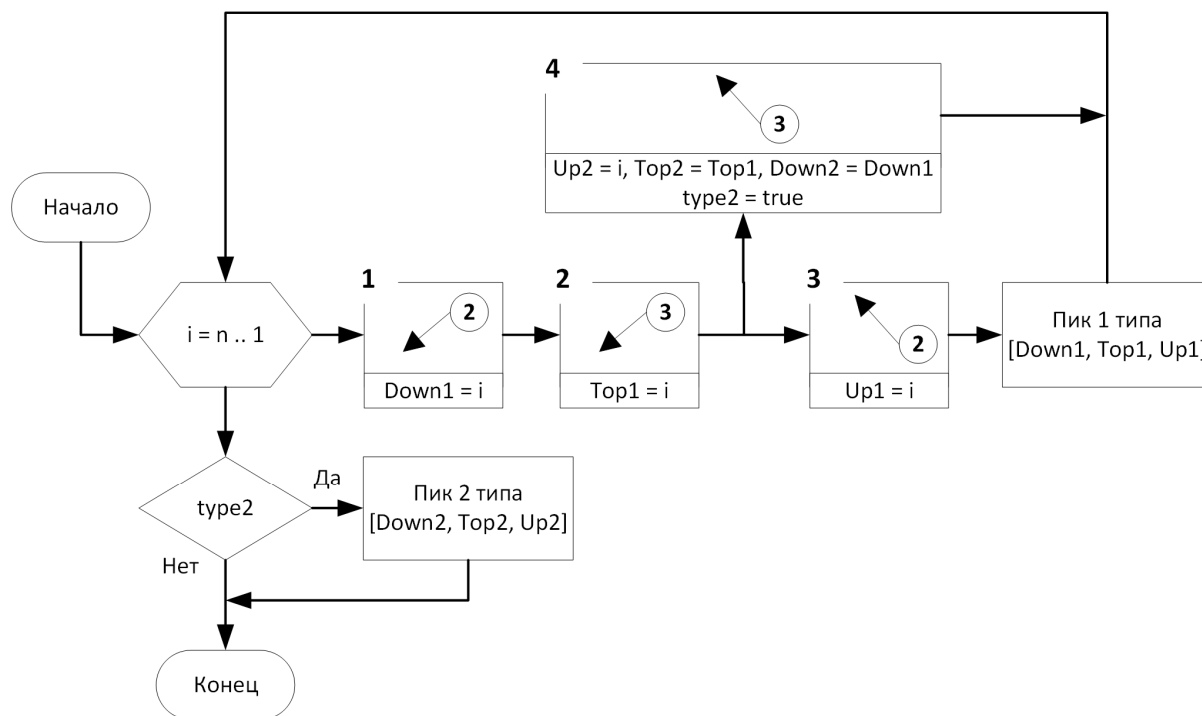


Рис. 7. Функциональная схема поиска пиков

При наличии пика первого рода схема поиска соответствует последовательности блоков $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. Если присутствует пик второго рода, то последовательность поиска будет $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4$, а обнаружение пика произойдет, только если это был последний пик.

После обнаружения пика его также нужно проверить по критерию полуширины на уровне точек перегиба по выражению (1).

Выводы

Разработан алгоритм обнаружения аналитического сигнала в форме пиков на основе анализа характерных точек второй и третьей производных. Модель апробировалась более чем на 3-х тысячах вольтамперограмм, где на одной кривой располагалось от 1 до 4 пиков. Регистрация вольтамперограмм проводилась по методике [8] на анализаторе ТА-07 (производства ООО «НПЦ Техноаналит», г. Томск). Ряд определяемых элементов и диапазон их концентраций:

- Cd – 0,0001 – 0,005 мг/дм³
- Zn – 0,0005 – 0,1 мг/дм³
- Pb – 0,0002 – 0,05 мг/дм³
- Cu – 0,0006 – 1,0 мг/дм³

Для минимизации высокочастотного шума при получении производных вольтамперограммы сглаживались методом скользящего среднего с окном в 12 мВ и число проходов = 100 [7] (параметры сглаживания характерны для методики [8] и определялись эмпирически).

Так как предложенный алгоритм обнаруживает точки перегиба, то без дополнительных расчётов можно использовать результаты алгоритма в построении каркасной модели пика [9], что увеличивает стабильность расчёта его высоты.

Список литературы

1. Каплин А. А., Швецова Т. Е., Стромберг А. Г. Аппроксимация теоретических вольтамперных кривых в методе инверсионной вольтамперометрии аналитическими функциями. Функция Гаусса // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 7. С. 1253–1258.
2. Назаров Б.Ф, Стромберг А.Г. Точное решение уравнения вольтамперной кривой для обратимого электрорастворения металла при линейной ограниченно-полубесконечной диффузии и линейном изменении потенциала в методе инверсионной вольтамперометрии // Электрохимия, 41, №1, 2005, стр. 49-68.
3. Романенко С. В., Стромберг А. Г. Классификация математических моделей аналитических сигналов в форме пиков // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 11. С. 1144–1148..
4. Романенко С. В. Развитие хемометрического подхода к моделированию аналитических пиков на примере инверсионной вольтамперометрии ряда металлов. Дисс. канд. хим. наук. Томск: Томский политехнический университет, 1998, 166 с.
5. Романенко С.В., Шеховцова Н.С., Карачаков Д.М. Развитие метода деления сигналов (SRRM) для разрешения перекрывающихся инверсионно-вольтамперометрических пиков // Известия Томского политехнического университета. — 2008. — Т. 312. — № 3. Химия. 48–53.
6. 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.
7. 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.

8. МУ 31-03/04. Количественный химический анализ проб природных, питьевых и сточных вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА.

9. A. G. Stromberg, E. V. Selivanova, and S. V. Romanenko Simulation of Asymmetric Peak-Shaped Analytical Signals by the Frame Representation of Their Shape Using Stripping Voltammetry as an Example // J. Anal. Chem. 2004. V. 59, 8. P. 742.

Рецензенты:

Гольдштейн А.Е., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой информационно-измерительной техники Томский политехнический университет, г.Томск.

Сечин А.И., д.т.н., профессор, Федеральное агентство по образованию, НИУ РЭТ Томский политехнический университет, г. Томск.

Пачурин Г.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Производственная безопасность и экология» (ПБиЭ), Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г.Нижний Новгород.