

А.Э. Татарин, И.В. Суровцев, О.В. Бабак

## Моделирование инверсионно-хронопотенциметрического процесса измерения массовой концентрации отдельно взятого тяжелого металла

Рассмотрены вопросы моделирования процесса измерения концентрации тяжелых металлов методом инверсионной хронопотенциометрии. Предложен алгоритм моделирования кривой интенсивности инверсии для определенного тяжелого металла с четко выраженными ее границами.

Some issues of modelling the process of measuring the concentrations of heavy metals by the method of inversion chronopotentiometry are considered. The algorithm of modelling the intensity inversion curve of separately taken heavy metal with clearly defined bounds inversion of the measured metal is suggested.

Розглянуто питання моделювання процесу вимірювання концентрації важких металів методом інверсійної хронопотенціометрії. Запропоновано алгоритм моделювання кривої інтенсивності інверсії для певного важкого металу з чітко визначеними межами її діапазону.

**Введение.** Пагубное воздействие на экологическое состояние окружающей среды оказывает прогрессирующее проникновение в ее объекты тяжелых металлов. Загрязняя воздух, воду и почву, они попадают в организм человека, что вызывает, в конечном итоге, опасные, иногда неизлечимые заболевания. Поэтому задача измерения массовой концентрации (в дальнейшем изложении концентрации) того или иного тяжелого металла в объектах окружающей среды всегда актуальна. Очевидно, что ее решение позволяет своевременно принять меры не только по выявлению, но и ликвидации источника загрязнения.

При измерении концентрации тяжелых металлов используются различные методы анализа, в том числе разновидность полярографического метода – инверсионная хронопотенциометрия (ИХП) [1]. Этот метод успешно может быть использован для построения интеллектуальных информационных технологий (ИИТ) и, соответственно, аналитических приборов, обслуживание которых не требует высокой квалификации оператора. Под ИИТ подразумевается информационная технология, имитирующая интеллектуальную деятельность человека, существенно сокращая время анализа решения тех или иных задач при устранении фактора субъективности. Соответственно, теоретические проблемы построения ИИТ неразрывно связаны с созданием моделей интеллектуальной деятельности человека. Учитывая сказанное, информационные технологии, создаваемые на основе

полярографических методов, в полном смысле интеллектуальны. Объясняется это тем, что они не только позволяют существенно сократить время анализа, требующего значительного объема рутинных вычислений, но и свести до минимума участие человека в этом процессе.

### Особенности инверсионно-хронопотенциометрического измерения концентрации

В статье рассматриваются некоторые вопросы моделирования процесса измерения концентрации тяжелых металлов методом ИХП. Не останавливаясь детально на технической реализации этого метода, в общих чертах опишем его сущность. Она состоит в следующем. С электродов электрохимической ячейки, содержащей жидкую пробу объекта, аналоговый сигнал поступает на вход аналого-цифрового преобразователя и затем в цифровом виде через устройство связи с объектом вводится в персональный компьютер. С помощью специального программного обеспечения осуществляется цифровая фильтрация и преобразование сигнала в полярограмму в виде хронопотенциограммы  $\varphi = f(t)$ , где  $\varphi$ ,  $t$  – соответственно потенциал и время инверсии (растворения) того или иного тяжелого металла. После чего осуществляется анализ хронопотенциограммы на его содержание и определение концентрации металла с отображением результатов в графическом и текстовом виде на экране монитора компьютера. Отметим, что хронопотенциограмма фактически представляет собой интегральную кривую процесса инверсии, которую математически анализировать

трудно, а в некоторых случаях вообще невозможно. Особенно это касается концентраций на уровне нижней границы диапазона измерений, когда точки перегиба  $f(t)$  на хронопотенциограмме найти практически невозможно. Поэтому при определении значений времени инверсии  $t$  для этой цели используют дифференциальный график хронопотенциограммы (кривую интенсивности инверсии). Более подробно идея определения  $t$  заключается в следующем.

Опыт показал, что функция  $\varphi = f(t)$  всегда удовлетворяет условиям существования обратной функции  $t = f_0(\varphi)$ , т.е. условиям монотонности и непрерывности в некотором заданном диапазоне. В этом случае возможность выразить производные этих функций через дифференциалы приводит к соотношению

$$\frac{dt}{d\varphi} = \left( \frac{d\varphi}{dt} \right)^{-1}.$$

Пусть в табличном или графическом виде известна функция  $\frac{dt}{d\varphi} = f_u(\varphi)$ , представляющая собой кривую интенсивности инверсии, т.е.  $dt = f_u(\varphi)d\varphi$ . Типичные кривые интенсивности инверсии пробы, пробы с добавкой и фона схематически представлены на рисунке.

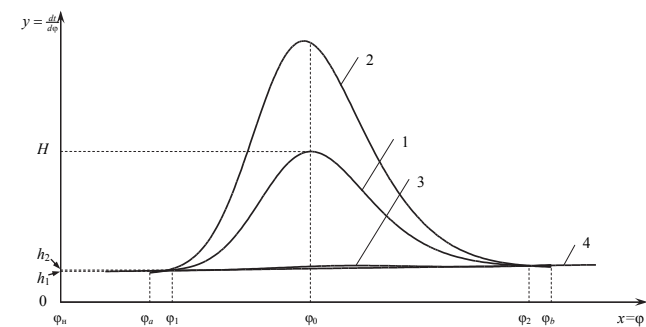


Рис.

Кривые 1, 2, 3 и 4, соответственно, кривые интенсивности инверсии пробы, пробы с добавкой, фона и прямая, соединяющая ординаты  $h_1$  и  $h_2$ ;  $\varphi_n$  – начальное значение потенциала инверсии;  $[\varphi_a, \varphi_b]$  – диапазон потенциалов инверсии;  $[\varphi_1, \varphi_2]$  – диапазон потенциалов измерения площади кривой 1.

Тогда в заданных пределах  $[\varphi_1, \varphi_2]$  время инверсии пробы определяется как площадь под кривой интенсивности

$$t = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} f_u(\varphi) d\varphi. \quad (1)$$

Очевидно, что искомым результатом можно получить приближенными численными методами. При этом полученное значение  $t$  прямо пропорционально концентрации тяжелого металла в анализируемой пробе. Формула (1) с успехом может быть использована только при больших значениях концентрации (порядка 0,01 мкг/мл), поскольку ошибка учета площади кривой интенсивности под графиком будет незначительна. Однако при малых концентрациях (порядка 0,0005 мкг/мл) эта ошибка становится сопоставимой с измерением времени инверсии. Для того, чтобы ее исключить, соединяем ординаты точек  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , соответственно,  $f_u(\varphi_1)$  и  $f_u(\varphi_2)$  прямой линией и вычисляем площадь под ней. Заметим, что такая процедура есть лишь удобное допустимое приближение. Итак, имеем уравнение  $f_n(\varphi) = a_0 + a_1\varphi$ , в котором  $a_0$  и  $a_1$  легко находятся по имеющимся данным. Таким образом, время инверсии пробы  $t_n$ , принимая во внимание (1) и учет площади кривой интенсивности, равно

$$t_n = t - \frac{a_1}{2}(\varphi_2^2 - \varphi_1^2). \quad (2)$$

Как уже отмечалось, значение  $t_n$  прямо пропорционально концентрации тяжелого металла в анализируемой пробе. Однако окончательно решить задачу измерения его концентрации в пробе  $\rho_n$  можно лишь с учетом времени инверсии фона  $t_\phi$  и пробы с добавкой  $t_d$ . Указанные величины связаны между собой соотношением [2]

$$\rho_n = \frac{t_n - t_\phi}{t_d - t_n} \cdot m \cdot k, \quad (3)$$

где  $m$  – масса добавки,  $k$  – коэффициент нормирования.

Оставляя в стороне решение этой задачи в полном объеме, ограничимся только определением времени инверсии пробы. Объясняется это тем, что колоколообразные кривые интенсивности инверсии пробы, пробы с добавкой и фона, характерной особенностью которых является несимметричность левой и правой сторон (см. рисунок), подобны. Поэтому процедуры

определения  $t_n$ ,  $t_d$  и  $t_f$  будут одинаковы. Таким образом, исключительно важным моментом построения процесса инверсионно-хронопотенциометрического измерения концентрации того или иного тяжелого металла есть моделирование кривой интенсивности инверсии его пробы, пробы с добавкой и фона.

Успешное решение такой задачи будет способствовать автоматизации процесса измерения концентрации, а также использованию его в более сложном случае, т.е. при наличии нескольких тяжелых металлов, когда диапазоны «соседних» элементов частично перекрываются.

### Постановка задачи

Пусть известен график кривой интенсивности инверсии пробы  $\frac{dt}{d\varphi} = f_u(\varphi)$  отдельно взятого тяжелого металла.

Требуется разработать алгоритм ее моделирования, а также установить время инверсии пробы  $t_n$ . Напомним, что он в целом остается неизменным и в случае кривых интенсивности инверсии пробы с добавкой и фона.

### Решение задачи

В [2] предложено использовать для аппроксимации левой и правой сторон кривой интенсивности инверсии функцию плотности нормального распределения (см. рисунок).

Прежде всего необходимо остановиться на следующем. В теории вероятности плотность вероятности, имеющей нормальный закон распределения, зависит от двух параметров  $x_0$  и  $\sigma$  и определяется по формуле

$$w(x) = p \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right).$$

В данном случае постоянная величина  $p$  определяется в соответствии с условием [3].

$$p \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right) dx = 1.$$

Так как известно, что данный несобственный интеграл равен  $p\sigma\sqrt{2\pi}$ , имеем  $p = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$ .

Если функция плотности нормального распределения используется для аппроксимации ко-

локолообразной функции, то правая часть выше приведенного условия, характеризующая площадь под графиком кривой, будет равна не единице, а  $t_n$ . Поэтому для этой цели будет справедливо выражение, имеющее вид

$$y = \frac{t_n}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad t_n \neq \text{const}. \quad (4)$$

При этом величина  $\sigma$  – некоторый параметр функции.

Задача аппроксимации в [2] решалась следующим образом. По точкам  $(x_i, y_i)$ ,  $i = \overline{1, n}$  несимметричной кривой интенсивности инверсии пробы  $y=f(x)$  с помощью метода наименьших квадратов (МНК) определялись параметры  $H$ ,  $x_0$  и  $\sigma_1, \sigma_2$  (индексы 1 и 2 – соответственно, обозначают левую и правую стороны графика кривой, разделенные ординатой  $H$ ). Однако применение МНК для этой цели может оказаться не всегда удобным. В этой связи предлагается еще один подход к решению задачи с учетом того, что значения  $H$  и  $x_0$ , фактически, известны из графика функции (4), построенного по данным. Кроме того, на основании существующих данных по расположению пика  $H$  можно определить наименование тяжелого металла и диапазон потенциалов его инверсии  $[\varphi_a, \varphi_b]$ , а также, соответственно, найти ординаты  $h_1$  и  $h_2$  смещения левой и правой сторон указанной функции. Таким образом, остаются неизвестными  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Определение их непосредственно из функции (4), если заданы  $y$ ,  $x$  и даже  $t_n$ , – непростая задача, требующая решения логарифмического трансцендентного уравнения. Поэтому, чтобы обойти эту неприятность, представим функцию (4) в виде «гауссовой» кривой

$$y = (H-h) \exp e^{-a^2 c^2}, \quad (5)$$

где  $a^2 = \frac{1}{2\sigma^2}$ ,  $c = (x-x_0)$ ,  $(H-h) = \frac{t_n}{\sigma\sqrt{2\pi}}$ .

После несложных преобразований при условии, что для левой и правой сторон графика кривой заданы точки  $(x_i, y_i)$ ,  $i = \overline{1, n}$ , имеем

$$a_i^2 = \frac{\ln(H-h_{1,2}) - \ln y_i}{c_i^2}. \quad (6)$$

Тогда для левой и правой сторон графика находим

$$\bar{a}_{(1,2)}^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\ln(H - h_{1,2}) - \ln y_i}{c_i^2}, \quad (7)$$

что дает возможность с учетом (5) построить график кривой модели.

Соответственно, находим

$$\bar{\sigma}_{(1,2)} = \frac{1}{\bar{a}_{(1,2)} \sqrt{2}}. \quad (8)$$

Заметим, что значение  $a_{(1,2)}^2$  и следовательно  $\sigma_{(1,2)}$  могут быть найдены и с помощью процедуры МНК. В частности для  $a_{(1,2)}^2$  имеем

$$a_{1,2}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n c_i^2 \ln(H - h_{(1,2)}) - \sum_{i=1}^n c_i^2 \ln y_i}{\sum_{i=1}^n c_i^4}.$$

Поскольку известно, что площадь под графиком функции (5) в полосе  $\varphi_0 \pm 3\sigma$  составляет 99,7% общей площади, определяем пределы интегрирования графика модели  $\varphi_1 = x_1$  и  $\varphi_2 = x_2$

$$\varphi_1 = \varphi_0 - 3\bar{\sigma}_1, \quad \varphi_2 = \varphi_0 + 3\bar{\sigma}_2. \quad (9)$$

Для оценки ошибки моделирования используем соотношение

$$\delta\% = \frac{|s - s_M|}{s} \cdot 100. \quad (10)$$

где  $s, s_M$ , соответственно, площади, найденные под графиком исходной кривой и графиком кривой модели.

Ниже приведен алгоритм построения модели измерения времени инверсии пробы тяжелого металла, если по данным  $(x_i, y_i)$ ,  $i = \overline{1, n}$  известен график кривой интенсивности его инверсии.

**Алгоритм.** Опуская второстепенные детали, укажем наиболее важные этапы его.

**Этап 1.** Определение максимального значения ординаты функции (5)  $H$ .

**Этап 2.** Определение типа тяжелого металла, а также диапазона потенциалов его инверсии в пробе по результатам *Этапа 1* (пиковое значение  $H$  и диапазон потенциалов инверсии  $[\varphi_a, \varphi_b]$  таблично связаны с типом тяжелого металла), а также ординаты смещения левой и правой сторон графика интенсивности инверсии  $h_1$  и  $h_2$ .

**Этап 3.** Определение значения параметра  $\bar{a}_{(1,2)}^2$  для левой и правой сторон модели с помощью (7) и построение ее графика.

**Этап 4.** Определение параметра  $\bar{\sigma}_{(1,2)}$  (8).

**Этап 5.** Определение пределов интегрирования  $[\varphi_1, \varphi_2]$  с помощью (9).

**Этап 6.** Определение площади под графиком функции (4).

**Этап 7.** Определение площади под графиком модели функции (4).

**Этап 8.** Окончательное определение площади графика, соответствующего времени  $t_n$  с учетом (2) и оценки погрешности моделирования (10).

Численный эксперимент показал, что значение  $t_n$ , полученное с помощью предложенного алгоритма построения модели, практически не отличается от значения  $t_n$ , вычисленного по имеющимся данным. В несколько сокращенном виде рассмотренный алгоритм был использован в действующем образце аппаратно-программного комплекса «Анализатор ИХП», созданного для измерения массовой концентрации токсичных элементов [4].

**Заключение.** Рассмотрен самый простой случай измерения концентрации отдельно взятого тяжелого металла с четко выраженными границами существования. При этом моделирование дифференциального графика хронопотенциограммы обычно не требуется, так как искомая площадь под ним, а следовательно, и время инверсии тяжелого металла сравнительно легко находится любыми приближенными методами интегрирования. Однако в реальных условиях при наличии в пробе не одного, а двух, трех и более тяжелых металлов явно выраженных границ между ними может не существовать. Поэтому моделирование дифференциального графика хронопотенциограммы или ее фрагментов приобретает важное значение. Объясняется это тем, что благодаря прогнозирующим свойствам полученной модели можно установить границы инверсии, разделяющие тяжелые металлы, и этим способствовать повышению точности измерения их концентрации в пробе. В статье авторы не касались указанного непростого во-

проса и в этой связи она не претендует даже на подход к решению существующей проблемы. Однако полученные результаты могут рассматриваться, как очередной шаг к дальнейшим исследованиям в этом направлении.

1. *Інверсійно-хронопотенціометричне визначення важких металів в об'єктах навколишнього середовища* / І.В. Суровцев, О.І. Карнаухов, О.М. Полумбрік та ін. // *Наук.-методич. розробка.* – К.: УГУПТ, 1997. – 88 с.
2. *Суровцев І.В., Татарінов А.Э., Галімов С.К.* Моделирование дифференциальной хронопотенциограм-

мы суммой нормальных распределений // *УСиМ.* – 2009. – № 5. – С. 40–45.

3. *Солодовников А.С.* Теория вероятностей. – М.: Просвещение, 1983. – 207 с.
4. *Апаратно-програмний комплекс «Аналізатор ІХП» для вимірювання масової концентрації токсичних елементів* / І.В. Суровцев, О.В. Бабак, О.Е. Татарінов та ін. // *Наука та інновації.* – 2011. – № 3. – С. 45–46.

Поступила 23.06.2012

Тел. для справок: +380 44 526-4187 (Київ)

*E-mail:* [dep175@irtc.org.ua](mailto:dep175@irtc.org.ua)

© А.Э. Татарінов, І.В. Суровцев, О.В. Бабак, 2012

