

А.Э. Татарин, С.К. Галимов, И.В. Суровцев, О.В.Бабак

Оценка качества моделирования скрытого фрагмента дифференциального графика хронопотенциограммы инверсии тяжелых металлов в жидкой пробе полярографа

Рассмотрено моделирование процесса совместного измерения концентрации двух тяжелых металлов методом инверсионной хронопотенциометрии. Предложен алгоритм оценки качества моделирования кривой интенсивности инверсии каждого металла на ее скрытых фрагментах.

Modeling the process of the simulation measuring the concentrations of two heavy metals by inversion chronopotentiometry method is considered. The algorithm for assessing the quality of modeling the intensity inversion curve of each metal on its hidden fragments is proposed.

Розглянуто моделювання процесу спільного вимірювання концентрації двох важких металів методом інверсійної хронопотенціометрії. Запропоновано алгоритм оцінювання якості моделювання кривої інтенсивності інверсії кожного металу на її прихованих фрагментах.

Введение. В данной статье авторы продолжают рассматривать вопросы, связанные с моделированием кривых интенсивности инверсии тяжелых металлов, начало которым положено в [1, 2]. Измерение массовой концентрации тяжелых металлов в воздухе, воде, почве и продуктах питания всегда – одна из важных составляющих комплексного экологического мониторинга объектов окружающей среды. Для этой цели успешно используются полярографические методы, не требующие при определенных условиях высокой квалификации исследователя. При этом решение проблемы оценки качества и, следовательно, точности измерений – актуальная задача. Наиболее перспективным, с учетом технической реализации и получаемой точности измерений есть метод инверсионной хронопотенциометрии (ИХП). Сущность его заключается в измерении времени инверсии (растворения) t того или иного металла в жидкой пробе полярографа. Для осуществления такого измерения исходная функция хронопотенциограммы $\varphi = f(t)$, где φ – потенциал инверсии, преобразуется в обратную функцию $t = f_0(\varphi)$. Затем возможность выражения обратной функции через дифференциалы позволяет построить дифференциальный график хронопотенциограмм $\frac{dt}{d\varphi} = f_u(\varphi)$ или иными словами кривую интенсивности инверсии. Заметим, что при этом время инверсии

можно найти путем приближенного вычисления некоторого определенного интеграла в заданном диапазоне потенциалов инверсии $[\varphi_1, \varphi_2]$

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

В работе [3] показано, что время инверсии будет прямо пропорционально концентрации тяжелого металла в анализируемой пробе. Однако формула (1) с успехом может быть использована только при больших концентрациях (порядка 0,01 мкг/мл). При малых концентрациях (порядка 0,0005 мкг/мл) приходится также находить и учитывать время инверсии фона t_ϕ и пробы с добавкой t_d . Поскольку процедуры нахождения этих величин подобны, останавливаться на них и особенностях определения значения концентрации нет смысла, так как они описаны в [2, 3]. Авторов интересует только время инверсии пробы и, соответственно, моделирование дифференциального графика хронопотенциограммы пробы, хотя моделирование при содержании в пробе только одного тяжелого металла часто не имеет смысла, поскольку время инверсии его сравнительно легко находится любыми приближенными методами интегрирования. Положение существенно меняется, если в пробе, например, содержится уже два тяжелых металла, причем существует скрытая область инверсии каждого из них [2]. В этом случае без моделирования не обойтись, так как неизбежно приходится решать задачу экстраполяции точек скрытых

фрагментов кривых интенсивности инверсии металлов. При этом естественно возникает задача оценки качества моделирования и значения составляющей времени инверсии металла на скрытом фрагменте. Решение ее позволит оценить и точность измерения массовой концентрации металлов в пробе. Рассмотрим вариант наличия в пробе *только двух металлов*, поскольку подход к решению задачи оценки качества моделирования не изменится при любом количестве металлов.

Постановка задачи

Известна хронопотенциограмма интенсивности инверсии двух тяжелых металлов, содержащихся в пробе, диапазоны потенциалов инверсии которых перекрываются (рис. 1). φ_n – начальное значение потенциала инверсии; $[\varphi_{a1}, \varphi_{b1}]$ и $[\varphi_{a2}, \varphi_{b2}]$ – соответственно, диапазон потенциалов инверсии тяжелых металлов 1 и 2. Необходимо разработать алгоритм оценки качества моделирования хронопотенциограммы интенсивности инверсии каждого металла на ее скрытых фрагментах.

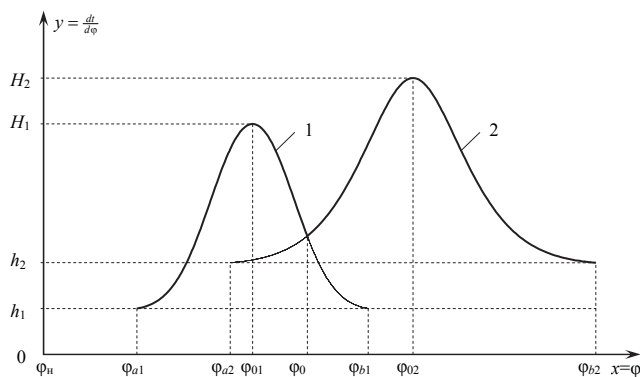


Рис. 1. Зависимости $\frac{dt}{d\varphi} = f_i(\varphi)$ (кривые 1 и 2, соответственно, кривые интенсивности инверсии тяжелых металлов 1 и 2 в пробе).

Решение задачи

Алгоритм решения задачи моделирования кривых интенсивности инверсии каждого из двух металлов приведен в [2]. В результате индуктивного подхода показано, что наиболее удобной при моделировании *колоколообразных* функций кривых интенсивности инверсии есть функция *гауссовой* кривой

$$y = Y \exp(-a^2 x^2),$$

где Y – максимальное (пиковое) значение функции; a – некоторый параметр.

На Рис. 1 схематически представлена сплошной линией хронопотенциограмма интенсивности инверсии двух тяжелых металлов 1 и 2, диапазоны инверсии которых перекрываются. В [3] показано, что при определенном допущении продолжением кривых интенсивности инверсии каждого металла (сплошные линии) будут подобные кривые интенсивности инверсии обозначенные пунктирными линиями. При этом пиковые значения кривых интенсивности инверсии этих металлов будут соответственно H_1 и H_2 , а смещение кривых относительно оси ординат, соответственно h_1 и h_2 . Учитывая дальнейшую общность рассуждений, в последующем изложении индексы при них 1 и 2 опускаются. Отметим, что левая и правая стороны кривых интенсивности инверсии каждого металла несимметричны относительно координат φ_{01} и φ_{02} .

В общем виде подход к решению поставленной задачи заключается в следующем.

Предположим, что оценка качества моделирования на скрытом фрагменте кривой интенсивности будет совпадать с оценкой качества ее на открытом участке. Поэтому сначала решаем задачу аппроксимации открытого участка дифференциального графика хронопотенциограммы смежного со скрытым фрагментом ее с помощью функции *гауссовой* кривой, которую представим в следующей форме

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

где $c = (x - x_{01})$ или $c = (x - x_{02})$.

При логарифмировании (2) имеем соотношение

$$\ln y = \ln(H - h) - a^2 c^2,$$

на основании которого запишем функционал

$$M_a(x_i, y_i) = \left\| \left(\ln(H - h) - a^2 c^2 - \ln y_i \right) \right\|^2, \quad i = \overline{1, n},$$

где n – число точек аппроксимации.

Из условия минимума его $\frac{dM_a}{da} = 0$, находим

$$a^2 = \frac{\sum_{i=1}^n c_i^2 (\ln(H-h)) - \sum_{i=1}^n c_i^2 \ln y_i}{\sum_{i=1}^n c_i^4}, \quad i = \overline{1, n}. \quad (3)$$

Полученное значение параметра a^2 , определяющего функцию (2), наилучшее и, следовательно, задача аппроксимации $\hat{y}_a \in [\hat{y}_i]$, $i = \overline{1, n}$ решена.

Для решения задачи экстраполяции $\hat{y}_a \in [\hat{y}_i]$, $i = \overline{(n+1), m}$, где m – число новых точек экстраполяции, следующих за числом точек n , используем соотношение (2) при подстановке в него найденного параметра (3).

Для того чтобы оценить качество решения используем процедуру получения оценки *скользящий контроль* [4]. Полагаем, что оценка качества восстановления зависимости (2) на скрытом фрагменте дифференциального графика хронопотенциограммы будет незначительно отличаться от оценки качества восстановления ее на любом открытом участке (например, левая сторона кривой интенсивности инверсии металла 1 на рис. 1). В этой связи из n числа точек отбираем последовательно неповторяющееся $(n-1)$ число точек в качестве обучающей выборки и оставшуюся одну точку для оценки качества обучения. Применяя соотношение (3), находим a_i^2 , $i = \overline{1, n}$. Подставляя найденное в каждом случае значение a_i^2 в выражение (2), для соответствующей контрольной точки $(c_i, y_i^{(1)})$ устанавливаем предсказываемое значение $\hat{y}_i^{(1)}$, $i = \overline{1, n}$ (индекс (1) указывает, что для контроля используется только одна точка). После чего находим оценку *скользящий контроль*

$$\bar{\delta}_{ck} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i^{(1)} - \hat{y}_i^{(1)})^2. \quad (4)$$

Как показано в [4], полученная оценка (4) является несмещенной.

Вместе с оценкой качества целесообразно также установить и доверительный интервал

возможных значений функционала среднего риска I_c [4]

$$I_3 - \chi \leq I_c \leq I_3 + \chi, \quad (5)$$

где I_3 – функционал эмпирического риска равен

$$I_3 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - F(x_i, a))^2. \quad (6)$$

Точка минимума $F(x_i, a)$ принимается за точку минимума функционала среднего риска.

При этом величина χ находится из соотношения

$$\chi = \tau_a \sqrt{\frac{\ln N - \ln \frac{\eta}{2}}{2\ell}}, \quad (7)$$

где N – функция роста класса решающих функций (в рассматриваемом случае $N=1$); $\tau_a \geq \sup_a (y_i - F(x_i, a))^2$ – оценка величины возможных потерь (выбросов).

Итак, алгоритм решения задачи оценки качества моделирования дифференциального графика хронопотенциограммы, содержащей скрытые области инверсии, включает в себя следующие этапы.

Этап 1. Учитывая соотношения (2) и (3) решаем задачу аппроксимации для некоторого n – числа точек открытого участка дифференциального графика хронопотенциограммы.

Этап 2. Находим оценку *скользящий контроль* (4) решения задачи аппроксимации (этап 1).

Этап 3. Установим доверительный интервал возможных значений функционала среднего риска, учитывая соотношения (6) и (7).

Пример. На рис. 2 представлена левая сторона открытого фрагмента графика реальной кривой интенсивности инверсии свинца. Для моделирования используем данные выборки $\{x_i, y_i\}$, $i = \overline{1, n}$, представленные в таблице, где число точек $n = 19$.

В соответствии с рис. 2

$$H = 17,31351 \text{ (мс/мВ)},$$

$$x_0 = \varphi_0 = -458 \text{ (мВ)}, \quad c_0 = 0 \text{ (мВ)},$$

$$h = 0,35360 \text{ (мс/мВ)}, \quad x_1 = \varphi_1 = -543 \text{ (мВ)},$$

$$(H - h_1) = 16,95991(\text{мс/мВ}), \ln(H - h_1) = 2,83085.$$

Фрагмент выборки данных для моделирования кривой интенсивности инверсии свинца

i	$\phi, \text{ мВ}$	$y, \text{ мс/мВ}$	c	$(y - h_1)$	$z = \ln(y - h_1)$
1	-542	0,35726	-84	0,00366	-5,610292
2	-541	0,36125	-83	0,00765	-4,873050
3	-540	0,36560	-82	0,01200	-4,422849
4	-535	0,39465	-77	0,04105	-3,192964
5	-530	0,44250	-72	0,08890	-2,420243
6	-525	0,52437	-67	0,17077	-1,767438
7	-520	0,66698	-62	0,31338	-1,160339
8	-515	0,91338	-57	0,55978	-0,580211
9	-510	1,32589	-52	0,97229	-0,028101
10	-505	1,98366	-47	1,63006	0,488617
11	-500	2,97112	-42	2,61752	0,962227
12	-495	4,35527	-37	4,00167	1,386712
13	-490	6,15484	-32	5,80124	1,758072
14	-485	8,31009	-27	7,95649	2,073988
15	-480	10,66754	-22	10,31394	2,333496
16	-474	13,42917	-16	13,07557	2,570746
17	-468	15,67521	-10	15,32161	2,729264
18	-463	16,86766	-5	16,51406	2,804212
19	-458	17,31351	0	16,95991	2,830852

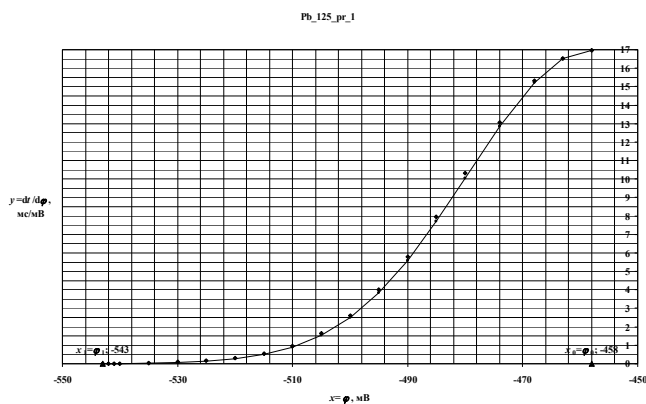


Рис. 2. Кривая интенсивности инверсии $y = f_u(x)$.

• Восстанавливаем с помощью метода наименьших квадратов (МНК) величину a^2 (3):

$$a_1^2 = 0,001084; \quad a_1 = 0,032920 \text{ и затем}$$

$$\hat{y}_i = (H - h_1) \exp\left(- (ac_i)^2\right) \text{ в точках } c_i, \quad i = \overline{1, n}.$$

• Находим несмещенную оценку *скользящий контроль* (4) $\bar{\delta}_{\text{СК}} = 0,016202$.

• Находим доверительный интервал оценки I_c : (5), (6) и (7).

Для этого устанавливаем оценку функционала эмпирического риска (6) $I_s = 0,016053$.

При этом имеем:

$$\tau_0 = 0,076501; \quad N = 1; \quad \eta = 0,5; \quad \ell = n = 19;$$

$$\chi = 0,014612; \quad 0,001441 \leq I_c \leq 0,030665.$$

Заключение. В статье показано, что качество моделирования скрытого участка дифференциального графика хронопотенциограммы целесообразно оценивать, принимая во внимание оценку качества моделирования ее открытого участка. Неизбежность такой «идеализации» вызвана вполне объективными причинами, связанными с неясностью характера протекания физико-химического процесса в указанной области. Соответственно, это касается и оценивания в ней составляющей времени инверсии. Поскольку предложенная рабочая гипотеза все же позволяет уточнить модель виртуальной обработки сложного электрохимического сигнала инверсии тяжелого металла в пробе, повысится и точность измерения его массовой концентрации. Количественная оценка повышения ее связана с обработкой экспериментального материала. Это – предмет дальнейших исследований.

1. Суровцев И.В., Татаринев А.Э., Галимов С.К. Моделирование дифференциальных хронопотенциограмм суммой нормальных распределений // УСиМ. – 2000. – № 5. – С. 40–45.
2. Татаринев А.Э., Суровцев И.В., Бабак О.В. Моделирование инверсионно-хронопотенциометрического процесса совместного измерения концентрации двух тяжелых металлов // Там же. – 2013. – № 5. – С. 84–87.
3. *Інверсійно-хронопотенціометричне* визначення важких металів в об'єктах навколишнього середовища / О.І. Карнаухов, О.М. Полумбрик, А.Т. Безніс та ін. // Наук.-методич. розробка. – К.: УГУПТ, 1997. – 88 с.
4. Вапник В.Н. Восстановление зависимостей по эмпирическим данным. – М.: Наука. – 1979. – 447 с.

Поступила 9.10.2013

Тел. для справок: +38 044 526-4187 (Киев)

E-mail: dep175@irtc.org.ua

© А.Э. Татаринев, С.К. Галимов, И.В. Суровцев, О.В. Бабак, 2014