

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СКРЫТЫХ ФРАГМЕНТОВ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ ХРОНОПОТЕНЦИОГРАММЫ ИНВЕРСИИ ДВУХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

**А.Э. Татаринов**

*Международный научно-учебный центр информационных технологий  
и систем НАН Украины и МОН Украины*

Рассматриваются вопросы, связанные с моделированием скрытых фрагментов кривых интенсивности инверсии тяжелых металлов. Разработан алгоритм приближенного моделирования скрытых фрагментов инверсионно-хронопотенциометрического процесса совместного измерения массовой концентрации двух тяжелых металлов, который позволяет осуществить приближенное разделение их массовой концентрации.

**Ключевые слова:** полярография, полярографическая хронопотенциограмма, моделирование, скрытый фрагмент, тяжелый металл.

Розглянуто питання, пов'язані з моделюванням прихованих фрагментів кривих інтенсивності інверсії важких металів. Розроблено алгоритм наближеного моделювання прихованих фрагментів інверсійно-хронопотенціометричного процесу спільного вимірювання масової концентрації двох важких металів, який дозволяє здійснити наближене розділення їхньої масової концентрації.

**Ключові слова:** полярографія, полярографічна хронопотенціограма, моделювання, прихований фрагмент, важкий метал.

### ВВЕДЕНИЕ

Прогрессирующий процесс загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами пагубно влияет на состояние воды, почвы, воздуха, и, следовательно, на здоровье людей, способствуя демографическому дефициту. Поэтому измерение массовой концентрации тяжелых металлов в объектах окружающей среды представляет собой актуальную задачу. В настоящее время широкое распространение получили полярографические методы инверсионной вольтамперометрии и инверсионной хронопотенциометрии. В их основе лежит электрохимическое накопление ионов тяжелых металлов на измерительном электроде при исследовании жидкой пробы вещества, а затем фиксация значений тока (вольтамперометрия) или значений времени (хронопотенциометрия) при изменении потенциала инверсии (растворения). Вольтамперометрия и хронопотенциометрия позволяют определять минимальную концентрацию элемента в жидком растворе на уровне  $10^{-9}$ – $10^{-11}$  мг/кг, что вполне достаточно для оценки качества воды ниже уровня предельно допустимых концентраций (ПДК) тяжелых металлов. Применяемые методы инверсионной хронопотенциометрии за счет больших значений сопротивления в окислительной цепи имеют более высокую защищенность от помех, практически не чувствительны к емкостным токам, что позволяет значительно упростить конструкцию прибора и использовать различные по материалам измерительные электроды. Для концентрации

тяжелых металлов в анализируемой пробе не ниже  $0,001 \text{ мг/дм}^3$  и ПДК которых не ниже  $0,001 \text{ мг/дм}^3$  погрешность ее определения, связанную с перекрытием скрытых фрагментов кривых интенсивности инверсии двух тяжелых металлов, можно не учитывать. Однако в том случае, когда их концентрации в анализируемой пробе ниже  $0,001 \text{ мг/дм}^3$  или ПДК которых ниже  $0,001 \text{ мг/дм}^3$  (например, ртуть), недопустимо вышеуказанную погрешность вносить в метод определения концентрации. Поэтому необходимо удалить или на порядок уменьшить такую погрешность. Это можно сделать путем моделирования скрытых фрагментов кривых интенсивности инверсии тяжелых металлов. В данной статье автор продолжает рассматривать задачу, связанную с моделированием кривых интенсивности инверсии тяжелых металлов в электрохимической ячейке, теоретическое решение которой приведено в [1, 2]. Для этой цели использовался метод, связанный с анализом графиков дифференциальных хронопотенциограмм [1, 3], площадь под которыми прямо пропорциональна концентрации того или иного тяжелого металла.

В [2] рассматривалось теоретическое обоснование наиболее простого способа моделирования инверсионно-хронопотенциометрического процесса измерения массовой концентрации двух тяжелых металлов. При этом сумма площадей, вычисляемая путем приближенного интегрирования под получаемыми модельными кривыми, соответствующими участку совместной инверсии двух металлов, не всегда даже приближенно равна площади под кривой их интенсивности инверсии, которая была вычислена тем же путем по исходным данным для того же участка. Для получения практически значимых результатов требуется разработать алгоритм моделирования, который будет обеспечивать равенство площади под исходной кривой интенсивности инверсии сумме площадей под модельными кривыми для участка совместной инверсии двух металлов. Именно такой случай моделирования процесса совместного измерения массовой концентрации двух тяжелых металлов рассмотрен в настоящей работе.

Изменение интенсивности инверсии двух тяжелых металлов: ртути и мышьяка, диапазоны потенциалов инверсии которых перекрываются, определено по формуле:

$$\frac{dt}{d\varphi} = f_u(\varphi),$$

где  $t$  — время инверсии,  $\varphi$  — потенциал инверсии.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Известна кривая интенсивности инверсии двух тяжелых металлов, содержащихся в пробе, диапазоны потенциалов инверсии которых перекрываются. Требуется разработать алгоритм моделирования скрытых фрагментов кривой интенсивности инверсии. На рис. 1 условно представлена сплошной линией характерная кривая интенсивности инверсии двух тяжелых металлов: ртути и мышьяка.

**Целью исследования** является разработка модели, которая позволяет более точно определить концентрацию каждого тяжелого металла в пробе.

## РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Определение концентрации тяжелых металлов, присутствующих в пробе, диапазоны потенциалов инверсии которых перекрываются, становится возможным с помощью модельных кривых интенсивности инверсии для каждого тяжелого металла. Такие модельные кривые могут быть получены на основе следующих допущений и предположений (рис. 1).

*Допущение 1.* Перекрывание диапазонов потенциалов инверсии двух тяжелых металлов не изменяет характер процессов инверсии каждого из них, несмотря на то что эти процессы накладываются друг на друга.

*Допущение 2.* Смещение двух концов каждой кривой относительно оси ординат полагается одинаковым.

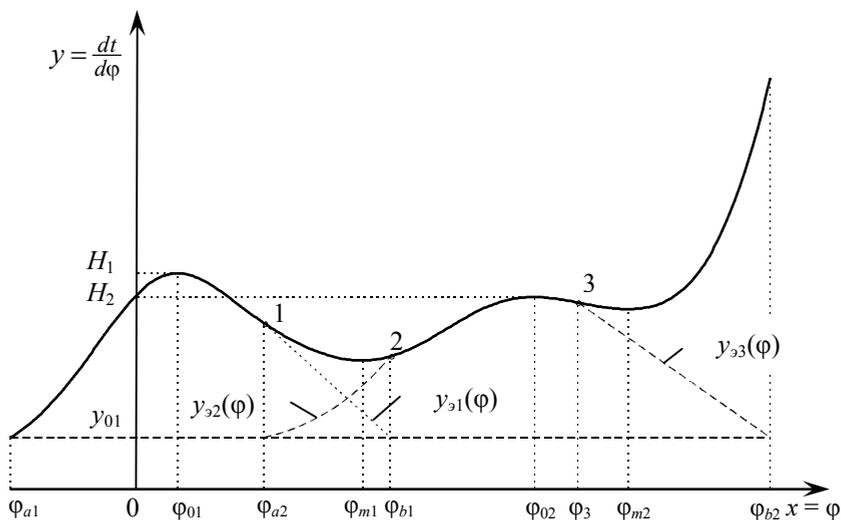


Рис. 1. Кривая интенсивности совместной инверсии двух тяжелых металлов: ртути и мышьяка

Кривая интенсивности совместной инверсии двух тяжелых металлов: ртути и мышьяка (рис. 1) — изображена с пределами инверсии  $[\varphi_{a1}, \varphi_{b1}]$  и  $[\varphi_{a2}, \varphi_{b2}]$  для первого и второго металлов соответственно. Потенциалы  $\varphi_{a1}$  и  $\varphi_{b1}$  соответствуют потенциалам начала и окончания процесса инверсии первого металла, а потенциалы  $\varphi_{a2}$  и  $\varphi_{b2}$  потенциалам начала и окончания процесса инверсии второго металла. На рис. 1 по осям абсцисс показаны значения потенциала инверсии  $\varphi$ , а по осям ординат — значения интенсивности инверсии  $y = \frac{dt}{d\varphi}$ . На кривой интенсивности есть два

максимума. При потенциале инверсии  $\varphi_{01}$  достигается значение первого

максимума кривой интенсивности инверсии  $H_1$ , что соответствует максимальной инверсии первого металла в пробу. Аналогично для второго металла максимум значения кривой интенсивности инверсии  $H_2$  достигается при потенциале инверсии  $\varphi_{02}$ . Согласно рис. 1 диапазоны потенциалов инверсии металлов перекрываются на участке их совместной инверсии  $[\varphi_{a2}, \varphi_{b1}]$ , что соответствует точкам 1 и 2 на графике кривой интенсивности инверсии.

Полагаем, что продолжением кривой интенсивности инверсии первого металла (сплошная линия до точки 1) будет экстраполирующая прямая, обозначенная пунктирной линией  $y_{\varphi 1}(\varphi)$ . Полагаем также, что продолжением кривой интенсивности инверсии второго металла (пунктирная линия до точки 2) будет экстраполирующая исходную кривую кривая, обозначенная пунктирной линией  $y_{\varphi 2}(\varphi)$ . При этом продолжением кривой интенсивности инверсии второго металла (пунктирная линия от точки 3) будет экстраполирующая кривую прямая, обозначенная пунктирной линией  $y_{\varphi 3}(\varphi)$ . Заметим, что в пробе присутствует и третий металл (его кривая интенсивности инверсии располагается за точкой 3), диапазон потенциалов инверсии которого неясен.

Таким образом, для видимых и невидимых концов экстраполяционных прямых и кривых  $y_{\varphi 1}(\varphi)$ ,  $y_{\varphi 2}(\varphi)$  и  $y_{\varphi 3}(\varphi)$  соответственно значения смещения в точке окончания инверсии первого металла, в точках начала и окончания инверсии второго металла равны  $h_{b1} = h_{a2} = h_{b2} = y_{01}$ , где  $y_{01} = y_{a1}$ , так как  $y_{a1}$  — значение кривой интенсивности инверсии, соответствующее потенциалу начала процесса инверсии  $\varphi_{a1}$  первого тяжелого металла.

Учитывая приведенные допущения, решение задачи состоит в следующем.

Напомним, что анализ хронопотенциограммы заключается в определении площади под графиком кривых интенсивности инверсии [2], поскольку последняя, соответствующая времени инверсии  $t$ , прямо пропорциональна массовой концентрации соответствующего тяжелого металла.

Поскольку кривые интенсивности инверсии вместе с их скрытыми продолжениями могут быть представлены в табличном виде, площади под ними следует искать, используя приближенные методы интегрирования (например, с помощью формулы трапеций).

В формализованном виде решение задачи поэтапно заключается в следующем.

В дальнейшем изложении вместо обозначения «первый (второй) тяжелый металл» будем пользоваться обозначением «первый (второй) элемент». При этом под выражениями  $f_{u1}(\varphi)$  и  $f_{u2}(\varphi)$  будем подразумевать задание функции кривой интенсивности инверсии первого (второго) элемента в табличном виде.

Для обнаружения присутствия первого и второго элементов в анализируемой пробе находим все минимумы и максимумы кривой

интенсивности инверсии двух тяжелых металлов в пробе (представленной в табличном виде) в пределах  $[\varphi_H, \varphi_K]$ , где  $\varphi_H$  и  $\varphi_K$  — потенциалы начала и окончания процесса измерения.

Точки минимумов:

$(\varphi_H, y_H)$  — потенциал начала процесса измерения и начальное значение кривой интенсивности инверсии соответственно;

$(\varphi_{m1}, y_{m1})$  — потенциал первого минимума и значение первого минимума кривой интенсивности инверсии соответственно;

$(\varphi_{m2}, y_{m2})$  — потенциал второго минимума и значение второго минимума кривой интенсивности инверсии соответственно.

Точки максимумов:

$(\varphi_{01}, H_1)$  — потенциал первого максимума и значение первого максимума кривой интенсивности инверсии соответственно;

$(\varphi_{02}, H_2)$  — потенциал второго максимума и значение второго максимума кривой интенсивности инверсии соответственно;

$(\varphi_K, y_K)$  — потенциал окончания процесса измерения и конечное значение интенсивности инверсии соответственно.

Затем для найденного потенциала пика интенсивности инверсии первого элемента  $\varphi_{01}$  устанавливаем тип элемента и диапазон потенциалов его инверсии  $[\varphi_{a1}, \varphi_{b1}]$ . Аналогично для найденного потенциала пика интенсивности инверсии второго элемента  $\varphi_{02}$  устанавливаем тип элемента и диапазон потенциалов его инверсии  $[\varphi_{a2}, \varphi_{b2}]$ . По полученным результатам находим пределы  $[\varphi_{a2}, \varphi_{b1}]$  перекрытия потенциалов первого и второго элементов.

В соответствии с рис. 1 определяем величину  $y_{01} = h_{a1} = y(\varphi_{a1})$  по установленному ранее значению потенциала начала инверсии первого элемента  $\varphi_{a1}$ .

Для определения времени инверсии, соответствующего левой стороне графика кривой интенсивности инверсии первого элемента  $t'_{1}$ , используем соотношение

$$t'_{1} = \int_{\varphi_{a1}}^{\varphi_{a2}} f_{a1}(\varphi) d\varphi.$$

Для того чтобы получить прогнозируемые табличные данные скрытой части правой стороны указанного графика в диапазоне потенциалов  $[\varphi_{a2}, \varphi_{b1}]$ , будем искать скрытую часть правой стороны указанного графика в виде экстраполяционной прямой

$$y_{\varphi 1}(\varphi) = a'_{\varphi 1} \cdot \varphi + b_{\varphi 1}, \quad (1)$$

где коэффициенты  $a'_{\varphi 1}$  и  $b_{\varphi 1}$  определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} a'_{\varphi 1} &= \frac{y_{a2} - y_{01}}{\varphi_{a2} - \varphi_{b1}} = \frac{y'_{a2}}{\varphi_{a2} - \varphi_{b1}}, \\ b_{\varphi 1} &= -\frac{y'_{a2} \cdot \varphi_{b1}}{\varphi_{a2} - \varphi_{b1}} + y_{01}. \end{aligned} \quad (2)$$

Далее недостающие прогнозируемые табличные данные скрытой части правой стороны указанного графика в диапазоне потенциалов  $[\varphi_{a2}, \varphi_{b1}]$  получаются с помощью выражения (1) с использованием выражения (2).

Для определения времени инверсии, соответствующего правой стороне графика кривой интенсивности инверсии первого элемента  $t''_1$ , используем соотношение

$$t''_1 = \int_{\varphi_{a2}}^{\varphi_{b1}} y_{\varphi 1}(\varphi) d\varphi.$$

В результате полное время инверсии первого элемента равно

$$t_1 = t'_1 + t''_1.$$

Для определения прогнозируемых табличных данных скрытой части левой стороны графика кривой интенсивности инверсии второго элемента  $t'_2$  с помощью выражения (1) находим значения  $y_{\varphi 2}(\varphi)$  из выражения

$$y_{\varphi 2}(\varphi) = y(\varphi) - y_{\varphi 1}(\varphi) \quad (3)$$

в пределах  $[\varphi_{a2}, \varphi_{b1}]$  для второго элемента. Здесь  $y(\varphi)$  — исходные табличные данные левой стороны графика кривой интенсивности инверсии второго элемента в диапазоне потенциалов  $[\varphi_{a2}, \varphi_{b1}]$ .

После получения недостающих прогнозируемых табличных данных находим время инверсии соответствующее левой стороне указанного графика

$$t'_2 = \int_{\varphi_{a2}}^{\varphi_{b1}} y_{\varphi 2}(\varphi) d\varphi.$$

Для нахождения полного времени инверсии второго элемента требуется найти на кривой интенсивности инверсии второго элемента после максимума точку 3, которая соответствует моменту времени перехода инверсии второго элемента на скрытый участок. Для этого, используя ранее найденные точки максимума  $(\varphi_{02}, H_2)$  и минимума  $(\varphi_{m2}, y_{m2})$  правого участка инверсии второго элемента, находим уравнение секущей между этими точками

$$y_c(\varphi) = a_c \cdot \varphi + b_c, \quad (4)$$

где коэффициенты  $a_c$  и  $b_c$  определяются следующим образом:

$$a_c = \frac{H_2 - y_{m2}}{\varphi_{03} - \varphi_{m2}}, \quad (5)$$

$$b_c = y_{m3} - a_c \cdot \varphi_{m2}.$$

Далее из решения уравнения

$$y(\varphi) - y_c(\varphi) = 0 \quad (6)$$

для диапазона потенциалов  $[\varphi_{02}, \varphi_{m2}]$  находятся координаты  $(\varphi_3, y_3)$  точки 3. Здесь  $y(\varphi)$  — исходные табличные данные правой стороны графика кривой интенсивности инверсии второго элемента в диапазоне потенциалов  $[\varphi_{02}, \varphi_{m2}]$ .

Для определения времени инверсии соответствующего правой стороне данного графика от точки 2 до точки 3 используем соотношение

$$t_2'' = \int_{\varphi_{b1}}^{\varphi_3} f_{u2}(\varphi) d\varphi.$$

Для того чтобы получить прогнозируемые табличные данные скрытой части правой стороны графика кривой интенсивности инверсии второго элемента в диапазоне потенциалов  $[\varphi_3, \varphi_{b2}]$ , будем искать скрытую часть правой стороны указанного графика в виде экстраполяционной прямой

$$y_{33}(\varphi) = a'_{33} \cdot \varphi + b_{33}, \quad (7)$$

где коэффициенты  $a'_{33}$  и  $b_{33}$  определяются следующим образом:

$$a'_{33} = \frac{y_{a3} - y_{01}}{\varphi_{a3} - \varphi_{b2}} = \frac{y'_{a3}}{\varphi_{a3} - \varphi_{b2}}, \quad (8)$$

$$b_{33} = -\frac{y'_{a3} \cdot \varphi_{b1}}{\varphi_{a3} - \varphi_{b2}} + y_{01}.$$

Далее недостающие прогнозируемые табличные данные скрытой части правой стороны указанного графика в диапазоне потенциалов  $[\varphi_3, \varphi_{b2}]$  вычисляем с помощью выражения (7) с использованием выражения (8).

Для определения времени инверсии, соответствующего правой стороне графика кривой интенсивности инверсии второго элемента  $t_2'''$ , используем соотношение

$$t_2''' = \int_{\varphi_3}^{\varphi_{b2}} y_{33}(\varphi) d\varphi.$$

Тогда полное время инверсии второго элемента равно

$$t_2 = t_2' + t_2'' + t_2'''.$$

Выше приведенное решение целесообразно обобщить в виде следующего алгоритма построения модели.

**Алгоритм.** Укажем наиболее важные этапы разработанного алгоритма, опуская второстепенные детали.

Этап 1. Находим все минимумы и максимумы кривой интенсивности инверсии тяжелых металлов 1 и 2 в пробе в пределах  $[\varphi_H, \varphi_K]$ , а именно: точки минимумов  $(\varphi_H, \gamma_H)$ ,  $(\varphi_{m1}, \gamma_{m1})$ ,  $(\varphi_{m2}, \gamma_{m2})$  и максимумов  $(\varphi_{01}, H_1)$ ,  $(\varphi_{02}, H_2)$ ,  $(\varphi_K, \gamma_K)$ .

Этап 2. Для найденного потенциала пика интенсивности инверсии первого элемента  $\varphi_{01}$  устанавливаем тип элемента и диапазон потенциалов его инверсии  $[\varphi_{a1}, \varphi_{b1}]$ .

Этап 3. Для найденного потенциала пика интенсивности инверсии второго элемента  $\varphi_{02}$  устанавливаем тип элемента и диапазон потенциалов его инверсии  $[\varphi_{a2}, \varphi_{b2}]$ .

Этап 4. Находим пределы перекрытия потенциалов элементов 1 и 2 —  $[\varphi_{a2}, \varphi_{b1}]$ .

Этап 5. Определяем величину  $y_{01} = h_{a1} = y(\varphi_{a1})$ .

Этап 6. Устанавливаем время  $t'_1$  путем приближенного интегрирования по данным фрагмента кривой интенсивности инверсии первого элемента в пределах  $[\varphi_{a1}, \varphi_{a2}]$ .

Этап 7. Находим коэффициенты  $a'_{\gamma 1}$ ,  $b_{\gamma 1}$  по формулам (1), (2) экстраполирующей прямой  $y_{\gamma 1}(\varphi)$  в пределах  $[\varphi_{a2}, \varphi_{b1}]$ .

Этап 8. Устанавливаем время  $t''_1$  путем приближенного интегрирования значений экстраполирующей прямой  $y_{\gamma 1}(\varphi)$  в пределах  $[\varphi_{a2}, \varphi_{b1}]$ .

Этап 9. Определяем полное время инверсии первого элемента

$$t_1 = t'_1 + t''_1.$$

Этап 10. Находим значения  $y_{\gamma 2}(\varphi)$  по формуле  $y_{\gamma 2}(\varphi) = y(\varphi) - y_{\gamma 1}(\varphi)$  (3) в пределах  $[\varphi_{a2}, \varphi_{b1}]$  для второго элемента.

Этап 11. Устанавливаем время  $t'_2$  путем приближенного интегрирования значений  $y_{\gamma 2}(\varphi)$  в пределах  $[\varphi_{a2}, \varphi_{b1}]$ .

Этап 12. Находим коэффициенты  $a_c$ ,  $b_c$  по формулам (4), (5) секущей  $y_c(\varphi)$  в пределах  $[\varphi_{02}, \varphi_{m2}]$  и точку пересечения  $(\varphi_3, \gamma_3)$  кривой интенсивности инверсии с секущей по формуле (6).

Этап 13. Определяем коэффициенты  $a_{\gamma 3}$ ,  $b_{\gamma 3}$  по формулам (7), (8) экстраполирующей прямой  $y_{\gamma 3}(\varphi)$  в пределах  $[\varphi_3, \varphi_{b2}]$ .

Этап 14. Устанавливаем время  $t''_2$  путем приближенного интегрирования по данным фрагмента кривой интенсивности инверсии второго элемента в пределах  $[\varphi_{b1}, \varphi_3]$ .

Этап 15. Определяем время  $t_2'''$  путем приближенного интегрирования значений экстраполирующей прямой  $y_{33}(\varphi)$  в пределах  $[\varphi_3, \varphi_{b2}]$ .

Этап 16. Находим полное время инверсии второго элемента

$$t_2 = t_2' + t_2'' + t_2'''.$$

Результатом выполненного исследования является разработанный приближенный алгоритм моделирования скрытых фрагментов инверсионно-хронопотенциометрического процесса совместного измерения массовой концентрации двух тяжелых металлов.

## Выводы

Задача построения алгоритма измерения концентрации каждого из двух тяжелых металлов, диапазоны инверсии которых перекрываются, может быть решена только при перечисленных ниже двух допущениях, а именно: характер протекания процессов инверсии каждого тяжелого металла остается неизменным; смещение концов каждой кривой интенсивности инверсии относительно оси ординат одинаково. Это позволяет обеспечить приближенное равенство между площадью под исходной кривой интенсивности инверсии и суммой площадей под модельными кривыми для участка совместной инверсии двух металлов.

Предлагаемый подход к построению алгоритма позволяет практически осуществить приближенное разделение массовой концентрации двух тяжелых металлов на участке их совместной инверсии и оценить количественное значение каждого металла как на участке их совместной инверсии, так и в пробе в целом.

Разработанный алгоритм позволяет оценить доли концентрации на скрытых участках кривой инверсии каждого из двух тяжелых металлов, что способствует повышению точности измерения концентрации каждого.

1. Моделирование инверсионно-хронопотенциометрического процесса измерения массовой концентрации отдельно взятого тяжелого металла / А.Э. Татаринov, И.В. Суровцев, О.В. Бабак // УСиМ. — 2012. — № 5. — С. 88–92.
2. Моделирование инверсионно-хронопотенциометрического процесса совместного измерения массовой концентрации двух тяжелых металлов / А.Э. Татаринov, И.В. Суровцев, О.В. Бабак // УСиМ. — 2013. — № 5. — С. 84–87.
3. Інверсійно-хронопотенціометричне визначення важких металів в об'єктах навколишнього середовища: Наук.-методич. розробка. / О.І. Карнаухов [та ін.] // — К. : УГУПТ, 1997. — 88 с.

Получено 17.02.2014