

Кузнецов Виталий Владимирович

**ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС АВТОМАТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ  
СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБЪЕКТАХ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ  
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

Специальность 05.11.13 — Приборы и методы контроля природной среды,  
веществ, материалов и изделий

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск – 2014

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: Романенко Сергей Владимирович,  
доктор химических наук

Официальные оппоненты: Светлаков Анатолий Антонович, доктор технических наук, профессор кафедры электронных средств автоматизации и управления ФГБОУ ВПО «Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники» (г. Томск)

Ефимов Валерий Григорьевич, кандидат технических наук, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай» (г. Бийск)

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (г. Томск)

Защита диссертации состоится 23 декабря 2014 г. в 17 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.09 при ФГАОУ ВО «Национальном исследовательском Томском политехническом университете» по адресу: г. Томск, ул. Савиных, д. 7, ауд. 215 (актовый зал).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/916/worklist>.

Автореферат разослан «29» октября 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д 212.269.09, к.т.н.

Е.А. Васендина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Развитие вычислительной техники и электроники дало большой толчок к созданию автоматизированных комплексов контроля содержания загрязняющих веществ в объектах окружающей среды. Современные электронные датчики способны регистрировать аналитический сигнал с высоким разрешением, скоростью и малым уровнем помех, а программное обеспечение быстро выполнять сложные вычислительные операции над ним. Это существенно упрощает и ускоряет анализ сигнала, увеличивает точность его измерения, позволяет учесть влияние на него экспериментальных параметров.

Таким образом, новые методы обработки аналитической информации востребованы со стороны организаций, производящих аналитические приборы. Особенно это касается вольтамперометрических (ВА) анализаторов, которые в силу своей низкой стоимости и высокой точности измерений, нашли широкое применение в области контроля содержания ионов тяжёлых металлов в объектах окружающей среды.

Современные ВА анализаторы, благодаря тесному взаимодействию высокоточной электроники и программного обеспечения позволяют автоматизировать многие рутинные операции: подготовка электродов, предварительные стадии анализа, регистрации сигнала и т.д. Интерпретация же аналитического сигнала в вольтамперометрии проходит с участием оператора и требует от него высокой квалификации. Поэтому, основной задачей развития ВА комплексов, является автоматизация интерпретации аналитического отклика с целью исключения участия оператора. Под интерпретацией отклика, подразумевается выделение из него полезного сигнала, и количественная оценка его параметров для дальнейшего расчёта количественного содержания анализируемых веществ в растворе.

В инверсионной вольтамперометрии (ИВ), как правило, полезный сигнал имеет форму пика, наложенного на фоновую линию остаточного тока. Существующие варианты реализации ИВ не позволяют точно предсказать форму линии остаточного тока, что приводит к субъективным оценкам параметров аналитического сигнала (границ пика, его форму и размер). В свою же очередь, от правильности интерпретации параметров пика и установление

их связи со свойствами анализируемого объекта, зависит точность измерения контролируемых параметров в целом.

В связи с этим особенно актуальным является разработка алгоритмов и методик автоматического контроля содержания вредных примесей в объектах окружающей среды методом инверсионной вольтамперометрии.

**Целью** работы является создание программного комплекса автоматического контроля содержания ионов тяжёлых металлов в объектах окружающей среды методом инверсионной вольтамперометрии.

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

1. Разработка комплекса методик и алгоритмов для осуществления автоматического контроля содержания ионов тяжёлых металлов в объектах окружающей среды. Для этого предполагается автоматизировать следующие этапы обработки аналитического сигнала:
  - сглаживание и дифференцирование вольтамперных кривых;
  - поиск полезного сигнала в форме пика на вольтамперной кривой;
  - корректировка уширения пика после сглаживания вольтамперной кривой;
  - поиск границ пика на вольтамперной кривой;
  - проведение криволинейной базовой линии под пиком.
2. Определение оптимальных параметров разработанных алгоритмов для автоматического контроля содержания ионов некоторых тяжёлых металлов, таких как Zn, Cd, Pb, Cu, As в питьевой воде, природных и сточных водах;
3. Разработка программного комплекса автоматического контроля содержания ионов тяжёлых металлов в объектах окружающей среды методом инверсионной вольтамперометрии.
4. Проверка программного комплекса, как на основе математического моделирования аналитического сигнала, так и на основе массива экспериментальных данных;

**Научная новизна** работы состоит в следующем:

1. Разработаны оригинальные методы последовательной интерпретации сигнала для автоматического контроля содержания ионов тяжёлых

металлов в объектах окружающей среды методом инверсионной вольтамперометрии:

- метод автоматического поиска аналитического сигнала в форме пика на вольтамперной кривой, при условии существования гладкой второй производной этой кривой;
- метод компенсации уширения пика после сглаживания вольтамперной кривой с погрешностью не более 10% при изменении полуширины пика в диапазоне от 50 до 150 мВ и при высоте пика от 10 мкА;
- метод идентификации границ аналитического сигнала в форме пика на вольтамперной кривой, при условии удалённости;
- метод учёта линии остаточного тока под пиком, компенсирующий систематическую погрешность на нелинейных участках вольтамперной кривой, что позволяет повысить метрологические характеристики вольтамперометрического комплекса в целом. Относительная погрешность корректировки базовой линии для выраженных пиков не превышает 5%. Для слабовыраженных пиков, не превышает 20%.

Применение указанных алгоритмов и методов позволило проводить автоматический контроль содержания ионов некоторых тяжёлых металлов, таких как Zn, Cd, Pb, Cu, As в питьевой воде, природных и сточных водах со средней относительной погрешностью 9% (максимальная погрешность составила не более 30%), что сопоставимо с погрешностью анализа в режиме ручной разметки сигнала опытным аналитиком.

2. Разработан автоматический способ самодиагностики и внутренней проверки аналитического комплекса в целом, дающий аналитику инструмент обнаружения и идентификации причин неполадок комплекса и упрощающий поверку анализатора.

**Практическая ценность работы.** Разработанный программный комплекс автоматического контроля содержания ионов тяжёлых металлов в объектах окружающей среды методом инверсионной вольтамперометрии позволяет:

1. минимизировать влияние субъективных факторов и за счет этого снизить требования к квалификации оператора (лаборанта);

2. увеличить экспрессность контроля объектов окружающей среды, сокращая время интерпретации полученных вольтамперограмм, до нескольких секунд. В настоящий момент, даже при высокой квалификации аналитика, процедура интерпретации вольтамперограмм занимает 10–20 минут;
3. выполнять автоматическую проверку правильности проведения пробоподготовки и проводить самодиагностику и внутреннюю поверку вольтамперометрического анализатора на основе разработанных методик тестирования аналитического комплекса и созданных алгоритмов автоматической интерпретации вольтамперометрического сигнала.

На защиту выносятся следующие **основные положения**:

1. Концепция автоматического контроля объектов окружающей среды методом инверсионной вольтамперометрии как совокупности аналитического оборудования и программного комплекса для получения и интерпретации аналитического сигнала предложенными в работе алгоритмами и методами.
2. Алгоритмы и методики, позволяющие сделать процесс контроля объектов окружающей среды (на содержание ионов ТМ) методом инверсионной вольтамперометрии автоматическим.
3. Выбор физических параметров, определяющих работу алгоритмов и методик автоматического контроля содержания ионов тяжёлых металлов в объектах окружающей среды (Zn, Cd, Pb, Cu, As) а так же способов их получения: измерение, если параметры относятся к характеристикам прибора, либо получение из физико-химического справочника, если параметры относятся к химическим константам.
4. Результаты проверки программного комплекса, на основе математического моделирования аналитического сигнала, и на основе контроля содержания ионов тяжёлых металлов в объектах окружающей среды (Zn, Cd, Pb, Cu, As).

**Апробация результатов.** Методы и алгоритмы, рассматриваемые в работе апробировались в ООО «НПЦ Техноаналит» и вошли в стандартное программное обеспечение ValabPro к компьютеризированным вольтамперометрическим анализаторам ТА-07 и ТА-Эколаб.

Материалы диссертации докладывались на симпозиуме «Теория и практика электроаналитической химии», (г. Томск, 13–17 сентября 2010 г.); III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность», (г. Томск, 27–31 мая 2013 г.); Международный девятый симпозиум по хемометрике WSC-9 (г. Томск, 17–21 февраля 2014 г.).

Материалы диссертации неоднократно докладывались на научных семинарах кафедры ЭБЖ ТПУ и ООО «НПЦ Техноаналит».

**Публикации.** Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 9 научных работах, из них: 6 статей (5 статей в российских ведущих рецензируемых научных журналах) и 3 тезиса докладов на конференциях (две из них международные).

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы, включающего 180 библиографических ссылок. Текст диссертации изложен на 136 страницах, 3 таблицах и иллюстрирован 62 рисунками.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Сформулированы цели и задачи работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен обзор методов инверсионной вольтамперометрии для контроля объектов окружающей среды. Показано, что инверсионная вольтамперометрия является ключевым инструментом для такого контроля.

В главе приведён обзор методов моделирования пика, а также рассмотрены существующие на данный момент методы обработки вольтамперных сигналов:

- сглаживание и дифференцирование аналитических сигналов;
- математическое разделения перекрывающихся пиков;
- учёт базовой линии под пиком.

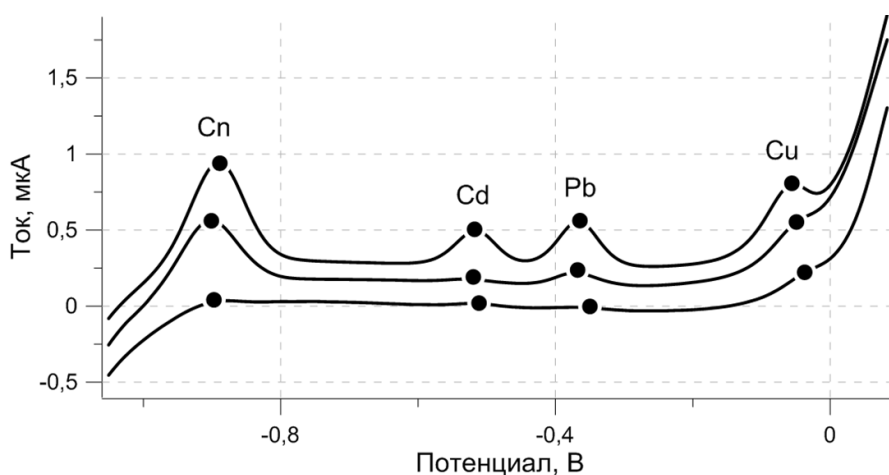
Отмечен главный недостаток методов инверсионной вольтамперометрии – высокая квалификация лаборанта при анализе вольтамперных кривых.

**Во второй главе** описываются разработанные методы интерпретации аналитического сигнала в практике контроля объектов окружающей среды методом инверсионной вольтамперометрии, выполненные по методу стандартных добавок. Приведена модель автономной интерпретации аналитического сигнала в инверсионной вольтамперометрии и методы обработки сигнала внутри этой модели:

- обнаружение аналитических сигналов в форме пиков;
- компенсация уширения пиков после сглаживания сигнала;
- корректировка точек перегиба пика;
- критерии отбраковки ложных пиков;
- идентификация пиков в серии аналитических сигналов;
- разметка границ аналитического сигнала в форме пика;
- методы описания криволинейной линии остаточного тока под пиком с помощью кубических кривых Бернштейна – Безье;
- статистика расчёта концентрации ионов в пробе.

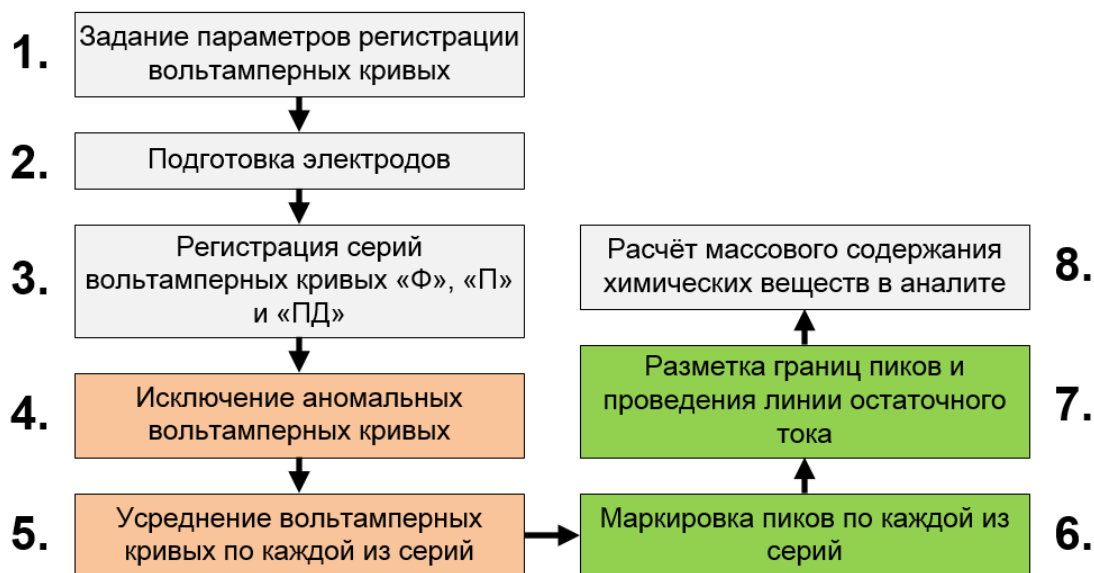
На рис. 1 показана типичная картина вольтамперных кривых, полученная при определении массовых концентраций Zn, Cd, Pb, Cu в реальных пробах. На рисунке изображены три вольтамперные кривые, характеризующие (снизу-

вверх) фон, пробу и пробу с добавкой. На каждой кривой маркерами обозначены максимумы пиков.



**Рис 1.** Вольтамперограммы фона, пробы и пробы с добавкой (кривые, снизу-вверх)

Прирост каждого пика зависит от массового содержания анализируемых веществ в анализе, и цель аналитика – правильно привязать пики к требуемым химическим элементам и провести фоновую линию под каждым пиком фона, пробы и пробы с добавкой, предугадывая её поведение, если бы пика не было. Очевидно, что такую процедуру сможет качественно выполнить только опытный аналитик. На рис. 2 показаны основные этапы вольтамперометрического анализа.



**Рис 2.** Этапы анализа вольтамперных кривых аналитиком

На первом этапе задаются параметры регистрации вольтамперных кривых. Обозначим основные параметры:

- границы потенциала развертки, в пределах которого содержатся определяемые элементы, а также скорость развертки;
- тип развертки (линейная, ступенчатая, дифференциально-импульсная и т.д.);
- двух или трех электродный режим;
- параметры подготовки электродов (потенциал подготовки, уровень вибрации и т.д.)

На втором и третьем этапах происходит подготовка электродов и регистрация вольтамперограмм, согласно методике анализа. Обычно регистрируется 5-9 вольтамперных кривых для фона («Ф»), пробы («П») и пробы с добавкой («ПД»). Полученные три набора кривых назовём сериями.

После регистрации вольтамперограмм (4 этап), аналитик исключает аномальные вольтамперные кривые из серии. Исключению подвергаются те кривые, форма пиков которых существенно отличается от большинства в серии. После исключения кривых, они усредняются (5 этап).

Шестой и седьмой этапы – это субъективная интерпретация аналитиком полезного сигнала в форме пика на вольтамперной кривой.

И на последнем этапе, рассчитывается массовое содержание химических веществ в анализе на основе размеченных пиков, которые привязаны к химическим элементам. Таким образом, аналитик должен уметь:

- исключать аномальные вольтамперограммы;
- правильно идентифицировать пики, привязав их к нужному химическому элементу;
- правильно разметить границы пиков и провести базовую линии под ними, согласно поведению фоновой линии за границами пика;

Даже при высокой квалификации аналитика, длительная процедуры интерпретации вольтамперограмм (шаги с 4 по 7 на рис. 2) занимает 10–20 минут. Для начинающего аналитика, время интерпретации сигналов может доходить до часа. К тому же, ручная интерпретация сигнала существенно усложняет и без того сложную систему проверки системы ВА-анализа на предмет её исправности.

Данная работа посвящена полной автоматизации этапов с 4 по 7 (рис. 2). Причем, этапы 4,5 исключаются из процедуры анализа вольтамперометрического сигнала, а этапы 5,6 автоматизируются.

Для автоматического расчёта концентрации химических элементов, методом «введено-найдено» достаточно трёх категорий данных (рис. 3).

Программа регистрирует вольтамперные кривые при определённых параметрах, заданных в методике. Затем, на кривых идентифицируются пики химических элементов, согласно таблице электрохимических потенциалов, после чего рассчитываются высоты пиков согласно алгоритмическим моделям, со своими параметрами.



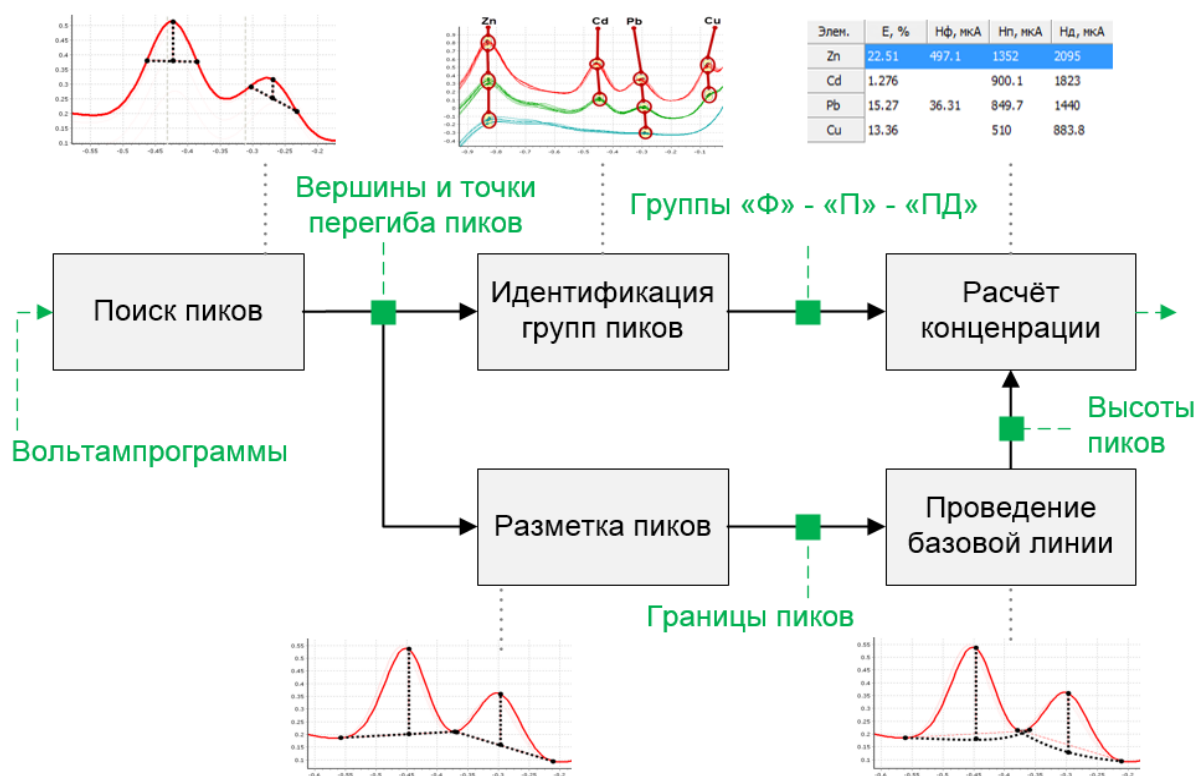
**Рис 3.** Структурная схема расчёта концентрации химических элементов, методом введено-найдено

В работе выделено три группы параметров, характеризующих:

- **Электрохимические процессы.** Они всегда постоянны.
- **Аппаратную часть.** Они постоянны для конкретной линейки анализаторов.
- **Особенность методики анализа.** Они постоянные для конкретной методики анализа.

Эти группы параметров, прежде всего, должны иметь физический смысл, а их значение берется из физико-химического справочника либо измеряются.

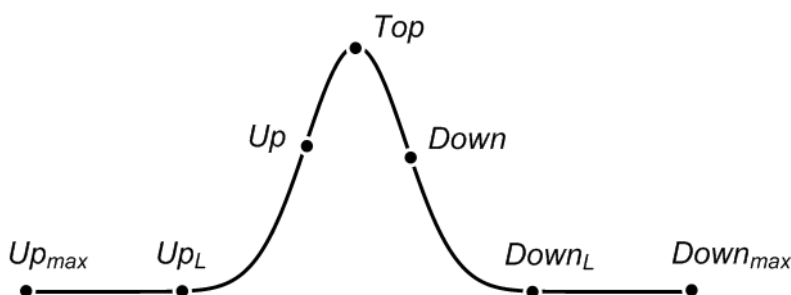
На рис. 4 показаны блоки последовательной интерпретации сигнала автоматизированными алгоритмами. Каждый блок – это автономный алгоритм, который получая на свой вход определённые данные, формирует новый набор данных, необходимый следующему блоку. Блоки снабжены иллюстрациями, поясняющими принцип работы алгоритма, а так же пояснениями, какие именно данные получают на выходе каждого из блоков.



**Рис 4.** Последовательность автоматизации выделения аналитического сигнала

Как симметричные, так и несимметричные пики имеют характерные точки, определяемые, как правило, на основе анализа их производных (рис. 5):

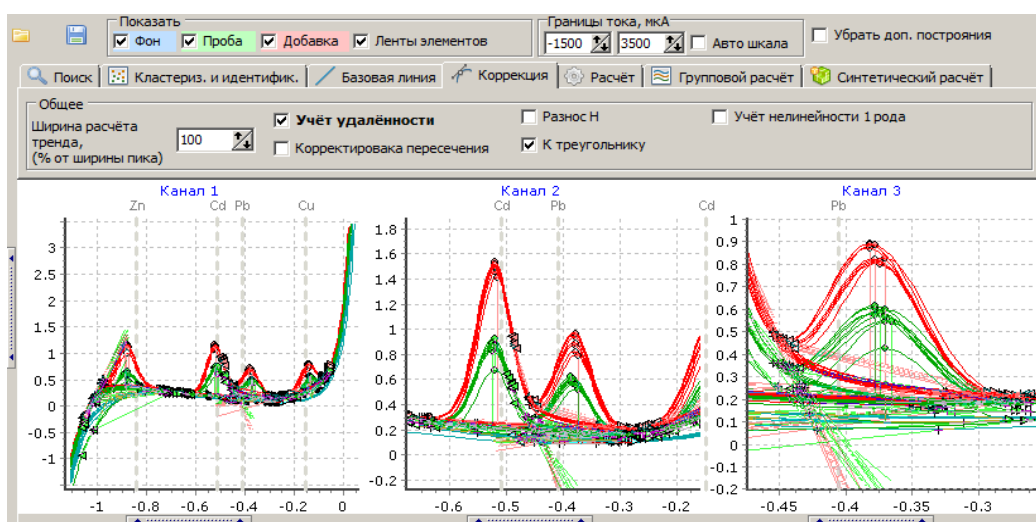
- $Top$  — вершина пика.
- $Up, Down$  — точки перегиба восходящей и нисходящей ветвей пика.
- $Up_L, Down_L$  — точки границ пика. Начиная с этих точек, влиянием пика на форму фоновой кривой можно пренебречь.
- $Up_{max}, Down_{max}$  — граничные точки поиска, в которых могут существовать точки  $Up_L$  и  $Down_L$ . Положение точек зависит от ширины пика, расположением соседних пиков и степенью кривизны фоновой линии. В общем случае положение точек определяется эмпирически для каждого отдельного химического элемента в конкретной методике анализа.



**Рис 5.** Характерные точки пика

На основе модели приведённой на рис. 4 и описанных в главе 2 методов интерпретации аналитического сигнала было написано оригинальное программное обеспечение, которые может работать как автономно, так и в составе программного обеспечения Valab-Pro, поставляемого с вольтамперометрическим анализатором ТА-Эколаб, производства ООО «НПЦ Техноаналит».

Внешний вид программного обеспечения показан на рис. 6. Оно позволяет на основе экспериментальных данных рассчитывать содержания ионов тяжёлых металлов в объектах окружающей среды в полностью автоматическом режиме на основе параметров модели (рис. 3) и таблицы электрохимических потенциалов.



**Рис 6.** Пример внешнего вида программного обеспечения для автоматизации контроля содержания ионов тяжёлых металлов в объектах окружающей среды методом инверсионной вольтамперометрии

Так же, разработанное программное обеспечение позволяет проводить проверку параметров и алгоритмов предложенных методов интерпретации аналитического сигнала на основе математического моделирования аналитического сигнала с помощью функции Гаусса (процесс такой проверки описан в параграфе 3.2). Так же программное обеспечение позволяет проводить групповой анализа нескольких экспериментальных данных (хранящихся в отдельных файлах), расположенных в одной директории, с построением графика погрешностей и концентраций ионов заданного химического элемента.

**Третья глава** посвящена применению программного комплекса для автоматизации контроля содержания ионов тяжёлых металлов в объектах окружающей среды методом инверсионной вольтамперометрии.

В главе приведены результаты апробации модели как на основе математического моделирования аналитического сигнала, так и на основе контроля содержания ионов тяжёлых металлов в объектах окружающей среды в реальных пробах. Приведена методика диагностики системы вольтамперометрического анализа в целом.

В главе приводятся оптимальные параметры модели для определения Zn, Pb, Cd и Cu методом инверсионной вольтамперометрии для анализатора ТА-Эколаб:

### **Сглаживание сигнала**

Параметры сглаживания определяются эмпирически, исходя из уровня высокочастотных шумов вольтамперометрического анализатора.

- Сглаживание исходного сигнала алгоритмом скользящего среднего с шириной окна  $w = 20$  мкВ, и числом проходов  $p = 4$ .
- Сглаживание сигнала алгоритмом скользящего среднего для поиска производных с шириной окна  $w = 40$  мкВ, и числом проходов  $p = 20$ .

### **Отбраковка найденных пиков**

- Значение ширины пика на уровне точек перегиба должна быть в пределах:  $57 \text{ мВ} < W < 133 \text{ мВ}$ .
- Значение несимметричности пика ( $Dis$ ) должна быть меньше 0.8.
- Минимальная высота для пика пробы с добавкой 10 нА (высота ниже этого значения считается «шумовым» пиком).

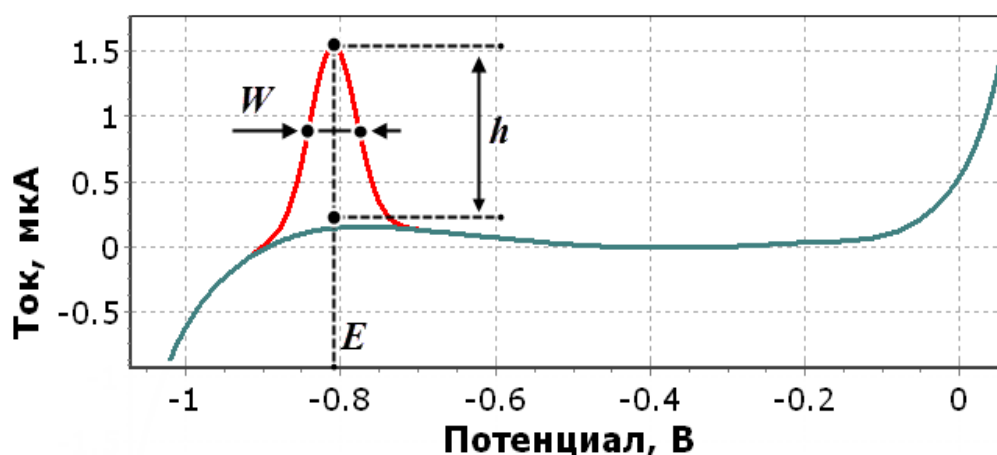
### **Идентификация пиков**

- Максимальное смещение пиков  $Hs = 100$  мВ. Вклад в смещение даёт потенциал хлоридсеребряного электрода, дрейф которого не должен превышать это значение.
- Максимальное значение дрейфа пиков в серии  $Hd = 30$  мкВ. Для конкретной марки вольтамперометрического анализатора она постоянна.

### **Разметка пиков**

Значения  $Up_{MAX}$  и  $Down_{MAX}$  определяются исходя из значения максимально возможной ширины пика:  $Up_{MAX} = Down_{MAX} = w_{MAX} = 133 \text{ мВ}$ .

Для апробации алгоритма были получены 100 вольтамперных кривых, без выраженных пиков в области вогнутого ( $-1.2 \dots 0.9 \text{ В}$ ) и выпуклого ( $-0.3 \dots 0.1 \text{ В}$ ) характера фонового тока. На полученные вольтамперограммы накладывались пики Гаусса с различным положением центра, высотой и полушириной (рис. 7). Далее, проводилась разметка пика и аппроксимация фонового тока под пиком с помощью полинома Бернштейна-Безье.



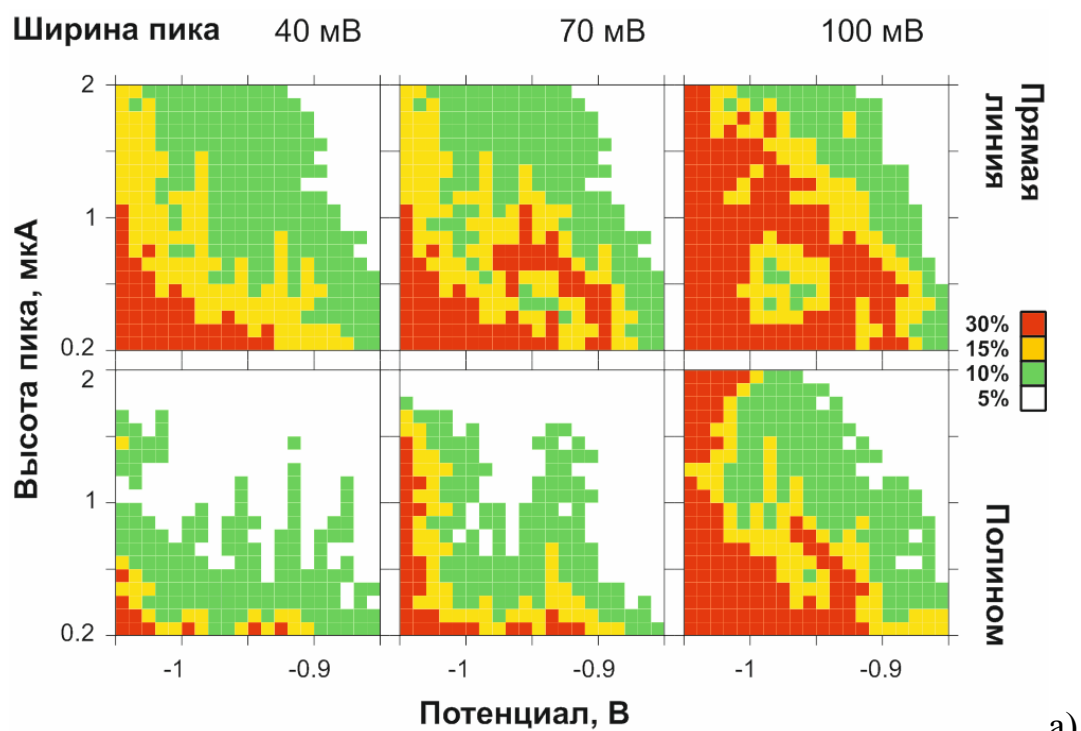
**Рис 7.** Наложения пика гаусса на фоновую вольтамперограмму

На рис. 8 показаны графики относительной погрешности расчёта высоты пика для вогнутого (а) и выпуклого (а) характера фоновой линии под пиком при аппроксимации её прямой линией и полиномом Бернштейна-Безье. На графиках, по оси абсцисс отложен потенциал центра пиков, а по оси ординат – высота пика. Графики приведены для трёх полуширин пиков (40, 70 и 100 мВ).

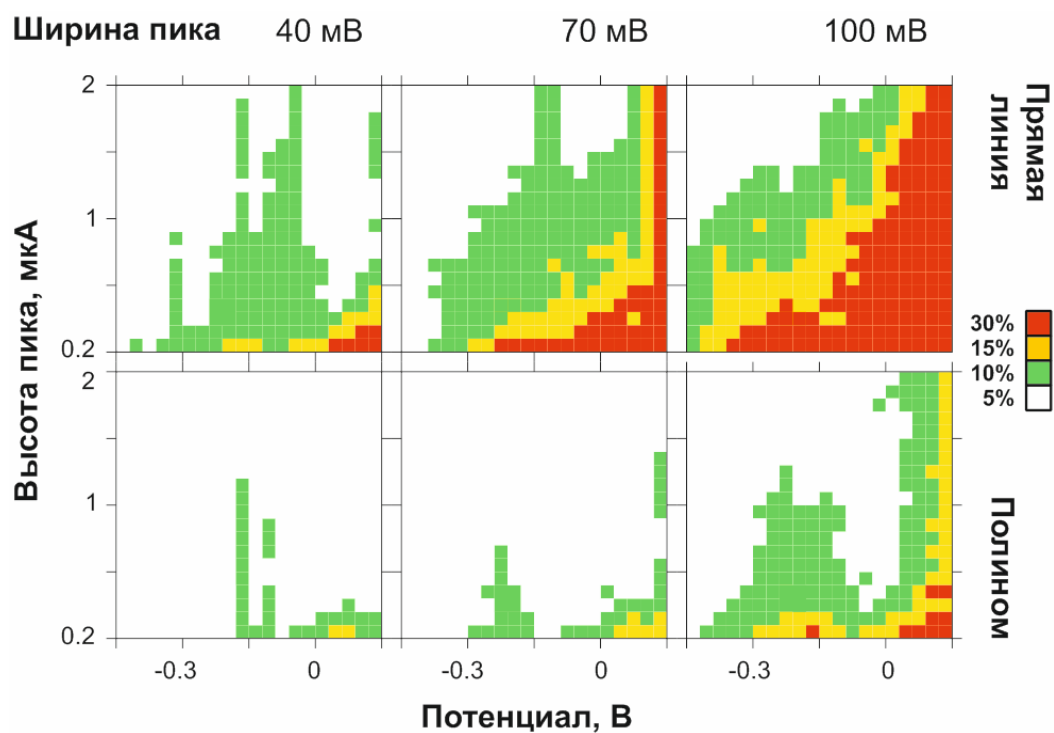
Каждая точка графика представляет собой среднюю арифметическую погрешность значений высоты всех полученных вольтамперограмм с одинаковым положением пика, высоты и полуширины. Из графиков видно, что аппроксимация полиномом существенно уменьшает погрешность определения высоты пика относительно базовой линии.

Так же, алгоритм был апробирован, используя методику определения содержания Zn, Cu, As в воде (как наиболее проблемные элементы) методом «введено-найденно». Было проведено не менее 100 экспериментов по каждому из элементов. Апробация показала максимальную погрешность не более 30% (среднее значение погрешности составило 12%), что не превышает погрешность методики анализа. Таким образом, полученные значения погрешности при автоматическом проведении базовой линии не превышают тех, когда аналитик проводит её вручную.

На рис. 9 показаны гистограммы погрешности определения массовой концентрации ионов Zn, As и Cu при аппроксимации фонового тока прямой линией и полиномом Бернштейна–Безье без коррекции и с коррекцией (описана в параграфе 2.8). Из графиков видно, что аппроксимация полиномом Бернштейна–Безье с коррекцией плечей полинома, дает существенное приближение результата к значению введенной концентрации.

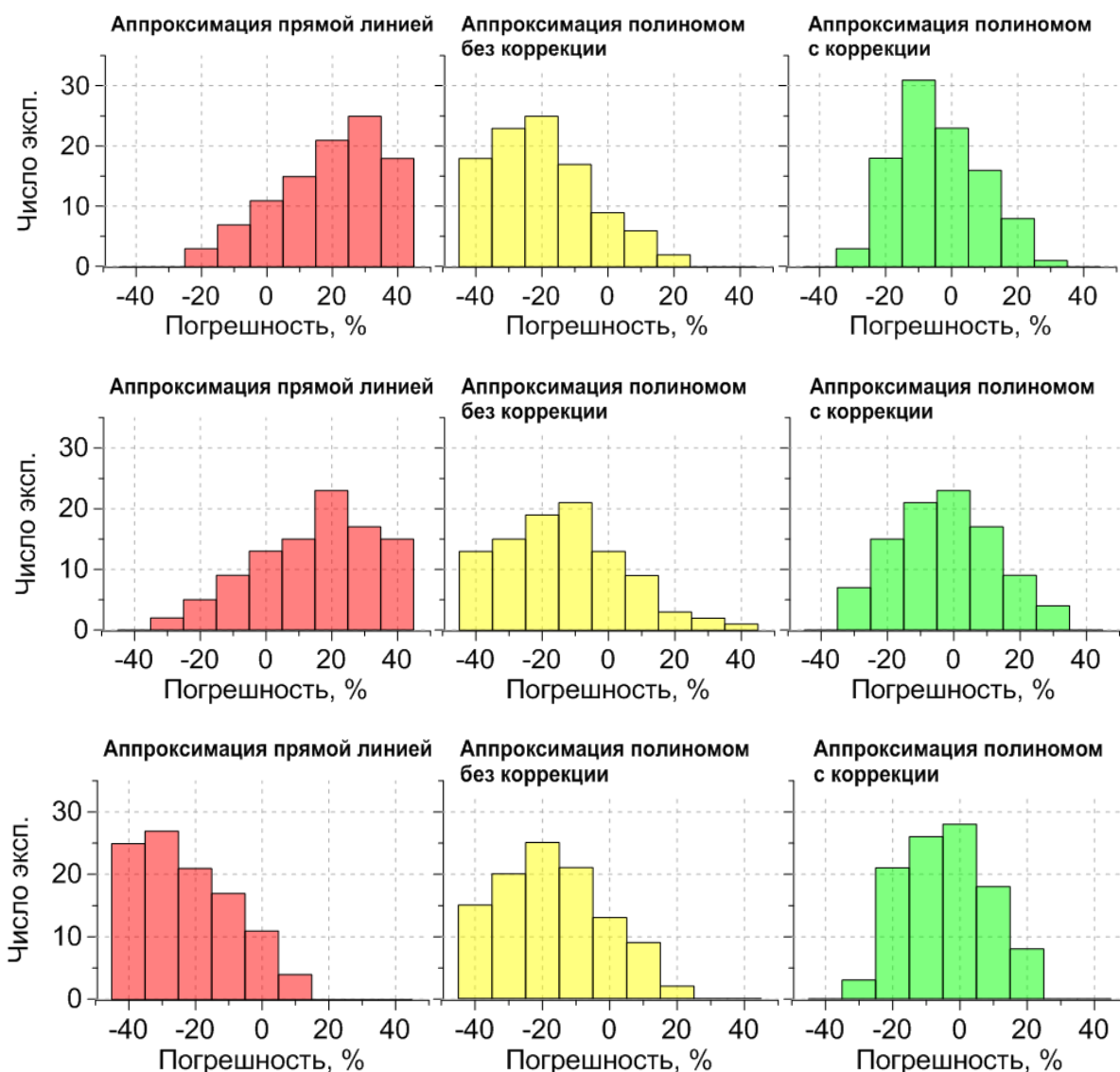


а)



б)

**Рис 8.** Относительная погрешность расчёта высоты пика в зависимости от положения центра, высоты и полуширины пика для вогнутого (а) и выпуклого (а) характера фоновой линии под пиком при аппроксимации её прямой линией и полиномом Бернштейна-Безье

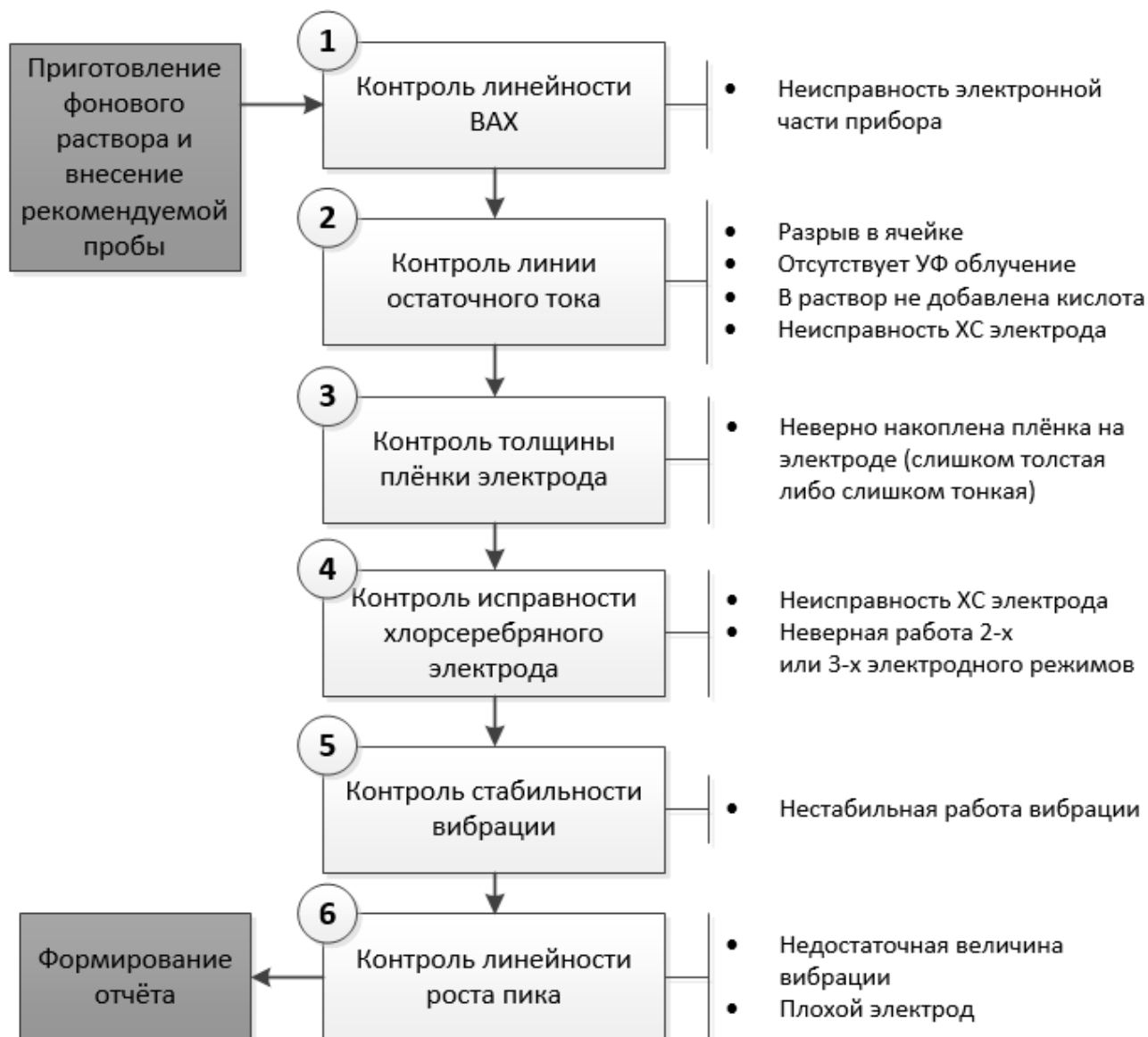


**Рис 9.** Гистограммы погрешности определения массовой концентрации ионов Zn, As и Cu (сверху-вниз)

Похожий вид гистограмм для Zn и As объясняется похожей формой фонового тока под пиком. Линейная аппроксимация сильно завышает результат, т.к. прямая линия проходит значительно ниже реальной линии фонового, которая сильно выпуклая. После аппроксимации линии фонового тока полиномом, но без коррекции, получен наоборот, сильно заниженный результат, т.к. быстрый спад фонового тока за пределами пика приводит к слишком большой выпуклости полинома.

Для Cu наблюдается другая картина. Для линейной аппроксимации и для аппроксимации полиномом без учёта корректирующих формул результат занижен, хотя использование полинома приближает результаты к значению введенной концентрации. Это связано с тем, что вогнутая линия фонового тока приводит к некорректной расстановке точек границ пика.

Для проверки правильного функционирования системы ВА анализа необходима последовательность тестов, выявляющих определённые её неисправности с минимальным вмешательством лаборанта. По окончании тестирования, должен выдаваться список возможных неисправностей ВА системы.



**Рис 10.** Этапы проверки системы вольтамперного анализа

Наиболее актуальными и поддающимися идентификации, являются следующие неисправности:

- Неисправность электронной части прибора.
- Отсутствие УФ облучения, либо отсутствие фотовосстановителя (как правило, муравьиной кислоты) в растворе.
- Неисправность хлоридсеребряного (ХС) электрода.

- Не качественно приготовлен индикаторный электрод.
- Неверная работа 2-х/3-х электродного режимов.
- Нестабильное перемешивание раствора.

На рис. 10 показана последовательность тестов для выявления перечисленных неисправностей. Тестирующие блоки снабжены комментариями, какие именно неисправности они определяют, а серыми блоками показаны действия лаборанта.

При проверке используется методика определения кадмия (Cd) в воде, так как у этого элемента наиболее стабильно автоматически размечается пик, даже при линейной аппроксимации базовой линии. Лаборант на начальном этапе необходим только для приготовления фонового раствора, подготовки электродов, и внесения рекомендуемой пробы порядка 0.01 мкг/дм<sup>3</sup>.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Развита феноменологическая методика к обработке аналитического сигнала в вольтамперометрии, заключающаяся в новых методах интерпретации сигнала, на основе анализа его характерных точек.
2. Разработан метод компенсации уширения пика вследствие сглаживания, методом аппроксимации его ветвей полиномом третьей степени, что позволило скомпенсировать уширение пика с погрешностью не более 10% при изменении полуширины пика в диапазоне от 50 до 150 мВ и при высоте пика от 10 мкА.
3. Разработан метод поиска и идентификации пиков. Метод устойчив к дрейфу центров пиков как относительно друг друга, так и относительно электрохимических потенциалов определяемых элементов.
4. Разработан метод автоматической разметки и проведения криволинейной базовой линии под аналитическим сигналом в форме пика в приложении инверсионной вольтамперометрии. Базовая линия строится на основе полином Бернштейна-Безье, где его узловые точки рассчитываются автоматически, на основе характерных точек пика. Метод позволяет корректировать кривизну остаточного тока для сильно выпуклой / вогнутой базовой линии под пиком. Относительная погрешность корректировки базовой линии для выраженных пиков не превышает 5%. Для слабовыраженных пиков, не превышает 20%.  
Апробация алгоритма показала, что его применение существенно уменьшает систематическую погрешность определения высоты пика, находящегося на сильно нелинейном участке фоновой кривой.
5. Разработанная модель для автоматической интерпретации аналитического сигнала, получаемого по методу стандартных добавок в инверсионной вольтамперометрии была апробирована на ряде металлов (Zn, Cd, Pb, Cu, As). Так же для проверки модели были созданы синтетические тесты.

Апробация алгоритма проведена на массиве данных более тысячи экспериментов по определению Zn и Pb в питьевой воде. Погрешность определения массовой концентрации ионов Zn и Pb не превышает 15%. Погрешность синтетического расчёта для линейной области фоновой кривой составила не более 10%.

Для металлов Zn, Cu и As, пики которых находятся в области сильного наклона остаточного тока было проведено более ста экспериментов. Относительная погрешность определения массовой концентрации ионов этих элементов составила не более 25%. Погрешность синтетического расчёта для нелинейной области фоновой кривой составила не более 15%.

6. Предложенный метод диагностики позволяет дифференцировать ошибки и неисправности работы системы вольтамперометрического анализа, как со стороны приготовления раствора, так и со стороны оборудования. Приготовив только фоновый раствор с добавкой Cd, аналитик получает список конкретных неисправностей системы с рекомендациями по их устранению, а использование автоматизированной разметки вольтамперограммы исключает погрешности, вносимые оператором.
7. Результаты, полученные в диссертации, использованы при создании измерительного комплекса «ТА-Эколаб» ООО «Техноаналит» г. Томска.

## **Основное содержание работы изложено в следующих публикациях**

### **Публикации в периодических изданиях списка ВАК**

1. **Кузнецов, В. В.** Автоматизированный алгоритм диагностики системы вольтамперометрического анализа содержания тяжелых металлов на ртутно-пленочном электроде / В.В.Кузнецов, С.В.Романенко, С. Л.Ларин // Контроль. Диагностика. 2012, №. 13, сс. 204-207
2. **Кузнецов, В. В.** Автоматизация обработки вольтамперных кривых на основе функции кривизны / В.В.Кузнецов, С.В.Романенко, Б.Ф.Назаров, Т.П.Толмачева // Контроль. Диагностика. 2011. Вып. специальный, сс. 122-124
3. **Кузнецов, В. В.** Обнаружение аналитических сигналов в форме пиков, на примере определения некоторых металлов методом инверсионной вольтамперометрии / В.В.Кузнецов, С.В.Романенко// Современные проблемы науки и образования. 2014. № 3; URL: <http://www.science-education.ru/117-13760>
4. **Кузнецов, В. В.** Алгоритм обнаружения серии выбросов по критерию Диксона в инверсионной вольтамперометрии/В.В.Кузнецов, С.Л.Ларин,С.В.Романенко // Аналитика и контроль. – 2014. Т. 18, №. 3, сс. 31-39
5. **Кузнецов, В. В.** Разметка границ аналитического сигнала в форме пиков на примере проведения линейной базовой линии при определении тяжёлых металлов методом инверсионной вольтамперометрии /В.В.Кузнецов, С.В.Романенко // Вестник науки Сибири. – 2014, №. 2, сс. 23-34
6. **Кузнецов, В. В.** Идентификация серии аналитических сигналов на примере определения некоторых металлов методом инверсионной вольтамперометрии / В.В.Кузнецов, С.В.Романенко // Фундаментальные исследования. 2014, №. 9; URL: <http://www.science-education.ru/177-14852>

## **Материалы научно- технических конференций**

7. **Кузнецов, В. В.** Вольтамперометрический анализатор ТА-07М с высокими метрологическими и эксплуатационными характеристиками /С.М. Чухланцев, Б.Ф. Назаров, В.В. Кузнецов, Т.П. Толмачёва, Ю.А. Иванов// Сборник трудов симпозиума «Теория и практика электроаналитической Химии» // ООО «НПП Техноаналит», Томск, 2010, сс. 170–171
8. **Кузнецов, В. В.** Идентификация пиков аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии // III Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность» / В.В.Кузнецов, С.В. Романенко // Томск, 2013, сс. 14-20.