

УДК 543.257

МУЛЬТИСЕНСОРНАЯ СИСТЕМА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

А.В.Сидельников, В.Н.Майстренко, Ф.Х.Кудашева, Н.В.Кузьмина, С.В.Сапельникова
Башкирский государственный университет, химический факультет
450074, Уфа, Фрунзе, 32
artsid2000@mail.ru

Поступила в редакцию 14 февраля 2005 г.

Разработана мультисенсорная система определения многокомпонентных смесей ароматических нитросоединений с применением набора амперометрических сенсоров. На базе математического пакета символьных вычислений «Maple» построен алгоритм обработки данных массива сенсоров, основанный на построении полиномиальных моделей вольтамперометрического поведения смесей ароматических нитросоединений на модифицированных электродах в условиях наложения аналитических сигналов. Система амперометрических сенсоров в сочетании с разработанным алгоритмом обработки аналитических сигналов позволяет определять состав трехкомпонентных смесей при соотношении концентрации одного компонента к сумме двух других от 1:1 до 1:5.

Сидельников Артем Викторович - ассистент кафедры аналитической химии Башкирского государственного университета.
Автор 6 публикаций.

Майстренко Валерий Николаевич - профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой неорганической химии Башкирского государственного университета.
Автор 150 публикаций.

Кудашева Флорида Хусаиновна - профессор, доктор химических наук, заведующая кафедрой аналитической химии Башкирского государственного университета.
Автор 120 публикаций.

Кузьмина Наталья Викторовна - ассистент кафедры неорганической химии Башкирского государственного университета.
Автор 15 публикаций.

Сапельникова Светлана Валерьевна - научный сотрудник кафедры аналитической химии Башкирского государственного университета, кандидат химических наук.
Автор 30 публикаций.

Электроаналитические методы позволяют получить доступ к уникальной информации о химических, биохимических и физических системах. Сфера применения вольтамперометрии обширна и включает в себя анализ твердых веществ, растворов, эмульсий и суспензий, замороженных растворов, полимеров, мембран и систем жидкость/жидкость, биологических систем типа ферментов или культур бактерий [1]. Анализ объектов окружающей среды традиционными способами – с применением селективных сенсоров – не всегда возможен вследствие недостаточной селективности электродов в растворах сложного состава [2, 3]. Одним из решений этой проблемы является применение хемометрических подходов, использующих математические и статистические методы обработки аналитических сигналов для получения максимального количества информации из химических данных [4]. Большинство объектов окружающей среды относится к классу сложных систем. Исследование таких систем сводится к установлению зависимости между концентрацией компонентов и ана-

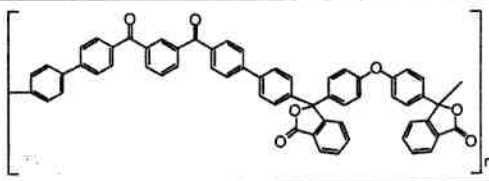
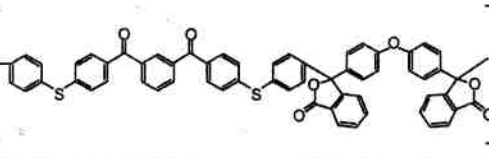
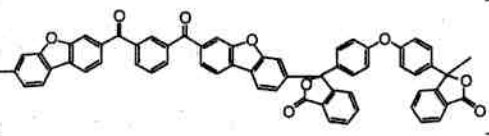
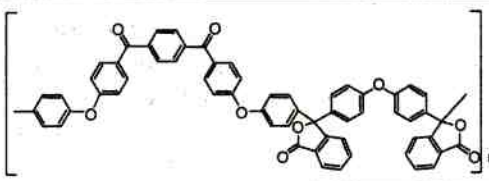
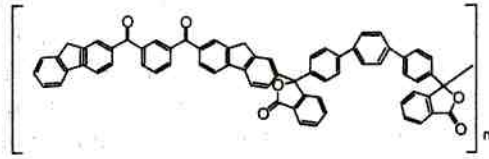
литическим сигналом. Для этого применяют мультилинейную регрессию, метод частичных наименьших квадратов, искусственные нейронные сети и др. [5, 6, 7]. В настоящей работе разработан алгоритм обработки аналитических сигналов для анализа многокомпонентных смесей, основанный на построении полиномиальных зависимостей (математических моделей) тока в пике восстановления смеси от концентрации компонентов анализируемой смеси. Преимуществами этого метода является экспрессность анализа, низкая его себестоимость, малая потребность в вычислительных ресурсах компьютера, универсальность и возможность применения алгоритма для классификации объектов анализа [8].

Экспериментальная часть

Исследовали орто-нитрофенол (о-НФ), паранитрофенол (п-НФ), орто-нитроанилин (о-НА), пара-нитроанилин (п-НА). Растворы нитросоединений готовили на бидистилляте и 0,1М HCl. Вольтамперограммы исследуемых нитросоединений регистрировали на вольтамперометрическом анализаторе «ИВА-5» в трехэлектродной ячейке: рабочий электрод - модифицированный стеклоуглеродный (СУЭ), хлоридсеребряный электрод, электрод сравнения и вспомогательный - стеклоуглеродный. Концентрирование определяемых соединений проводили при разомкнутой цепи в течение 30 с при постоянном перемешивании. Через 10 с после выключения мешалки регистрировали катодную вольтамперограмму анализируемого раствора. Рабочий СУЭ модифицировали полиариленфталидкетонами (ПАФК I, II, III, IV, V). Растворителем ПАФК служил диметилформамид (ДМФА) ч.д.а. Модификаторы ПАФК (табл. 1) содержат мономеры 4',4''-бис-(3-хлор-3-фталидил)дифенилоксида и мономеры на основе изофталоилхлорида и углеводов: дифенил (I), дифенилсульфид (II), дифениленоксид (III), а также мономеры на основе терефталоилхлорида и дифенилоксида (IV). ПАФК-V образован мономером 4',4''-бис-(3-хлор-3-фталидил)-терфенила и мономером на основе изофталоилхлорида и флуорена. Исследуемые полиариленфталидкетоны представляют собой линейные полимеры [4, 5].

Модифицирование рабочего электрода проводили, нанося 0,1% (масс.) раствор ПАФК на поверхность электрода, затем испаряли растворитель ДМФА потоком воздуха при 30 °С. Для повышения чувствительности и повторяемости аналитического сигнала электроды выдерживали при потенциале -1,5 В в течение 40 с.

Таблица 1
Состав полиариленфталидкетонов [9, 10]

Обозначение	Графическая формула модификатора
I	
II	
III	
IV	
V	

Построение математических моделей для двухкомпонентных систем

При создании математической модели вольтамперометрического поведения двухкомпонентных смесей учитывали, что для всех изучаемых нитросоединений зависимость тока пика от концентрации индивидуальных растворов в диапазоне концентрации 10^{-5} - 10^{-4} М имеет вид прямой:

$$I_p = A_i C_i \quad (1)$$

где I_p - ток пика, мкА, C_i - концентрация i -го компонента, М, A_i - угловой коэффициент прямой (коэффициент чувствительности электрода к i -му компоненту) [11].

Количественный состав двухкомпонентных смесей на плоскости координат C_I ОС_{II} можно выразить точкой с (рис. 1).

Анализ вольтамперограмм двухкомпонентных смесей нитросоединений показал, что ток в пике зависит не только от концентрации компонентов смеси, но и от соотношения концентраций, которое может быть выражено в виде:

$$X = \frac{C_{II}}{\sqrt{C_I^2 + C_{II}^2}} \quad (2)$$

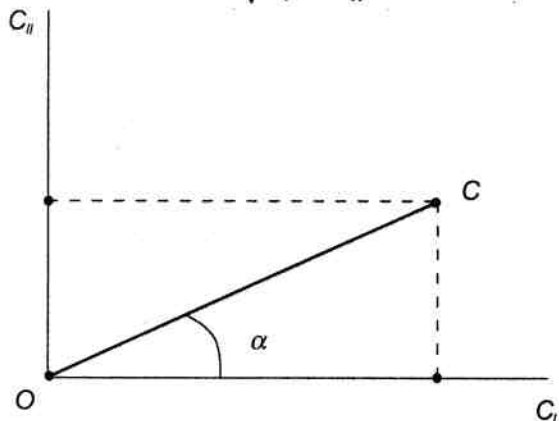


Рис.1. Концентрационная плоскость двухкомпонентной смеси. OC - концентрационная гипотенуза. \$C_I\$ и \$C_{II}\$ - концентрации (М) первого и второго компонента соответственно

Установлено, что для бинарных смесей ароматических нитросоединений при постоянном соотношении концентраций X зависимость тока в пике от концентрации компонентов имеет вид прямой с угловым коэффициентом \$A_{I,II}\$:

$$I_p(C_I, C_{II}) = A_{I,II} \cdot \sqrt{C_I^2 + C_{II}^2} \quad (3)$$

\$A_{I,II}\$ является коэффициентом чувствительности электрода к бинарной смеси. В табл. 2 в качестве примера приведены коэффициенты чувствительности электрода, модифицированного ПАФК-V к смеси о-НФ и л-НА при различных X.

Таблица 2

Коэффициенты чувствительности электрода ПАФК-V к смеси о-НФ и л-НА при различных концентрационных соотношениях

X	\$A_{o-HF, l-NA} \cdot 10^{-5}\$, мкА·л/моль
1,00	8,0
0,87	14,3
0,71	15,3
0,50	11,8
0,20	8,8
0,00	8,7

Из таблицы видно, что угловым коэффициентом \$A_{I,II}\$ определяемый по формуле (2), зависит от концентрационного соотношения X. Следовательно, функцию (2) можно записать в следующем виде:

$$I_p(C_I, C_{II}) = f\left(\frac{C_{II}}{\sqrt{C_I^2 + C_{II}^2}}\right) \cdot \sqrt{C_I^2 + C_{II}^2} \quad (4)$$

Функция (4) отвечает граничным условиям зависимости тока пика от концентраций двух компонентов: так, при \$C_I = 0\$ функция

\$f\left(\frac{C_{II}}{\sqrt{C_I^2 + C_{II}^2}}\right) = f(1) = const\$ и уравнение (4) переходит в линейную зависимость тока пика от концентрации II компонента \$I_p = A_{II} \cdot C_{II}\$; а при \$C_{II} = 0\$ \$f\left(\frac{C_{II}}{\sqrt{C_I^2 + C_{II}^2}}\right) = f(0) = const\$ и уравнение (4) переходит в линейную зависимость тока пика от концентрации I компонента: \$I_p = A_I \cdot C_I\$.

Таким образом, задача построения аналитической зависимости сводится к нахождению функции (4). При экспериментально-статистическом исследовании объекта аналитическая зависимость может быть описана полиномом. Для оценки коэффициентов полинома, аппроксимирующего зависимость \$A_{I,II}\$ от концентрационного соотношения X, использовали метод наименьших квадратов. На основании данных табл. 2 рассчитано, что зависимость коэффициента \$A_{o-HF, l-NA}\$ от соотношения X описывается полиномом пятой степени (рис.2).

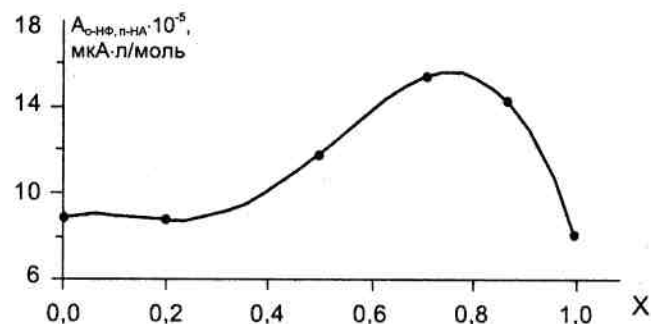


Рис.2. Зависимость углового коэффициента \$A_{o-HF, l-NA}\$ от соотношения концентраций (X)

В соответствии с выражением (3) аналитическая функция смеси о-НФ и л-НА в диапазоне концентраций \$10^{-6} - 10^{-5}\$ М имеет вид:

$$I_p = 10^5 \cdot (77.9 \cdot (X)^5 - 301 \cdot (X)^4 + 306.8 \cdot (X)^3 - 93.1 \cdot (X)^2 + 8.7 \cdot (X) + 8.7) \cdot \sqrt{C(o-HF)^2 + C(l-NA)^2} \quad (5)$$

где
$$X = \frac{C(o-HF)}{\sqrt{C(o-HF)^2 + C(l-NA)^2}}$$

На рис. 3 представлен график функции (5).

Таким образом, аналитическая функция \$I_p = f(C_I, C_{II})\$ двухкомпонентных систем ароматических нитросоединений может быть аппроксимирована полиномиальной зависимостью:

$$I_p = \left[\sum_{i=1}^n (a_i \cdot X^i) \cdot \sqrt{C_I^2 + C_{II}^2} \right] \quad (6)$$

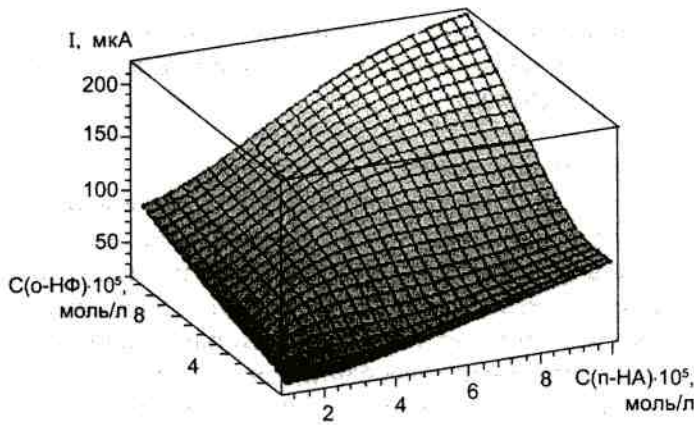


Рис.3. Зависимости тока в пике смеси от молярной концентраций о-НФ и п-НА

Построение математической модели для трехкомпонентных систем

Изучение вольтамперометрического поведения трехкомпонентных систем ароматических нитросоединений показало, что ток пика смесей линейно зависит от концентрационной гипотенузы $\sqrt{C_I^2 + C_{II}^2 + C_{III}^2}$:

$$I = A_{I,II,III} \cdot \sqrt{C_I^2 + C_{II}^2 + C_{III}^2}, \quad (7)$$

где $A_{I,II,III}$ – угловой коэффициент.

Найдено, что $A_{I,II,III}$ зависит от соотношения концентрации X двух компонентов и соотношения H, включающего концентрацию третьего компонента

$$H = \frac{C_{III}}{\sqrt{C_I^2 + C_{II}^2 + C_{III}^2}}. \quad (8)$$

Аналитическая функция трехкомпонентных систем имеет следующий вид:

$$I_p = F(C_I, C_{II}, C_{III}) = f(X, H) \cdot \sqrt{C_I^2 + C_{II}^2 + C_{III}^2}. \quad (9)$$

Функция (9) отвечает граничным условиям:

при $C_{III}=0$ функция $I_p = f\left(\frac{C_{II}}{\sqrt{C_I^2 + C_{II}^2}}, 0\right) \cdot \sqrt{C_I^2 + C_{II}^2}$

переходит в зависимость тока пика от концентрации двухкомпонентной системы (C_I, C_{II}); при

$C_{II}=0$ функция $I_p = f\left(0, \frac{C_{III}}{\sqrt{C_I^2 + C_{III}^2}}\right) \cdot \sqrt{C_I^2 + C_{III}^2}$ пе-

реходит в зависимость тока пика от концентрации двухкомпонентной системы (C_I, C_{III}); при $C_I=0$

функция $I_p = f\left(1, \frac{C_{III}}{\sqrt{C_{II}^2 + C_{III}^2}}\right) \cdot \sqrt{C_{II}^2 + C_{III}^2}$ перехо-

$$f(C_1, C_2, \dots, C_k) = \sum_{p_{k-1}=0}^n \left(\dots \left(\sum_{p_2=0}^n \left\{ \sum_{p_1=0}^n a_{p_1, p_2, \dots, p_{k-1}} \cdot B_1^{p_1} \right\} \cdot B_2^{p_2} \right) \dots \right) B_{k-1}^{p_{k-1}} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^k C_i^2}. \quad (11)$$

дит в зависимость тока пика от концентрации двухкомпонентной системы (C_{II}, C_{III}).

Аналогично процедуре аппроксимации зависимости тока пика от концентраций двухкомпонентной системы, для трехкомпонентных систем предложено аппроксимировать зависимость $A_{I,II,III}=f(X, H)$ полиномом по каждой переменной X и H:

$$f(X, H) = \left(\sum_{m=0}^n \left\{ \sum_{l=0}^n a_{m,l} \cdot X^l \right\} \cdot H^m \right). \quad (10)$$

Для оценки коэффициентов полинома (10) проведен вольтамперометрический анализ трехкомпонентных систем и рассчитаны угловые коэффициенты ($A_{I,II,III}$) при различных концентрационных соотношениях X и H. На базе математического пакета символьных вычислений «Maple» угловые коэффициенты аппроксимировали полиномом (10) по методу наименьших квадратов [12].

В качестве примера на рис. 4 приведена математическая модель вольтамперометрического поведения трехкомпонентной смеси о-НФ : п-НФ : о-НА на электроде, модифицированном ПАФК-II.

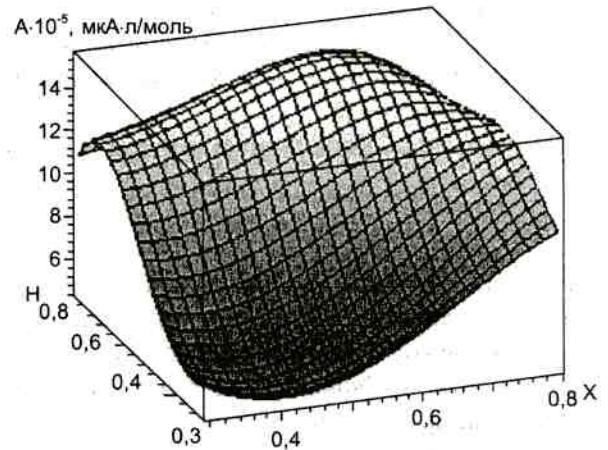


Рис.4. Зависимость чувствительности электрода, модифицированного ПАФК-II к трехкомпонентной смеси о-НФ:п-НФ:о-НА от концентрационных соотношений

Среднее относительное отклонение рассчитанных по модели токов от экспериментальных значений составляет 0,008%.

Таким образом, можно предположить, что аппроксимирующая функция для описания вольтамперометрического поведения многокомпонентной системы с числом компонентов k имеет вид:

где $B_{p_{k-1}} = \frac{C_k}{\sqrt{\sum_{i=1}^k C_i^2}}$, p - степень полинома.

Функционирование мультисенсорной системы

Обработка аналитических сигналов массива сенсоров для определения концентраций трехкомпонентных смесей базируется на построении математических моделей вида (10) и включает в себя стадии обучения, тестирования и определения компонентов смеси решением системы найденных количественных зависимостей.

1. Обучение

На данном этапе проводили многомерную калибровку системы пяти сенсоров. Для этого регистрировали вольтамперограммы стандартных смесей ароматических нитросоединений при различных концентрационных соотношениях компонентов смеси. Число стандартных растворов равнялось числу неизвестных полиномиальных коэффициентов $a_{n,i}$, которое зависит от степени полинома n . Для трехкомпонентных смесей исследуемых нитросоединений найдено $n=6$, число неизвестных коэффициентов равно $(n+1)^2=49$, поэтому для обучения готовили растворы с 49-ю различными концентрационными соотношениями X и H .

Минимальное число стандартных растворов для обучения:

$$N=(n+1)^2 \cdot 3,$$

где $(n+1)$ – необходимое количество концентрационных соотношений. Число 3 –минимальное число растворов при постоянном X и H , необходимое для расчета коэффициентов чувствительности электрода $A_{i,II,III}$. Растворы с набором X и H выбирали таким образом, чтобы обеспечить равномерное расположение экспериментальных точек в исследуемых диапазонах концентраций компонентов. Оценку коэффициентов полиномов математических моделей для каждого электрода про-

водили с помощью математического пакета символьных вычислений «Maple» по методу наименьших квадратов.

2. Тестирование

На этапе тестирования проверяли адекватность модели сравнением экспериментальных токов в пиках с рассчитанными по моделям. Среднее относительное отклонение рассчитанных величин от экспериментальных для всех анализируемых смесей не превышало 0,01% (степень полинома n по каждому соотношению X и H равно 6).

На этапах обучения и тестировании определяли аналитические функции каждого электрода системы сенсоров по отношению к анализируемой смеси.

3. Определение компонентов смеси

Найденные аналитические функции трехкомпонентных смесей каждого сенсора сводили в систему уравнений:

$$\begin{cases} I_{p(1)} = f_{(1)}(X, H) \cdot \sqrt{C_I^2 + C_{II}^2 + C_{III}^2} \\ I_{p(2)} = f_{(2)}(X, H) \cdot \sqrt{C_I^2 + C_{II}^2 + C_{III}^2} \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ I_{p(z)} \cdot \left(1 + \frac{\epsilon_z}{100}\right) = f_{(z)}(X, H) \cdot \sqrt{C_I^2 + C_{II}^2 + C_{III}^2}, \end{cases} \quad (12)$$

где z – число сенсоров, ϵ_z - переменные, включаемые в систему уравнений при $z>3$. ϵ_z характеризуют отклонение (%) математических моделей системы сенсоров от вольтамперометрического поведения анализируемой смеси на данной системе сенсоров. Включение ϵ_z в (12) позволяет решить систему при $z>3$. Значения токов в пике $I_{p(1)}$, $I_{p(2)}$, ..., $I_{p(z)}$ анализируемой смеси каждого сенсора записывали в систему уравнений (12) и решали с z числом неизвестных.

В табл. 3 приведены результаты вольтамперометрического определения трехкомпонентной смеси *o*-НФ, *n*-НФ, *n*-НА с применением мультисенсорной системы.

Таблица 3

Результаты определения *o*-НФ, *n*-НФ, *n*-НА в их смеси с помощью массива пяти сенсоров ($f=4$, $P=0,95$)

Введено $C \cdot 10^4, M$			Найдено $(C \pm \Delta C) \cdot 10^4, M$					
<i>o</i> -НФ	<i>n</i> -НФ	<i>n</i> -НА	<i>o</i> -НФ	<i>Sr</i>	<i>n</i> -НФ	<i>Sr</i>	<i>n</i> -НА	<i>Sr</i>
0,8	1,2	1,6	0,7±0,1	0,07	1,3±0,1	0,05	1,9±0,1	0,05
1,2	2,0	0,8	1,0±0,1	0,03	2,2±0,1	0,02	0,9±0,1	0,04
2,0	0,8	1,2	2,2±0,1	0,04	0,5±0,1	0,06	1,5±0,1	0,03
1,6	2,0	1,2	1,6±0,1	0,04	1,8±0,1	0,02	1,4±0,1	0,03
1,6	2,0	2,0	1,6±0,1	0,04	1,4±0,2	0,07	2,0±0,1	0,02

Оценка расхождения содержаний органических нитросоединений между растворами известных концентраций и полученными значениями свидетельствует о возможности количественного определения нитросоединений с использованием полиномиального алгоритма обработки аналитических сигналов пяти сенсоров. Рассчитанные значения пределов обнаружения изомеров нитрофенола и нитроанилина находятся в диапазоне $4,7 \cdot 10^{-7}$ – $1,0 \cdot 10^{-6}$ М. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,1. Аналогичные результаты получены и для других трехкомпонентных смесей изомеров НА и НФ.

Таким образом, разработан полиномиальный алгоритм обработки аналитических сигналов массива сенсоров, позволяющий определять состав многокомпонентных смесей при соотношении концентрации одного компонента к сумме двух других от 1:1 до 1:5 и показана практическая возможность его использования. Сочетание алгоритма и системы амперометрических сенсоров перекрестной чувствительности позволило создать мультисенсорные системы типа «электронный язык» для анализа органических загрязнителей окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Scholz F. (Ed.). *Electroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002. P.331.
2. Будников Г.К. Вольтамперометрия с модифицированными и ультрамикроразэлектродами / Г.К.Будников, В.Н.Майстренко, Ю.И.Муринов. М.: Наука, 1994. 239 с.
3. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К.Будников, В.Н.Майстренко, М.Р.Вяселев. М.: Мир, 2003. 608 с.
4. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии: В 2 т. / Ю.А.Золотов, Е.Н.Дорохова, В.И.Фадеева и др. М.: Высшая Школа, 1999. Т. 2. 494 с.
5. Власов Ю.Г. Мультисенсорные системы для анализа технологических растворов / Ю.Г.Власов, Ю.Е.Ермоленко, Ю.Г.Мурзина // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, №5. С.542-549.
6. Власов Ю.Г. Мультисенсорная система на основе массива неселективных химических сенсоров и метод распознавания образов / Ю.Г.Власов, А.В.Легин, А.М.Рудницкая, С.Бутгенбах, А.Элерт // Журн. приклад. химии. 1998. Т.71., Вып. 9. С.1483-1486.
7. Власов Ю.Г. Химический анализ многокомпонентных водных растворов с применением системы неселективных сенсоров и искусственных нейронных сетей / Ю.Г.Власов, А.В.Легин, А.М.Рудницкая // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, №11. С.1199-1205.
8. Компьютер и задачи выбора / Под ред. Ю.И. Журавлев. М.: Наука, 1989. 208 с. (Серия «Кибернетика – неограниченные возможности и возможные ограничения»).
9. Гилева Н.Г. Синтез и свойства полиариленафталидкетонов / Н.Г.Гилева, В.А.Крайкин, Л.Т.Ильясова, С.Н.Салазкин и др. // Высокомолекул. соед. Сер. А. 2002. Т.44, №10. С.1756-1762
10. Гилева Н.Г., Харрасова Р.А., Ильясова Л.Т., Крайкин В.А., Мусина З.Н., Салазкин С.Н., Монаков Ю.Б. Исследование закономерностей синтеза полимера на основе 4',4''-бис-(3-хлор-3фталидил)терфенила и 1,4-дифеноксibenзола // Баш. хим. журн. 2002. Т.7, №3. С.47-52
11. Страдынь Я.П. Полярография органических нитросоединений. Рига: Акад.Наук. Латв. ССР, 1961. 166 с.
12. Richard G. Brereton. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. P. 479

* * * * *

THE MULTISENSOR SYSTEM FOR VOLTAMMETRIC ANALYSIS OF MULTI-COMPONENT MIXTURES OF AROMATIC NITROCOMPOUNDS

A.V.Sidelnikov, V.N.Maystrenko, F.Kh.Kudasheva, N.V.Kuzmina, S.V.Sapelnikova

In this work multisensor system for voltammetric analysis of multi-component mixtures of aromatic nitrocompounds was developed. With the help of "Maple" package the algorithm for processing of sensor arrays responses was approbated. It includes the following steps: the construction of polynomial model of voltammetric behavior of nitroaromatic compounds mixtures, models testing and simultaneous determination of the mixture components. The multisensor system allows the quantitative determination of three-components mixtures with the concentration ratios (one component to the sum of two others) from 1:1 up to 1:5.