

УДК 543.25

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОДАВЛЕНИЯ ШУМА НА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

А. Б. Ляхов

(кафедра аналитической химии)

Проведено сравнение ряда математических методов, используемых в вольтамперметрическом анализе для удаления помех. Для эффективной фильтрации помех предложено использовать метод вейвлет-преобразования.

Шумы различной природы на поляризационных кривых существенно ограничивают аналитические возможности вольтамперметрических методов анализа.

Для математической фильтрации шумов используют методы подвижного среднего («оконный метод»), фильтры

Баттерворта, Чебышева и др., преобразование Фурье, В-сплайн [1–7].

Предложен оригинальный подход к фильтрации помех, когда отфильтрованным сигналом считается моделирующая функция, параметры которой подобраны так, чтобы

она в максимальной степени соответствовала зашумленному сигналу [8].

В практике вольтамперметрического анализа наиболее часто используют методы подвижного среднего и Фурье-преобразования. Суть метода подвижного среднего состоит в сглаживании неравномерностей сигнала, масштаб которых по оси абсцисс тем меньше, чем меньше размер заданного «окна фильтрации». Метод Фурье-фильтрации состоит в разложении вольтамперметрического сигнала в ряд Фурье и преобразовании полученного таким образом частотного спектра. Метод Фурье позволяет проводить фильтрацию периодических помех определенной частоты. Аperiodический шум этим методом не удаляется.

Предложен ряд новых математических методов, среди которых большой интерес представляет вейвлет-преобразование. Впервые метод вейвлет-преобразования был использован для анализа свойств сейсмических и акустических сигналов [9]. Математические методы, основанные на вейвлет-преобразовании, применяют для решения различных задач (распознавание образов, обработка сигналов, анализ изображений, сжатие данных, шумоподавление и т.д. [10]).

Вейвлет-преобразование состоит в разложении сигнала по базису, сконструированному из солитоноподобной функции («единичная волна» – солитон) посредством масштабных изменений и переносов [10, 11]. Результатом вейвлет-преобразования одномерного сигнала является вейвлет-спектр этого сигнала. В отличие от преобразования Фурье этот спектр является трехмерным (по одной из осей откладывается параметр, по другой – частота, по третьей – вейвлет-коэффициент). В результате появляется возможность анализировать свойства сигнала одновременно в физическом (время, координата) и в частотном пространствах. Обработывая вейвлет-спектр сигнала, мы можем отфильтровывать как периодические, так и аperiodические помехи и локальные неравномерности сигнала. Следует отметить, что данные об использовании этого метода в вольтамперметрическом анализе отсутствуют. Цель нашего исследования состояла в сравнении эффективности шумоподавления методами подвижного среднего, Фурье и вейвлет-преобразования.

Экспериментальная часть

Для исследования были использованы реальные вольтамперные кривые (рис. 1), полученные при определении мышьяка (III) методом инверсионной вольтамперметрии. Фоновым электролитом служил раствор ЭДТА с добавкой фосфорной кислоты, рабочим электродом – золотой дисковый электрод, вспомогательным – Pt-проволока, электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод.

Обработку кривых проводили на персональном компьютере с использованием программного обеспечения, разработанного в лаборатории электрохимических методов анализа Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова [8], и пакета «MATLAB».

Исследование фильтрации шума методом подвижного среднего проводили при различных размерах окна. Поскольку при однократной фильтрации этот метод не

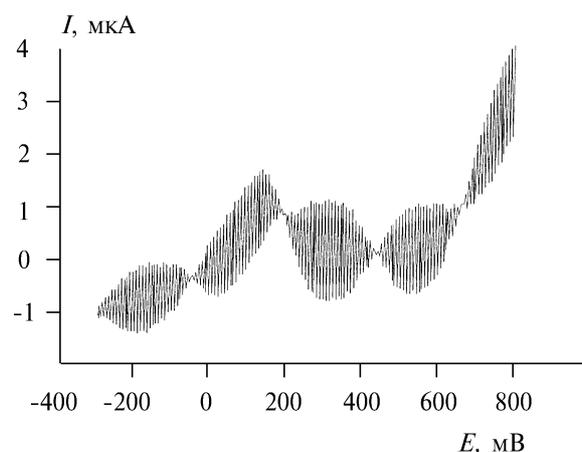


Рис. 1. Вольтамперная кривая 0,333 мкг/мл As(III). $t_s = 35$ с, $E_s = -0,7$ В, $V = 0,4$ В/с

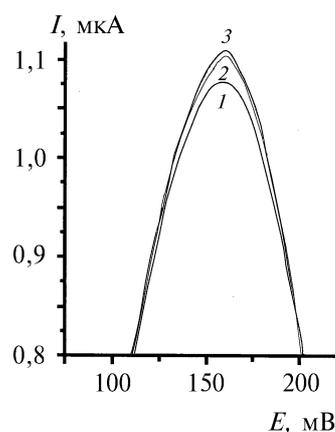


Рис. 2. Пики мышьяка, полученные после фильтрации: подвижным средним (1), методом Фурье и подвижным средним (2), вейвлет-преобразованием (3)

обеспечивает получения гладкой кривой, шумоподавление с его помощью необходимо проводить не менее 3 раз.

Проведено изучение процесса шумоподавления методом Фурье при определении диапазона удаляемых частот вручную. На Фурье-спектре видны 2 близких пика при частоте 50 Гц, что обусловлено наводками от сети переменного тока 50 Гц. Из спектра была удалена область 45–55 Гц, после чего было произведено обратное преобразование Фурье. На полученной кривой наблюдается аperiodический шум, и для получения гладкой кривой необходимо последующее применение других методов шумоподавления.

Для шумоподавления методом вейвлет-преобразования был использован программный пакет «MATLAB». Здесь, в отличие от преобразования Фурье, не требуется дополнительного сглаживания вольтамперной кривой. Кроме того, в отличие от метода Фурье, где диапазон удаляемых частот выбирается экспериментатором вручную, сглаживание проводится в полностью автоматическом режиме.

На рис. 2 представлены сигналы мышьяка после фильтрации путем трехкратного шумоподавления методом подвижного среднего (1), Фурье-фильтрации с удалением частот 45–55 Гц и последующим однократным сглаживанием методом подвижного среднего (2) и вейвлет-методом (3).

Используемый метод шумоподавления оказывает влияние на параметры вольтамперных пиков. Метод подвижного среднего приводит к снижению высоты пиков после обработки. Методом Фурье получают гладкую кривую только в сочетании с дополнительным сглаживанием. Вейвлет-преобразование позволяет получить гладкую кривую после однократной фильтрации.

Различие высот одних и тех же сигналов после удаления шума достигает 10%. Однако коэффициенты корреляции и угловые коэффициенты для градуировочных графиков, полученных при фильтрации шума разными методами, отличаются мало. Из вышесказанного следует, что метод вейвлет-преобразования перспективен для использования в вольтамперометрическом анализе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Economou A., Fielden P.R.* // *Anal. Chim. Acta.* 1995. **305**. P. 165.
2. *Lynn P.A.* An introduction to the analysis and processing of signals. London: MacMillan. 1982. Chap. 9.
3. *Chow C.W.K., Davey D.E., Mulcahy D.E.* // *Anal. Chim. Acta.* 1997. **338**. P. 167.
4. *Chow C.W.K., Davey D.E., Mulcahy D.E., Yeow T.C.W.* // *Anal. Chim. Acta.* 1995. **307**. P. 15.
5. *Zou X.Y., Mo X.Y.* // *Anal. Chim. Acta.* 1997. **340**. P. 115.
6. *Румянцев А.Ю.* Компьютеризированный многокомпонентный вольтамперометрический анализ: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2000.
7. *Economou A., Fielden P.R.* // *Anal. Chim. Acta.* 1996. **319**. P. 3.
8. *Economou A., Fielden P.R.* // *Anal. Lett.* 1997. **30**. P. 2595.
9. *Grossmann A., Morlet J.* // *SIAM J. Math. Anal.* 1984. **15**. P. 723.
10. *Астафьева Н.М.* // *Усп. физ. наук.* 1996. **166**. С. 1145.
11. *Jetter K., Depczynski U., Molt K., Niemoller A.* // *Anal. Chim. Acta.* 2000. **420**. P. 169.

Поступила в редакцию 21.06.01