

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

СПИРИДОНОВА АННА СЕРГЕЕВНА

**ПОЛИМЕТАКРИЛАТНЫЕ ОПТОДЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНОМ
ЦИФРОВОМ ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОМ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗЕ СОСТАВА
ВЕЩЕСТВ**

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель – доктор технических наук,
профессор Муравьев Сергей Васильевич

Томск – 2019

Содержание

	Стр.
Введение.....	4
ГЛАВА 1 Оптические методы многокомпонентного	
 количественного химического анализа.....	10
1.1 Химические оптические сенсоры.....	10
1.1.1 Спектрофотометрический метод.....	14
1.1.2 Цветометрические сенсоры.....	21
1.1.3 Стандартные модели представления цвета.....	23
1.2 Многокомпонентный химический анализ.....	30
1.2.1 Проблема одновременного определения нескольких	
компонентов.....	30
1.2.2 Спектрофотометрические методы многокомпонентного	
анализа.....	31
1.2.3 Цифровой цветометрический многокомпонентный анализ.....	34
1.3 Методы обработки данных многокомпонентного анализа.....	35
Выводы к главе 1.....	37
ГЛАВА 2 Однокомпонентный цифровой цветометрический анализ.....	39
2.1 Полиметакрилатный оптод.....	39
2.2 Однокомпонентный цифровой цветометрический анализ.....	40
2.3 Обоснование выбора системы представления цвета.....	43
2.4 Аппаратная реализация цифрового цветометрического анализа.....	56
2.5 Программное обеспечение цифрового цветометрического анализа	61
2.6 Пример применение однокомпонентного цифрового	
цветометрического анализа.....	63
2.6.1 Определение кобальта.....	64
2.6.2 Определение хрома.....	66
Выводы к главе 2.....	68
ГЛАВА 3 Многокомпонентный цифровой цветометрический анализ	69

3.1 Разработка метода многокомпонентного цифрового цветометрического анализа.....	69
3.1.1 Выбор цветометрического аналитического реагента.....	70
3.1.2 Выбор алгоритма обработки многомерных данных.....	70
3.1.3 Методика одновременного определения кобальта и никеля.....	76
3.2 Расширение программного обеспечения цифрового цветометрического анализатора для многокомпонентного анализа	81
Выводы к главе 3.....	84
ГЛАВА 4 Экспериментальные исследования метода многокомпонентного цифрового цветометрического анализа на примере определения кобальта и никеля.....	85
4.1 Многокомпонентный цифровой цветометрический анализ содержания кобальта и никеля в водах.....	85
4.2 Анализ проб воды из реки Томь.....	86
4.3 Анализ проб водопроводной воды.....	93
4.4 Анализ проб сточной воды машиностроительного предприятия.....	98
4.5 Время отклика.....	103
Выводы к главе 4.....	103
Заключение.....	105
Список сокращений и обозначений.....	106
Список используемой литературы.....	108
Приложение А. Акты внедрения диссертационной работы.....	119

Введение

Актуальность темы. Оптические химические сенсоры играют важную роль в промышленном и экологическом мониторинге, благодаря их малой стоимости, возможности миниатюризации и гибкости. Среди различных типов оптических химических сенсоров особой привлекательностью обладают колориметрические сенсоры (оптоды), позволяющие получать визуально наблюдаемый и сравнительно легко измеримый аналитический сигнал.

Определяемые вещества (например, тяжелые металлы), как правило, присутствуют в исследуемых объектах не индивидуально, а в виде групп из нескольких химических элементов, поэтому важно применять методы многокомпонентного анализа вместо определения отдельных компонент в пробах, т.к. при однокомпонентном определении наблюдается сравнительно низкая селективность. При этом требуются значительные дополнительные затраты времени на разделение компонентов и на устранение влияния мешающих компонентов. Одновременное определение содержания нескольких веществ в анализируемой пробе позволяет повысить производительность и расширить номенклатуру выполняемых анализов, которых требуется все больше для обеспечения надлежащего качества промышленного сырья и продукции в самых различных отраслях, повышения эффективности и качества сельскохозяйственного производства, решения экологических проблем.

Исследования в области одновременного многокомпонентного анализа развиваются по разным направлениям. Наиболее общий и традиционный подход заключается в использовании факта, что содержания разных компонентов могут формировать разные аналитические сигналы и (или) их параметры, например, оптические характеристики в различных областях спектра. Реализующее этот подход спектрофотометрическое многокомпонентное определение получило достаточно широкое распространение, хотя и приводит к значительным затратам времени на анализ в связи с большим количеством обрабатываемых данных при выявлении аналитических сигналов от разных компонентов. Также использование

методов многокомпонентного спектрофотометрического определения требует наличия у персонала лаборатории высокой квалификации как в области аналитико-химических методов, так и в сфере математических методов обработки результатов спектрофотометрических измерений. Методы, как правило, реализуются в ручном режиме и требуют достаточно больших временных затрат для проведения анализа.

Цифровое цветометрическое многокомпонентное определение в настоящее время практически не используется, так как считается, что оно не позволяет создать достаточно информативный набор исходных данных для эффективного применения. В связи с этим существует необходимость разработки метода многокомпонентного цифрового цветометрического анализа, основанного на применении полиметакрилатных оптодов и хемометрических методов обработки результатов, позволяющего определять вещества без предварительного разделения с необходимой точностью и достоверностью и с наименьшими затратами времени на проведение измерений.

Целью диссертационной работы является разработка и экспериментальные исследования экспресс-метода многокомпонентного цифрового цветометрического анализа (МЦЦА) для определения состава веществ на основе полиметакрилатных оптодов с показателями точности и достоверности, не уступающими характеристикам традиционной твердофазной спектрофотометрии.

В связи с поставленной целью в работе должны быть решены следующие **задачи**:

- исследование состояния проблемы многокомпонентного количественного химического анализа;
- выбор стандартной цветовой модели, обеспечивающей проведение цифрового цветометрического анализа с наилучшими характеристиками градуировочных зависимостей получаемых аналитических сигналов;
- разработка и программно-аппаратная реализация экспресс-метода многокомпонентного цифрового цветометрического анализа на основе полиметакри-

латных оптодов;

- экспериментальные исследования применения разработанного метода многокомпонентного цифрового цветометрического анализа для определения тяжелых металлов в пробах воды.

Методы исследования. Использованы методы теории измерений, цифровой обработки сигналов, теории погрешностей, количественного химического анализа. Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием хемометрических статистических методов PCA и PLS и с помощью специализированных программных пакетов MATLAB, Adobe Photoshop и Microsoft Excel. Программное обеспечение для МЦЦА разрабатывалось в среде графического программирования NI LabVIEW.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается сравнением результатов, полученных разработанным методом цифрового цветометрического анализа, с результатами, полученными известным методом твердофазной спектрофотометрии.

Научная новизна

1. Предложен и экспериментально обоснован с помощью агрегирования предпочтений метод выбора стандартной системы представления цвета, обеспечивающей проведение цифрового цветометрического анализа с наилучшим возможным набором характеристик градуировочных зависимостей получаемых аналитических сигналов.
2. Разработан и программно реализован экспресс-метод многокомпонентного цифрового цветометрического анализа на основе полиметакрилатных оптодов с обработкой получаемых экспериментальных многомерных данных методом PLS (проекция на латентные структуры).
3. На основе разработанного метода многокомпонентного цифрового цветометрического анализа предложена и экспериментально исследована методика одновременного определения кобальта и никеля в пробах воды, взятых в воде

реки Томь, в водопроводной воде и в сточной воде одного из машиностроительных предприятий г. Томска.

Практическая ценность работы. Результаты диссертационной работы могут быть использованы для повышения производительности и расширения номенклатуры выполняемых анализов, которых требуется все больше для обеспечения надлежащего качества промышленного сырья и продукции в самых различных отраслях, включая сельское хозяйство, пищевую и фармацевтическую промышленности, охрану окружающей среды. Разработанный многокомпонентный ЦЦА может найти применение при проведении параллельного экспресс-анализа содержания нескольких токсичных веществ без их разделения в объектах различного происхождения.

Реализация и внедрение результатов работы. Результаты исследований использованы при выполнении следующих НИР:

- грант РФФИ 14-19-00926 «Основанный на полимерных оптодах мобильный цветометрический экспресс-анализ природных и техногенных объектов на содержание опасных веществ», 2014-2016 гг.;
- грант РФФИ 18-19-00203 «Агрегирование предпочтений для решения задач обработки многомерных гетероскедастичных измерительных данных», 2018-2020 гг.

Результаты работы также используются: в лаборатории мониторинга окружающей среды Томского государственного университета при проведении экологического мониторинга; в учебном процессе отделения автоматизации и робототехники Инженерной школы информационных технологий и робототехники ТПУ. Акты внедрения приложены к диссертационной работе.

Положения выносимые на защиту

1. Предложенный метод выбора стандартной системы представления цвета на основе агрегирования предпочтений позволил рекомендовать для проведения цифрового цветометрического анализа цветовую модель RGB, обеспечиваю-

щую наилучший возможный набор характеристик градуировочных зависимостей получаемых аналитических сигналов.

2. Разработанный метод многокомпонентного цифрового цветометрического анализа обеспечивает сравнимые с твердофазной спектрофотометрией метрологические характеристики при значительно меньшем (в десятки раз) объеме исходных экспериментальных данных, требуемых для обработки многомерных данных методом PLS.
3. Результаты экспериментального МЦЦА-определения кобальта и никеля при их совместном присутствии в водах показали, что правильность и прецизионность сопоставимы с результатами, полученными ТФС, при расширенном в 3-10 раз диапазоне определения и при в $(3-4,5) \cdot 10^3$ раз меньших временных затратах.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: International Congress on Analytical Sciences (ICAS2006), Moscow, Russia, 2006; Общероссийская научная конференция с международным участием «Полифункциональные химические материалы и технологии», Томск, 2007 г.; 9th International Symposium on Measurement Technology and Intelligent Instruments (ISMTII-2009), Saint-Petersburg, Russia, 2009 г.; 13th IMEKO TC1-TC7 Joint Symposium, London, UK, 2010; XVI и XIX Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», Томск, 2010 и 2013 гг.; IX и XII Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и современные информационные технологии», Томск, 2011 и 2014 гг.; XX IMEKO World Congress, Busan, Republic of Korea, 2012 г.

Публикации. Основные результаты исследований отражены в 15 публикациях: 4 статьи в ведущих научных журналах и изданиях, рекомендуемых ВАК, в том числе 3 проиндексированы в базах данных Web of Science и Scopus; 8 статей в рецензируемых научных журналах и сборниках трудов международных и российских конференций, в том числе 1 проиндексирована в базе данных Scopus; 2 сви-

детельства о государственной регистрации программ для ЭВМ; 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 94 наименования. Работа содержит 121 страницу основного текста, включая 49 рисунка и 40 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель исследований, определены решаемые задачи, указаны научная новизна и практическая ценность результатов работы.

В первой главе «Оптические методы многокомпонентного количественного химического анализа» рассмотрены оптические методы одновременного определения нескольких компонентов и проблемы их применения; приведен обзор применяемых цветовых моделей и химических цветометрических сенсоров.

Во второй главе «Однокомпонентный цифровой цветометрический анализ» описана процедура получения полиметакрилатного оптода, проведен и экспериментально обоснован выбор стандартной системы представления цвета для проведения ЦЦА, рассмотрена аппаратно-программная реализация цифрового цветометрического анализатора, приведены результаты его практического применения.

В третьей главе «Многокомпонентный цифровой цветометрический анализ» обсуждается возможность одновременного определения нескольких веществ с помощью цифрового цветометрического анализа на базе полиметакрилатных оптодов, предложен метод проведения многокомпонентного анализа и приведено описание его аппаратно-программной реализации.

В четвертой главе «Экспериментальные исследования метода многокомпонентного цифрового цветометрического анализа на примере определения кобальта и никеля» приведены исследования разработанного метода многокомпонентного цифрового цветометрического анализа (МЦЦА) при определении Co (II) и Ni (II) при их совместном присутствии в различных водах (в воде реки Томь, в водопроводной воде и в сточной воде одного из машиностроительных предприятий г. Томска).

ГЛАВА 1

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Рассмотрены оптические методы одновременного определения нескольких компонентов и проблемы их применения. Приведен обзор применяемых цветовых моделей, химических и цветометрических сенсоров. Рассмотрен спектрофотометрический метод определения состава веществ в видимой области электромагнитного диапазона и принцип действия, применяемых средств измерений. Также описаны методы, применяемые при проведении многокомпонентного количественного химического анализа.

1.1 Химические оптические сенсоры

Одна из самых важных задач аналитического приборостроения состоит в том, чтобы устанавливать связь между содержанием вещества и некоторым измеряемым свойством, и использовать полученные закономерности для выбора способов определения концентраций и необходимых средств измерения.

Химический сенсор – это устройство, которое избирательно реагирует на химический объект посредством химической реакции и, используется для количественного или качественного определения вещества [14]. Другими словами химические сенсоры – это устройства, с помощью которых без отбора исследуемой пробы и без предварительной подготовки можно получать информацию о химическом составе смеси, в которую помещен датчик [27].

Химический сенсор позволяет:

- определять вещество непосредственно в анализируемом объекте;
- проводить непрерывное определение в режиме реального времени;
- проводить миниатюризацию;
- снизить стоимость анализа в условиях массового производства;
- осуществлять анализ в труднодоступных местах (в реакторах, энергетических установках);

- создавать комбинации с подобными устройствами другого типа и назначения [18].

Обычно при обсуждении химических сенсоров и их свойств в их состав не включают системы разделения и концентрирования веществ, а также устройства обработки сигнала.

Обобщенная структура химического сенсора приведена на рисунке 1.1.

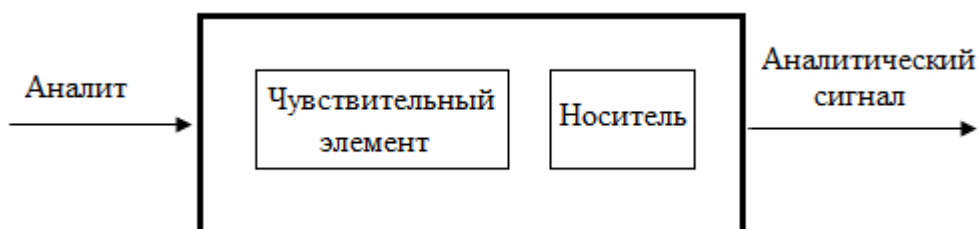


Рисунок 1.1 – Обобщенная структура химического сенсора

При функционировании химический сенсор выполняет две функции – распознавание и преобразование. Он состоит из химического чувствительного элемента (селективного слоя), который дает отклик на изменение содержания определяемого вещества и его присутствие. Селективный слой преобразует энергию, которая возникает в процессе реакции с определяемым компонентом, в оптический или электрический сигнал, который далее измеряется с помощью электронного и/или светочувствительного устройства. Этот сигнал называется аналитическим, поскольку дает непосредственную информацию о составе [14].

Сенсоры могут работать на химических принципах, когда в результате химического взаимодействия определяемого компонента с селективным слоем (функцию химического преобразователя выполняет селективный слой) возникает аналитический сигнал, и на физических принципах, когда проводится измерение физического параметра (поглощение света, отражение света, проводимость). Универсального принципа разработки сенсора не существует. Для каждой поставленной задачи необходим свой подход. Существуют различные виды сенсоров (см. таблицу 1.1), основанные на измерении различных видов физических величин (электрических, оптических, термических или гравиметрических), значения которых пропорциональны содержаниям определяемого вещества [1].

Рассмотрим подробнее *оптические сенсоры* (выделены цветом в таблице 1.1) [76, 84]. Оптические химические сенсоры работают на принципах поглощения или отражения света. Отличие этих сенсоров от остальных в том, что они нечувствительны к радиационным и электромагнитным полям и способны передавать аналитический сигнал без искажений. Кроме того, они имеют невысокую стоимость.

Таблица 1.1 – Виды химических сенсоров

Измеряемая величина	Вид сенсора
Измерение проводимости	Органические полупроводники
	Полупроводники металл-оксид
Измерение потенциала	Твердотельные газовые сенсоры
	Полевые транзисторы
	Ион-селективные электроды
Измерение тока	Амперометрические сенсоры
Измерение резонансной частоты	Сенсоры на поверхностных акустических волнах
	Пьезоэлектрические кварцевые резонаторы
Измерение оптических свойств	Сенсоры на основе: рассеяния, отражения света пропускания/поглощения света люминесценции флуоресценции
Термические эффекты	Термические/ калориметрические сенсоры
	Пеллисторы

В зависимости от типа оптических сенсоров их действие основано на следующих принципах:

- поглощения света (абсорбция);
- отражения света;
- люминесценции;
- флуоресценции.

При этом анализируются зависимости оптических свойств среды от концентрации определяемых веществ.

Поглощением (абсорбцией) света называется явление потери энергии световой волной, проходящей через вещество. В результате поглощения интенсивность света при прохождении через вещество уменьшается [2].

Отражение света представляет собой изменение направления светового луча на границе раздела двух различных сред таким образом, что луч возвращается в среду, из которой он возник. Возможны два типа отражения. Первый – зеркальное отражение, в котором угол падения волны на поверхность равен углу отражения. Второй – диффузное отражение, при котором падающий луч отражается от поверхности под многими углами. Это происходит если свет падает на неровную поверхность неоднородного неметаллического материала [2].

Люминесценция – это нетепловое свечение вещества, происходящее после поглощения им энергии возбуждения. В зависимости от механизма возбуждения можно выделить фотолюминесценцию (при возбуждении светом) и хемилюминесценцию (при возбуждении химическими реакциями) [2].

Флуоресценция включает излучение света молекулами, предварительно возбужденными поглощением света и обеспечивает чрезвычайно чувствительные методы преобразования, которые широко используются в оптических сенсорах [2].

Из оптических химических сенсоров широко распространены сенсоры на основе волоконной оптики. В них на торце световода иммобилизуется реагент на каком-нибудь носителе. Аналитические возможности сенсора и оптический диапазон его применения определяет характеристика материала световода. Сенсор, оптическое волокно которого изготовлено из кварца, работает в широком диапазоне спектра, включая ультрафиолетовую его часть. Для полимерного материала область длин волн находится за пределами более 450 нм. Если оптоволокно изготовлено из стекловолокна, то диапазон длин волн охватывает видимую область спектра. Такие устройства имеют невысокую стоимость [27]. Химически активный материал разрабатывается с помощью подобранных или синтезированных красителей, иммобилизованных в полимерной матрице. Луч света, который распространяется по оптическому волокну, опрашивает химическое покрытие. Когда происходит взаимодействие с определяемым веществом полярность красителей изменяется, и в результате происходят изменения в спектре [27]. Классическая спектрофотометрия в видимой и ультрафиолетовой областях также применяет оп-

тические химические сенсоры. В большинстве случаев к системе приходится добавлять реагент или реагенты, которые при взаимодействии с аналитом дают окрашенное соединение, поглощающее свет той же длины волны, какой обладает и падающее излучение [14]. Этот метод требует громоздкого и дорогостоящего оборудования.

В оптических химических сенсорах используются двухфазные системы. Одной из фаз является твердый субстрат, например мембрана (биоплёнка [71]), на поверхности или в объеме которой иммобилизован аналитический реагент [13]. Цвет мембраны меняется в присутствии раствора аналита. Такие химические сенсоры называют оптодами [7, 15].

Разрабатывают рН-чувствительные оптоды для измерения физиологических значений рН, так как у оптодов нет электрических контактов, не нужен элемент сравнения и его можно сделать миниатюрным. В оптодах для измерения рН используют кислотно-основные индикаторы, меняющие свою окраску при изменении рН. Также оптоды широко используют для определения металлов, так как существует множество комплексообразующих реагентов, которые дают окрашенные комплексы с ионами металлов. Кроме того оптоды применяют в качестве биосенсоров, основанных на применении флуоресцентного красителя, связанного с торцевой поверхностью оптического волокна [14].

В работе [23] приведен обзор оптических химических сенсоров с иммобилизованными хромофорными органическими реагентами, которые можно использовать самостоятельно или в качестве датчиков в портативных анализаторах или других компактных приспособлениях для анализа жидкостей на тяжелые металлы.

1.1.1 Спектрофотометрический метод

Спектрофотометрия – это измерение интенсивности спектра поглощения при определенной длине волны, соответствующей максимуму кривой поглощения исследуемого вещества [17].

Спектрофотометрические методы анализа основываются на спектрально-

избирательном поглощении световой энергии монохроматического потока, когда он проходит через исследуемый раствор [17]. Это позволяет определять концентрации разных компонентов окрашенных смесей, которые имеют максимум поглощения при разных длинах волн в различных областях видимого спектра (400-700 нм), а также в ультрафиолетовой (200-400 нм) и инфракрасной (>700 нм) областях, см. рисунок 1.2. В диссертационной работе основное внимание уделено применению оптических методов анализа в видимой области спектра.

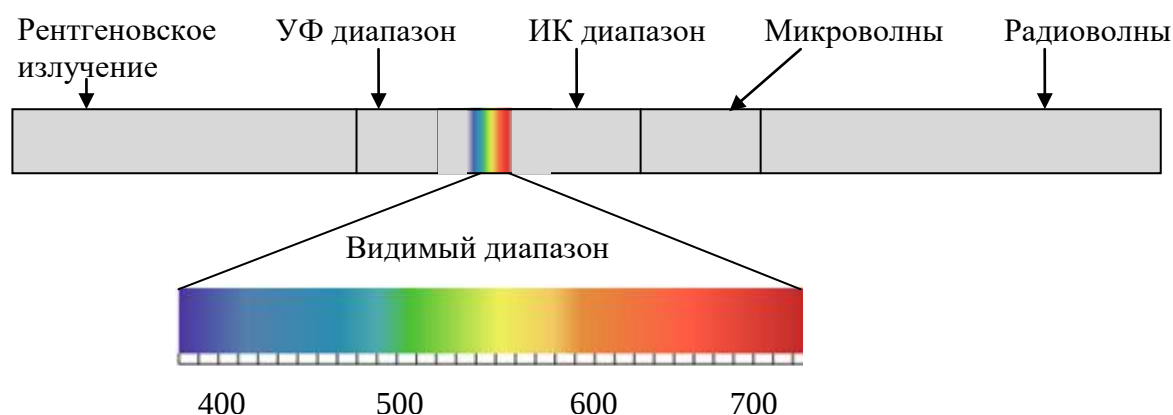


Рисунок 1.2 – Электромагнитный спектр

Спектрофотометрия широко используется при анализе строения и состава разных соединений, например, для количественного и качественного определения веществ (определения элементов в сплавах, металлах, разных технических объектах).

В спектрофотометрии в качестве аналитического сигнала выступает оптическая плотность A , которая связана с концентрацией светопоглощающих частиц основным законом светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера. Он описывает ослабление интенсивности потока при прохождении через слой вещества монохроматического излучения [18]. В спектрофотометрии его обычно записывают как:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (1.1)$$

где ε – коэффициент поглощения,

l – длина оптического пути (толщина поглощающего слоя),

C – концентрация поглощающих частиц.

На рисунке 1.3 показана прямая линия, проходящая через начало координат,

которая представляет собой зависимость оптической плотности A от концентрации раствора C . Коэффициент поглощения ε определяется наклоном прямой и характеризует чувствительность фотометрической реакции.

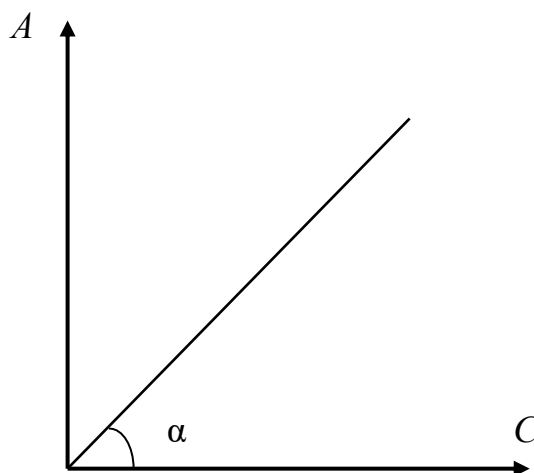


Рисунок 1.3 – Зависимость оптической плотности A от концентрации C

При проведении количественного спектрофотометрического анализа используются два закона – основной закон светопоглощения (1.1) и закон аддитивности оптических плотностей (1.2).

Уравнение (1.1) применяется при выполнении следующих условий [18]:

- поток лучей излучения должен быть плоскопараллелен, а излучение – монохроматично;
- должна быть однородная поглощающая среда;
- при используемой длине волны поглощать должны частицы одного типа, концентрация которых точно известна;
- должно присутствовать только светопоглощение;
- ничто не должно изменять концентрацию поглощающих частиц.

На практике данные условия не всегда выполняются, что может приводить к отличиям экспериментальных значений от истинных, и к нарушению линейной зависимости оптической плотности от концентрации $A = f(C)$.

Когда в растворе находятся светопоглощающие частицы нескольких типов, не взаимодействующих между собой, оптическая плотность описывается законом аддитивности оптических плотностей Фирордта [18]:

$$A = \varepsilon_1 \cdot l \cdot C_1 + \varepsilon_2 \cdot l \cdot C_2 + \dots + \varepsilon_n \cdot l \cdot C_n = l \sum_i \varepsilon_i C_i, \quad (1.2)$$

где C_i – концентрация частиц i -го типа;

ε_i – молярный коэффициент поглощения частиц i -го типа.

На законе аддитивности оптических плотностей основаны практически все способы спектрофотометрического анализа многокомпонентных смесей. Для строгого соблюдения этого закона необходимо выполнение тех же условий, что и для соблюдения основного закона светопоглощения, и, кроме того, отсутствие физико-химических взаимодействий между поглощающими частицами.

Для обеспечения селективности в спектрофотометрии используют разные способы. Основной из них – это пробоподготовка, которая играет ключевую роль, так как перед измерением оптической плотности необходимо проводить фотометрическую (цветную) реакцию, то есть перевод исследуемого компонента в химическую форму, которая интенсивно поглощает свет.

Для разработки высокоселективных спектрофотометрических методик необходимо использовать для цветной реакции селективные реагенты, правильно выбирать условия проведения реакции, а в некоторых случаях и устранения мешающих компонентов. Кроме того, для увеличения селективности, и для одновременного определения нескольких компонентов применяют специальные способы обработки спектров [18].

Спектрофотометрический анализ способен обеспечивать высокую точность измерения. Для увеличения чувствительности в данном методе оптическую плотность исследуемых смесей определяют спектрофотометром. Метод может быть использован для анализа как одного вещества в растворе, так и нескольких компонентов раствора, которые химически друг с другом не взаимодействуют. Спектрофотометрия применяется для исследования окрашенных смесей, поглощающих свет в видимом диапазоне спектра, и для работы с прозрачными растворами, поглощающими излучение в инфракрасных и ультрафиолетовых диапазонах спектра.

Существует два основных класса устройств: с одним и с двумя лучами.

Спектрофотометр с двойным лучом сравнивает интенсивность света между двумя путями света, один путь содержит контрольный образец, а другой – исследуемый образец. Однолучевой спектрофотометр измеряет относительную интенсивность света пучка до и после установки тестового образца. Использование двулучевых приборов проще и стабильнее, однолучевые приборы имеют больший динамический диапазон и оптически проще и компактнее.

Рассмотрим кратко принцип работы однолучевого спектрофотометра, схема которого показана на рисунке 1.4.

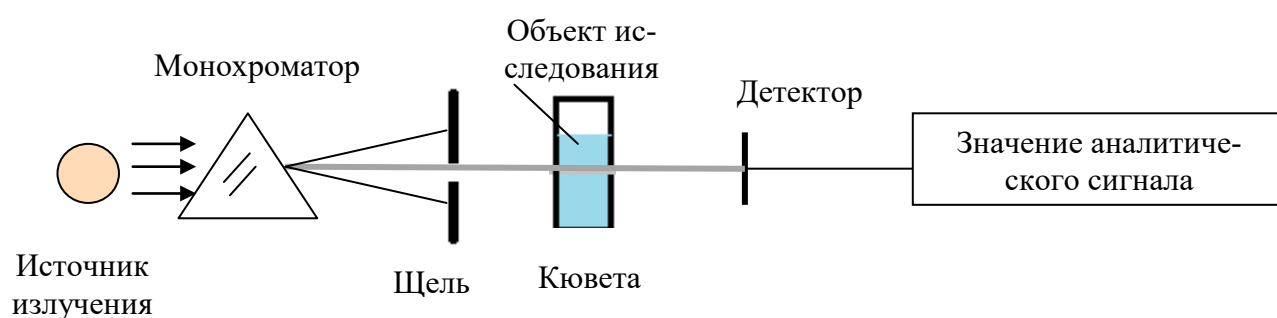


Рисунок 1.4 – Схема однолучевого спектрофотометра

Источниками излучения чаще всего выступают источники непрерывного спектра. Обычно в ультрафиолетовой области для работы применяются дейтериевые газоразрядные и водородные лампы, а в видимом диапазоне – лампы накаливания вольфрамовые.

Монохроматор спектрофотометра содержит дифракционную решетку для получения аналитического спектра. Решетка может быть подвижной или фиксированной. Если используется один *детектор*, такой как фотоумножитель или фотодиод, решетку можно сканировать поэтапно, чтобы детектор мог измерять интенсивность света на каждой длине волны. Также могут использоваться массивы детекторов, такие как устройства с зарядовой связью или фотодиодные массивы. В таких системах решетка фиксирована, а интенсивность каждой длины волны света измеряется другим детектором в массиве. Кроме того, большинство современных спектрофотометров инфракрасной области используют метод преобразования Фурье для получения спектральной информации. Этот метод называется инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье.

Кюветы – это прозрачные сосуды с плоскопараллельными гранями, которые изготовлены из прозрачного материала (при $\lambda > 350$ нм применяются кюветы стеклянные, при $\lambda < 350$ нм используют кюветы кварцевые). Для анализа газов и растворов в потоке применяют кюветы специальных конструкций.

При проведении измерений свет от источника лампы пропускается через монохроматор, который раскладывает свет до «радуги» длин волн через вращающуюся призму и выводит узкие полосы пропускания этого спектра через механическую *щель* на выходной стороне монохроматора. Эти полосы пропускания передаются через исследуемый образец. Затем плотность потока фотонов передаваемого или отраженного света измеряется с помощью детектора (фотодиода, устройства с зарядовой связью или другого светочувствительного датчика). Затем коэффициент пропускания или коэффициент отражения для каждой длины волны исследуемого образца сравнивают с значениями передачи или отражения от образца сравнения.

В качестве примера на рисунке 1.5 показаны коммерчески доступные спектрофотометры Unico 2804 (производитель: United products and instruments, США) и UV 1800 (производитель: Shimadzu Europa (analytical and measuring instruments), Германия).



а



б

Рисунок 1.5 – Спектрофотометры: а) Unico 2804, б) UV 1800

Очевидным преимуществом спектрофотометров является возможность изменения длины волны и записи всего спектра (сканируя спектр или используя многоканальную систему регистрации). Кроме того, спектрофотометры позволя-

ют получить излучение значительно более высокой степени монохроматичности. Это приводит к увеличению точности измерений и расширению диапазона измеряемых значений оптической плотности [18]. В таблице 1.2 в качестве примера представлены характеристики спектрофотометров, приведенных на рисунке 1.5.

Таблица 1.2 – Характеристики некоторых спектрофотометров

Спектрофотометр	Характеристика	Значение
UV 1800	спектральный диапазон длин волн, нм	190 ... 1100
	диапазон измерений спектральных коэффициентов пропускания, %	0 ... 100
	диапазон измерений оптической плотности, Б	0,0 ... 4,0
	диапазон показаний оптической плотности, Б	минус 4,0 ... 4,0
	предел допускаемой абсолютной погрешности измерения коэффициентов пропускания спектра, %	± 1
	спектральный интервал, нм	1,0
	предел допускаемой абсолютной погрешность установки длины волны, нм	$\pm 0,1$
	разрешение, нм	0,1
	уровень рассеянного света, %	0,02
	дрейф показаний, Б/ч, не более	0,0003
	отклонение нулевой линии от среднего значения, Б, не более	0,00005
	габаритные размеры (Д×Ш×В), мм	450×490×270
	масса, кг	15
Unico 2804	спектральный диапазон длин волн, нм	190 ... 1100
	диапазон измерений спектральных коэффициентов пропускания, %	1 ... 99
	диапазон измерений оптической плотности, Б	0,0 ... 3,0
	диапазон показаний оптической плотности, Б	минус 0,3 ... 3,0
	предел допускаемой абсолютной погрешности измерения коэффициентов пропускания спектра, %	$\pm 0,5$
	спектральный интервал, нм	1,8
	предел допускаемой абсолютной погрешность установки длины волны, нм	$\pm 1,0$
	разрешение	0,1 нм
	уровень рассеянного света, %	0,1
	дрейф показаний, Б/ч, не более	$\pm 0,001$
	отклонение нулевой линии от среднего значения, Б, не более	$\pm 0,001$
	Габаритные размеры (Д×Ш×В), мм	720×525×370
	Масса, кг	27

Когда световой поток проходит через исследуемый раствор его интенсивность становится меньше за счет светопоглощения определяемым компонентом, и за счет других проявлений, например, поглощения другими веществами раствора,

растворителем, материалом кюветы, отражения света. В спектрофотометрии для устранения данных эффектов применяют растворы сравнения. Чаще всего это растворы контрольного опыта, которые содержат все вещества исследуемого раствора, кроме определяемого компонента или растворитель. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора относительно оптической плотности раствора сравнения, поместив их в одинаковые кюветы. Проведение измерения может проводиться по однолучевой или двухлучевой схеме в зависимости от конструкции применяемого спектрофотометра [18].

Спектрофотометры чаще всего применяются для анализа жидких веществ и требуют обязательного проведения пробоподготовки и высокой квалификации оператора. Кроме того, они обладают высокими габаритным размером и массой (см. таблицу 1.2), что затрудняет их применение для организации экспресс-анализа, особенно в полевых условиях.

1.1.2 Цветометрические сенсоры

Среди различных видов оптических химических сенсоров выделяют цветометрические датчики, которые способны распознавать аналиты посредством регистрации интенсивности изменения цвета. Это позволяет получать визуально наблюдаемый и сравнительно просто измеряемый аналитический сигнал. При этом, измерение аналитического сигнала возможно с помощью, как спектрофотометра, так и с использованием цифровой видео- или фотокамеры [46, 70], офисного сканера [79], устройства на базе полупроводниковых фотоприемников, переносных оптоволоконных спектрометров, связанных с ноутбуком или смартфоном [51, 65, 68, 73].

Изображение оптодов вводится в компьютер, где их цвет представлен в одной из стандартных трехкомпонентных цветовых систем (RGB, XYZ, $L^*a^*b^*$ и др. [55]), рассмотренных в п. 1.2.3.

После этого полученное изображение обрабатывается и интерпретируется с использованием специального программного обеспечения [28, 30]. Цветометрические данные затем используются для построения калибровочных кривых, кото-

рые можно рассматривать как цветовые шкалы [82].

Одним из основных этапов получения оптода является иммобилизация специального цветометрического реагента в твердую матрицу в виде небольшого размера пластинки или пленки (см. п. 2.3). Реагент обеспечивает экстракцию анализируемого вещества в чувствительный материал и формирование оптического отклика, пропорционального определенному изменению концентрации аналита. Выбор материала матрицы зависит от таких параметров, как восприимчивость аналита, механическая прочность и способность к иммобилизации. В качестве твердой матрицы могут быть использованы различные виды носителей, например целлюлоза (в частности, бумага) [39, 46, 47], ионообменные мембраны и волокнистые материалы [70], люминесцентный меченый фермент-носитель [43], диоксиды кремния [41], полиуретановая пена [67] или различные другие полимерные материалы [50, 58, 68, 91].

В работе [47] для контроля окружающей среды предложен бумажный цветометрический датчик, который позволяет быстро и без сложных процедур определять наличие ионов ртути в объекте. Химические сенсоры на основе мультифлюидной бумаги предназначены для анализа пищевых продуктов и воды [46]. Оптод для обнаружения меди, кадмия, цинка и ртути был разработан путем иммобилизации дитизона на триацетилцеллюлозной мембране [39].

Работа [43] показывает, что оптико-химическое зондирование, осуществляемое непосредственно в твердой подложке, позволяет обнаружить внутреннюю среду биокатализатора количественно и в реальном времени. Полиуретановая пена успешно применяется как для обнаружения, идентификации и количественного определения токсичных диоксидов кремния [41] так и определения ионов кобальта, железа и нитритов в воде [67].

В соответствии с [61], оптический аналитический метод, в котором в качестве первичного измерительного преобразователя используется оптод, полученный из реагентов, иммобилизованных в твердой матрице, мы будем называть *цифровым цветометрическим анализом (ЦЦА)*.

ЦЦА имеет много успешных применений при определении ионов тяжелых

металлов и других неорганических токсичных веществ [40, 72, 93] и органических опасных веществ [51, 54]. Авторы указанных работ показали, что результаты ЦЦА хорошо согласуются с результатами, полученными методом газовой хроматографии. В этих примерах сенсорные материалы используются не только в твердой фазе, но и в жидкой среде. Это также справедливо при определении содержания микробов путем измерения рассеяния света бактериальными клетками в жидком образце [94]. При этом можно определять концентрацию бактериальных клеток путем совместного использования методов ЦЦА и турбидиметрии, когда значения цветности на основе мутности назначаются так называемым стандартным образцам мутности Мак-Фарланда. Этот подход снижает стоимость определения по сравнению с обычной спектрофотометрией, спектрофлуориметрией или специальной нефелометрией [94].

Оптические химические сенсоры играют фундаментальную роль в экологическом и промышленном мониторинге, благодаря их низкой стоимости, малым размерам и большой гибкости [64, 74, 75, 81]. Химические оптические сенсоры, в том числе и цветометрические, применяются как для нахождения одного компонента, так и для одновременного определения нескольких компонентов в смеси.

1.1.3 Стандартные модели представления цвета

При цифровом описании цвета необходимо учитывать специфику аппаратуры для ввода/вывода изображений. Существуют различные цветовые модели, отличающиеся физическими способами воспроизведения цвета. Цветовые модели позволяют математически описать определенные области видимого спектра посредством смешивания нескольких *основных цветов*, число которых обычно выбирается равным трем.

Основные цвета разбиваются на оттенки по яркости (от тёмного к светлому), и каждому присваивается цифровое значение (например, самой темной – 0, самой светлой – 255). Таким образом, любой цвет раскладывается на оттенки основных цветов и обозначается его набором цифр – цветовых координат. При выборе цветовой модели можно определять трехмерное цветовое координатное про-

пространство, внутри которого каждый цвет представляется точкой [34]. Такое пространство называется *пространством цветовой модели*.

Профессиональное графическое программное обеспечение обычно позволяет работать с несколькими цветовыми моделями (системами): RGB, HSL, XYZ, $L^*a^*b^*$ и др. – каждая из которых имеет свою область применения. Цветовая система задает соответствие между воспринимаемыми человеком цветами и цветами, формируемыми на устройствах вывода изображений.

Рассмотрим кратко особенности основных цветовых моделей, подробное описание и применение которых приведено в работах [12, 36, 86, 89].

Цветовая модель RGB. В основе этой одной из наиболее распространенных цветовых моделей лежит воспроизведение любого цвета путем сложения трех основных цветов: красного (Red), зеленого (Green) и синего (Blue). Цвет представляется набором из трех значений, указывающих на содержание в нем соответствующей компоненты – R , G или B . Поскольку RGB модель основана на сложении цветов, ее относят к классу *аддитивных* (additive) моделей.

Цветовым пространством RGB модели является единичный куб, показанный на рисунке 1.6, который лежит в основе построения представляющих цвета кодов.

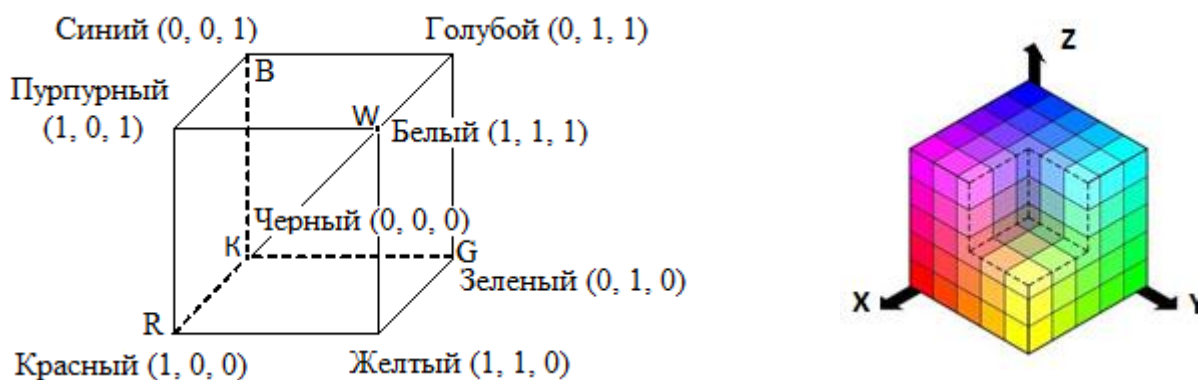


Рисунок 1.6 – Цветовое пространство RGB модели

В начале координат (точка K) все составляющие цвета равны нулю, излучение отсутствует, т.е. это точка черного цвета [33]. В максимально удаленной от нее (противоположной) точке W куба все составляющие имеют максимальное значение, что соответствует белому цвету. На линии KW , соединяющей эти точки

(по диагонали куба), располагаются все серые оттенки: от черного до белого. Три ближайшие к началу координат K вершины куба соответствуют чистым исходным цветам (красному R , синему B и зеленому G); остальные три вершины отражают двойные смешения исходных цветов (голубой, желтый и пурпурный). Эта модель позволяет работать со всеми существующими цветами.

В системе RGB каждый основной цвет характеризуется интенсивностью (яркостью), которая может принимать 256 значений – от 0 до 255 [34]. Поэтому можно смешивать цвета в различных пропорциях, изменяя яркость каждой составляющей (рисунок 1.7).

Для примера на рисунке 1.7 показана точка J цветового пространства модели RGB, приведен ее цвет и значения координат в данной системе представления цвета.

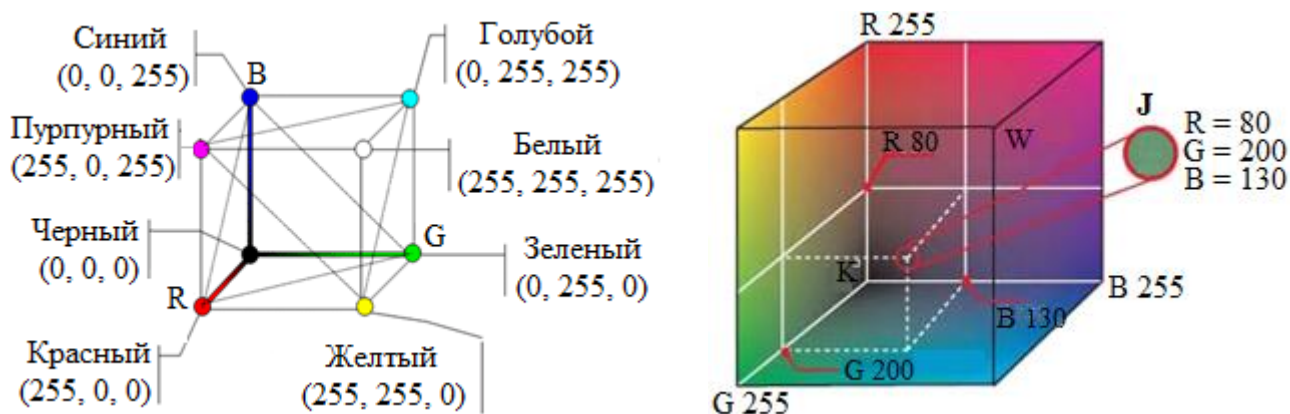


Рисунок 1.7 – Числовое представление цвета модели RGB

Особенностью этой модели является то, что воспроизведение цвета зависит от характеристик устройств вывода изображений, то есть цвета одного и того же изображения могут различаться на разных мониторах.

Данная модель применяется для описания цвета в проходящем или излучаемом свете. Например: в работе [19] показано применение системы RGB для оцифровки цвета объектов с использованием современных датчиков; в работе [48, 49] – с использованием Adobe Photoshop.

Цветовая модель XYZ. Международной комиссией по освещению CIE (International Commission on Illumination) в 1931 году была разработана стандарт-

ная цветовая модель XYZ на основе зрительных возможностей наблюдателя, которые были изучены и зафиксированы в ходе проведения длительных исследований человеческого зрения. В модели XYZ реальные цвета были заменены тремя не воспроизводимыми цветами, условно названными X , Y и Z , которые были стандартизированы по длине волны и имеют фиксированные координаты в координатной плоскости xu (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Координаты модели XYZ в координатной плоскости xu

	R	G	B
X	0,72	0,28	0,18
Y	0,27	0,72	0,08
L , нм	700,0	564,1	435,1

По полученным данным был построен треугольник цветности, описывающий цветовой тон (рисунок 1.8).

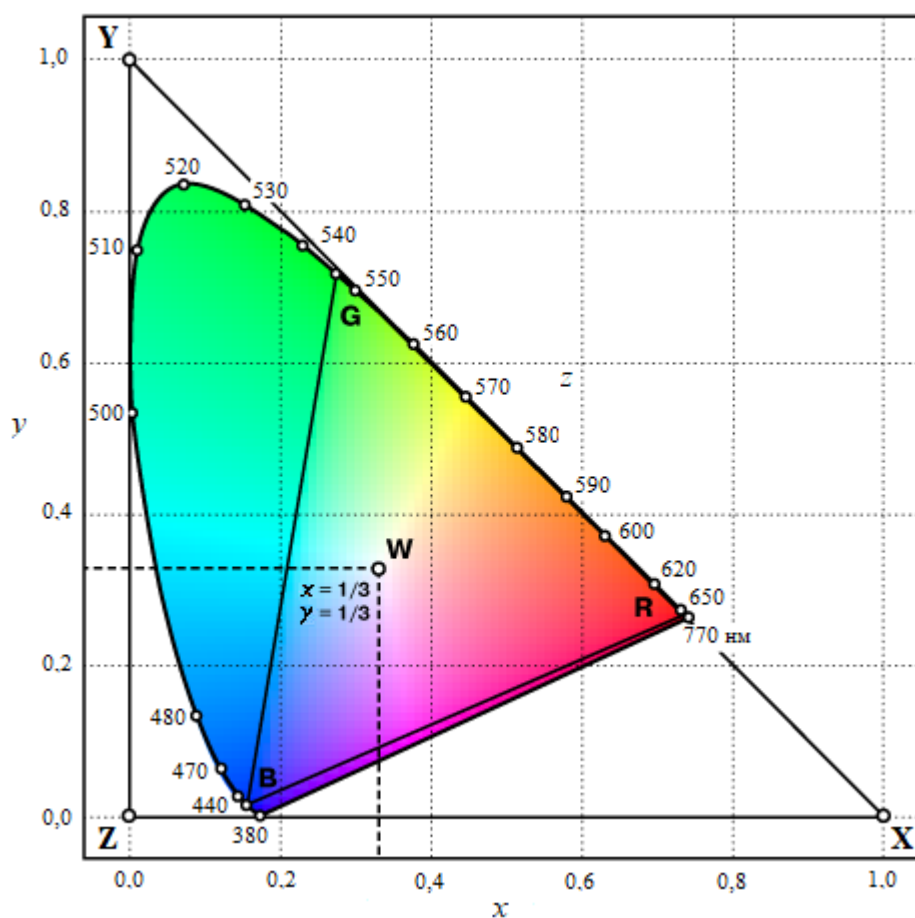


Рисунок 1.8 – Треугольник цветности

Цвета X , Y и Z выбраны таким образом, чтобы полученный треугольник цветности, охватывал всю видимую область спектра, а расчеты яркости были наиболее простыми. Все оттенки, видимой области спектра, расположены внутри замкнутой кривой. В точке W цветового треугольника находится белый цвет, задаваемый координатами $x = y = 1/3$.

Для описания яркости вводят дополнительную ось, проходящую через точку белого цвета. В результате получают цветовое пространство модели XYZ, приведенное на рисунке 1.9. На цветовом пространстве модели XYZ также показана точка J, координаты которой в данной системе следующие: $X = 28$, $Y = 45$, $Z = 28$.

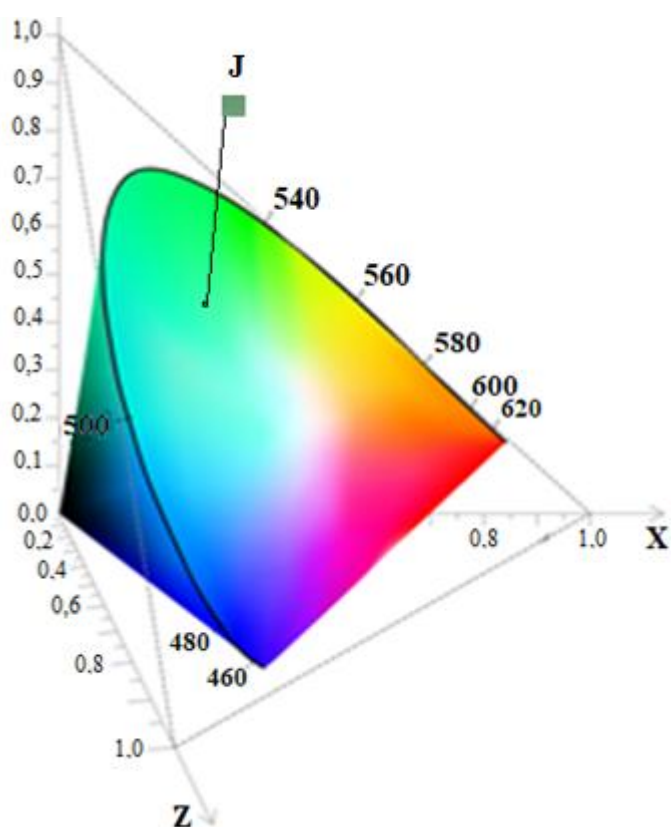


Рисунок 1.9 – Цветовое пространство модели XYZ

Основным недостатком этой системы является то, что используя её, можно определить только совпадение или различие двух цветов, но расстояние между двумя точками этого цветового пространства не соответствует зрительному восприятию различия цветов.

Все цветовые модели могут быть преобразованы в систему XYZ, так как она определяет правила смешивания цветов и охватывает все цвета видимой области

спектра.

Цветовая модель HSL. Рассмотренные выше модели ориентированы на работу с цветопередающей аппаратурой и основаны на смешении трех основных цветов. Модель HSL опираются на интуитивные понятия тона, насыщенности и светлоты. *Цветовой тон (Hue)* позволяет различать основные цвета, такие, как красный, зеленый, синий и изменяется от 0° до 360° (каждое значение соответствует одному цвету). *Насыщенность (Saturation)* цвета показывает, насколько данный цвет отличается от монохроматического («чистого») излучения того же светового тона. Насыщенность характеризует степень ослабления (разбавления) цвета белым и позволяет отличать розовый от красного, голубой от синего и изменяется от 0 до 100 %. *Светлота (Lightness)* – это различимость участков, сильнее или слабее отражающих свет. Светлота изменяется от 0 до 100 % (от черного к белому).

Цветовое тело модели HSL представляет собой двойной конус (рисунок 1.10 б), в основании которого лежит круг чистых цветов (рисунок 1.10 а), нижней вершине конуса соответствует черный цвет ($L = 0\%$), верхней – белый ($L = 100\%$).

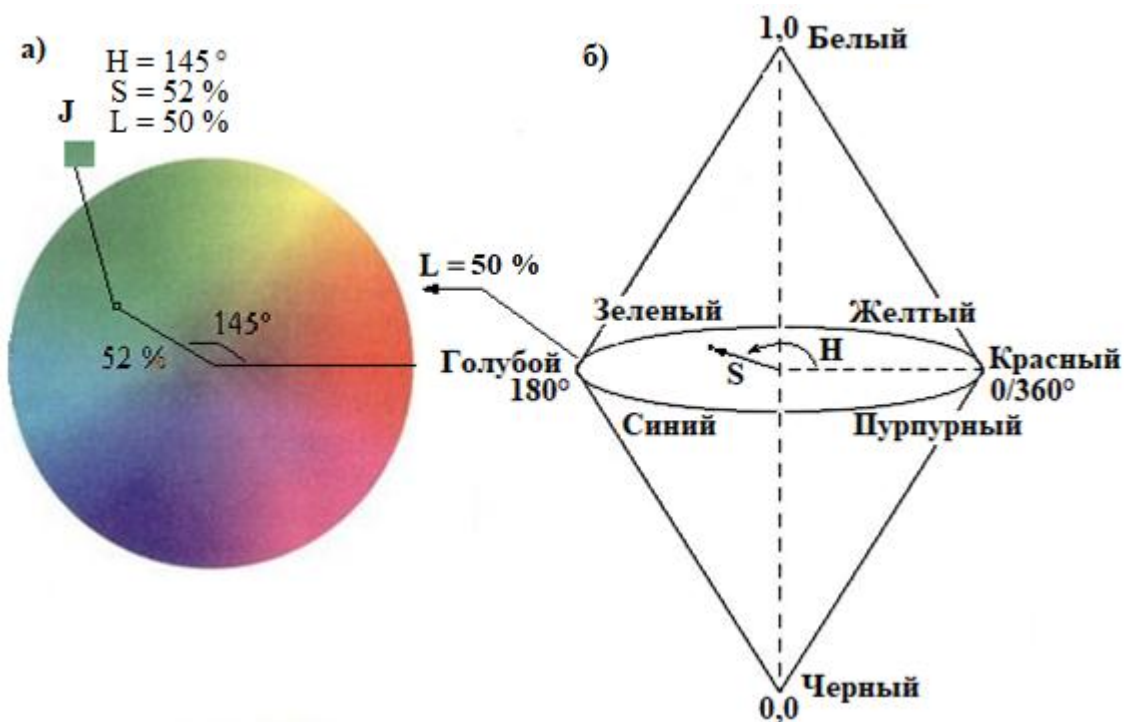


Рисунок 1.10 – Цветовое тело модели HSL

Между вершинами проходит вертикальная ось цветового тела, которая представляет собой нейтральные серые цвета, изменяющиеся по светлоте от белого до черного. На рисунке 1.10 а показана точка J и ее значения в системе HSL.

Данная система предназначена в основном для применения в областях, связанных с созданием цветных покрытий (лакокрасочная, полиграфическая и др. отрасли). Недостатком модели HSL является необходимость преобразовывать ее в модель RGB для отображения на экране монитора и в другие модели для получения полиграфического оттиска [36].

Модель $L^*a^*b^*$. Основной целью при разработке модели $L^*a^*b^*$ было устранение нелинейности системы XYZ с точки зрения человеческого восприятия. В системе $L^*a^*b^*$ координата L означает светлоту (в диапазоне от 0 до 100 %), координата a обозначает позицию между зеленым и красным, координата b – между синим и желтым цветами. На рисунке 1.11 представлены диапазоны компонент a и b для двух значений светлоты 25 и 75 %.

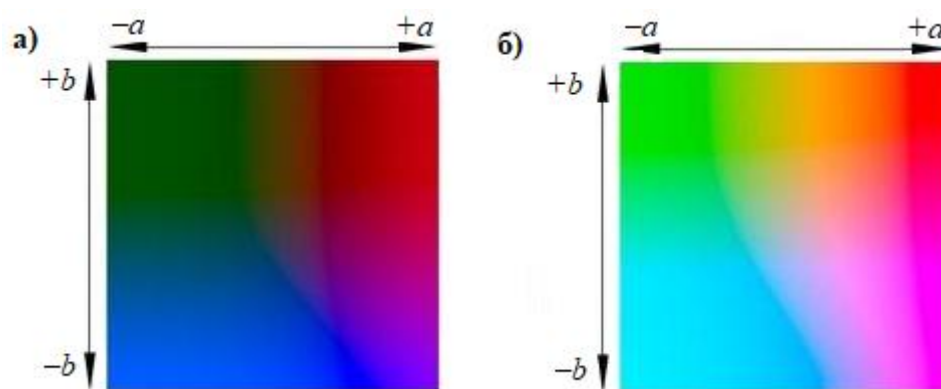


Рисунок 1.11 – Диапазоны компонент a и b для двух значений светлоты:

а) 25 %; б) 75 %

Яркость в этой модели не связана с цветом, поэтому с ее помощью удобно регулировать контраст, резкость и другие светопоказатели независимо от цвета.

На рисунке 1.12 цветовое тело модели $L^*a^*b^*$, на котором показаны значения точки J, полученные в данной системе.

Данную модель используют в основном в обработке изображений и для конвертации их из одной цветовой модели в другую без потерь.

Цветовая модель $L^*a^*b^*$ является аппаратно-независимой системой и опре-

деляет цвета без учета индивидуальных особенностей устройства (принтера, монитора и т.д.).

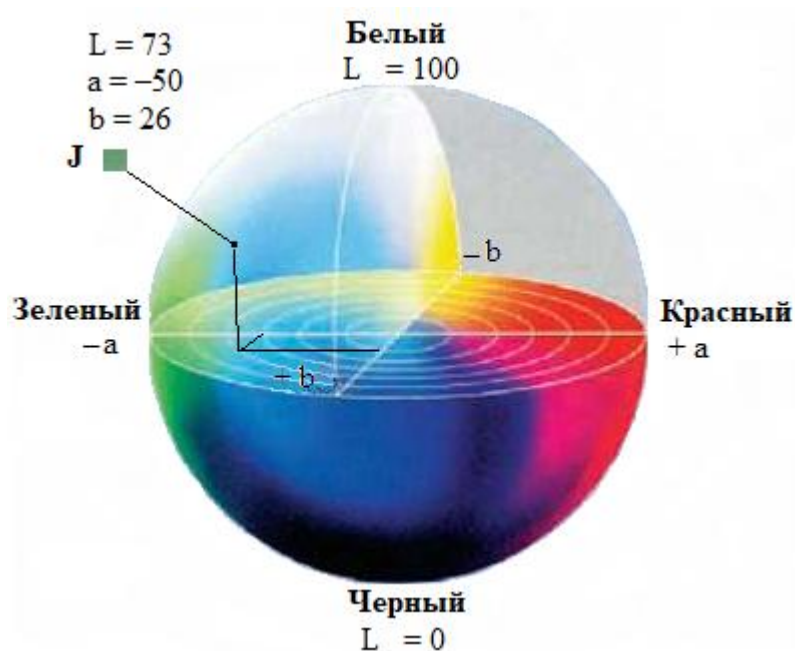


Рисунок 1.12 – Цветовое тело модели $L^*a^*b^*$

Выбор цветовой модели для проведения ЦЦА приведен в главе 2 и работе автора [33].

1.2 Многокомпонентный химический анализ

1.2.1 Проблема одновременного определения нескольких компонентов

В исследуемых объектах чаще всего различные вещества присутствуют в виде групп из нескольких химических элементов. При проведении анализа требуются значительные временные затраты на проведение разделения компонентов, на устранение влияния других присутствующих компонентов. Одновременное определение содержания нескольких веществ в анализируемой пробе позволяет повысить производительность и расширить номенклатуру выполняемых измерений, которых требуется все больше для обеспечения надлежащего качества промышленного сырья и продукции в самых различных отраслях, повышения эффективности и качества сельскохозяйственного производства, решения экологических проблем.

Проблему одновременного многокомпонентного анализа пытаются решить

несколькими путями. Наиболее общий и традиционный подход заключается в использовании факта, что содержания разных компонентов могут формировать разные аналитические сигналы и (или) их параметры, например, оптические характеристики в различных областях спектра. Реализующее этот подход спектрофотометрическое многокомпонентное определение получило достаточно широкое распространение, хотя и приводит к значительным затратам времени на анализ в связи с большим количеством обрабатываемых данных при выявлении аналитических сигналов от разных компонентов.

1.2.2 Спектрофотометрические методы многокомпонентного анализа

Многокомпонентные спектрофотометрические методы основаны на записи и математической обработке спектров поглощения. Среди них следует выделить следующие:

- многоволновая спектрофотометрия (метод Фирордта),
- метод двойной длины волны (метод двух длин волн),
- разностная спектрофотометрия,
- производная спектрофотометрия,
- производный метод спектров двойных делителей,
- спектрофотометрия с обработкой многофакторных данных.

Ниже приведено краткое описание этих методов.

В основе *метода Фирордта* лежит закон аддитивности оптических плотностей (см. выражение 1.2). Данный метод может быть применен только в том случае, когда поглощения смеси в целом и всех входящих в ее состав компонентов подчиняются основному закону светопоглощения. Применение метода при определении смеси атенолола и индапамида описано в работе [56], где длины волн были выбраны таким образом, чтобы разность оптических потерь была равна нулю для одного препарата при анализе другого. Для определения препаратов методом Фирордта отбирали 12,5 мкг/мл обоих лекарств. Концентрацию компонентов рассчитывали, используя следующие уравнения:

$$\begin{cases} A_1 = 12,05 \cdot C_1 + 569 \cdot C_2 \\ A_2 = 34,6 \cdot C_1 + 93 \cdot C_2 \end{cases}, \quad (1.3)$$

где C_1 и C_2 – концентрации атенолола и индапамидка соответственно;

12,05 и 34,6 – значения абсорбционной способности атенолола при 246,4 нм и 266 нм соответственно;

569 и 93 – значения абсорбционной способности индапамида при 246,4 и 266 нм соответственно;

A_1 и A_2 – поглощение образца при 246,4 нм и 266 нм соответственно.

Метод реализуется решением системы уравнений, составленных при проведении анализа смесей двух веществ. Недостаток такого подхода заключается в том, что чем больше число определяемых компонент в исследуемом образце, тем больше требуется уравнений, для которых необходимо измерить оптическую плотность.

При определении по *методу двойной длины волны* измеряются разности поглощений ΔA между длинами волн λ_1 и λ_2 . Затем для каждой из них строятся калибровочные прямые, с помощью которых определяют компоненты двухкомпонентной смеси. Основой для такого метода является выбор двух длин волн, где мешающий компонент показывает такое же поглощение, тогда как представляющий интерес компонент имеет значительную разницу в поглощении с концентрацией. Применение метода приведено в работе [56], другим примером может служить одновременное определение кальция аторвастатина и эзетимиба, описанное в работе [38].

Разностная спектрофотометрия улучшает селективность и точность спектрофотометрического анализа образцов. Существенной особенностью метода является то, что измеренное значение представляет собой разность поглощения между двумя растворами аналита, которые проявляют разные спектральные характеристики. Простейшими и наиболее часто используемыми методами для изменения спектральных свойств аналита являются регулирование рН с помощью водных растворов кислот, щелочей или буферов. Например, в работе [88] исследована разностная спектрофотометрия, основанная на использовании спектров разно-

стной абсорбции, соответствующих тому же соединению, полученному при двух разных рН, для анализа бинарных смесей. Этот метод применялся для одновременного определения бромфенолового синего и метилово-оранжевого и двух различных бинарных смесей сульфонамидов (сульфаметоксазола-сульфахиноксалина и сульфатиазола-сульфаметоксазола).

Наиболее простым методом является *производная спектрофотометрия*, которая основана на преобразовании спектра в его первый, второй или более высокого порядка производный спектр путем дифференцирования поглощения образца по длине волны [87]. Дифференцирование спектра приводит к отделению перекрывающихся сигналов, устранению фона и улучшению разрешения смесей, в результате чего улучшается селективность и повышается чувствительность определения. Производная спектрофотометрия позволяет определять несколько компонентов в смеси путем измерения амплитуды производного спектра смеси на нескольких длинах волн. Данный метод используется для одновременного определения различных смесей в фармацевтике, например, амоксициллина и клавулановой кислоты [42], лоратадина и псевдоэфедрина сульфата [74], трамадола и ибупрофена [90], декскетопрофена трометамола и трамадола [75], гидрохлорида парацетамола и тапентадола [53]. Недостатком является возможность применения данного метода для анализа смесей, содержащих только два компонента.

Производный метод спектров двойных делителей основан на использовании производной спектра отношений, полученной путем деления спектра поглощения тройной смеси на стандартный спектр смеси двух из трех соединений в смеси, и измерении на максимальной или минимальной длинах волн. Его можно использовать только для смесей с известным соотношением концентраций компонентов, используемых в качестве двойного делителя. Например, в работе [9] данным методом определяют бензиловый спирт и диклофенак натрия в разных фармацевтических препаратах.

Спектрофотометрия с обработкой многофакторных данных на основе хемометрических подходов используется довольно широко, см., например, работы [4, 44, 57]. В работе [44] описано спектрофотометрическое одновременное оп-

ределение третиноина и миноксидила с использованием метода проекций на латентные структуры. В [57] предложен метод одновременного спектрофотометрического определения двухвалентных ионов железа, кобальта, никеля и меди. Представлено сравнение результатов исследований, полученных для одновременных определений в смеси с использованием метода главных компонент и методов проекций на латентные структуры. В работе [4] показано, что методы множественной линейной регрессии рекомендуется использовать в анализе 2-3-компонентных смесей, а при увеличении числа аналитов целесообразно применять метод проекции на латентные структуры (ПЛС).

Использование рассмотренных методов многокомпонентного спектрофотометрического определения требует наличия у персонала лаборатории высокой квалификации как в области аналитико-химических методов, так и в сфере математических методов обработки результатов спектрофотометрических измерений. Методы, как правило, реализуются в ручном режиме и требуют достаточно больших временных затрат для проведения анализа.

1.2.3 Цифровой цветометрический многокомпонентный анализ

Следует отметить, что цифровое цветометрическое многокомпонентное определение в настоящее время практически не используется, так как считается, что оно не позволяет создать достаточно информативный набор исходных данных для эффективного применения. Однако, цветометрия активно используется в современных разработках измерительных мультисенсорных систем (часто с применением методов искусственного интеллекта) типа «электронный нос» и «электронный язык». В этих системах применяют массивы оптических сенсоров с перекрестной избирательностью к группам компонентов или некоторым веществам, а оценка состава исследуемых смесей производится без предварительного разделения [73, 92]. В работе [73] используется семь зон зондирования, содержащих соответствующие иммобилизованные реагенты, для измерения концентрации нитритов и определения pH. В [92] применяется многомерная матрица датчиков для обнаружения белков при проведении биоаналитических

и клинических исследованиях.

Практически все методы одновременного определения нескольких компонентов требуют применения специального математического аппарата для обработки большого объема первичных (сырых) данных.

1.3 Методы обработки данных многокомпонентного анализа

Анализ многомерных данных является предметом хеометрики и применяется для моделирования многомерных (многофакторных) данных. Он основан на применении проекционных математических методов, которые позволяют выделить в больших массивах данных скрытые переменные и проанализировать существующие между ними связи [35].

Хеометрические методы можно разделить на три группы:

- методы многокомпонентного моделирования для градуировки при использовании неселективных методов (одновременное определение веществ);
- методы группировки данных (проекционные методы, например метод главных компонент) для распределения объектов в соответствии одинаковости их свойств;
- методы классификации.

Преимуществом применения таких методов обработки результатов является исследование откликов нескольких свойств объекта, а не выделение одного из них. Также данные методы позволяют провести анализ с учетом влияния компонентов друг на друга, а не судить об объекте по информации об отдельных ее составляющих [35, 37]. Хеометрические методы для обработки данных используют в аналитической и фармацевтической химии для: описания структуры данных; решения задач классификации; регрессионного анализа и предсказания. Наиболее часто применяются проекционные методы, которые позволяют уменьшить размерность данных, не потеряв необходимую информацию. Эти методы помогают распознавать вещества, применять компьютерное зрение, сокращать спектральные, хроматографические и мультисенсорные данные.

Основу многих современных методов многокомпонентного анализа состав-

ляет *метод главных компонент* (МГК) (Principal Component Analysis, PCA), при котором исходное матричное представление X разлагается в произведение двух матриц T и P :

$$X = TP^t + E, \quad (1.4)$$

где матрица *счетов* (scores) T и матрица *нагрузок* (loadings) P определяют новое оптимальное пространство главных компонент (ГК) для моделирования внутренней структуры исходных данных X .

Строки матрицы счетов T – это координаты образцов смесей в новой системе координат; ее столбцы ортогональны и содержат проекции данных (образцов смесей) на ГК. Матрица нагрузок P – это матрица перехода от исходного пространства к пространству главных компонент.

МГК лежит в основе получившего распространение в хемометрике метода *регрессии на главные компоненты* (РГК) (Principal Component Regression, PCR). РГК можно рассматривать как двухэтапную процедуру: с помощью МГК преобразуется матрица X , а получившаяся матрица счетов T непосредственно используется в модели классической множественной регрессии. Однако недостаток метода заключается в том, что пространство ГК не учитывает структуры матрицы откликов Y и связи между X и Y .

Для устранения этого недостатка был разработан метод *проекций на латентные структуры* (ПЛС) (Projection on Latent Structures, PLS). Так же как и в МГК, в ПЛС проводится одновременная декомпозиция матриц X и Y , согласно формулам:

$$X = TP^t + E_x, \quad (1.5)$$

$$Y = UQ^t + E_y, \quad (1.6)$$

где две матрицы счетов T и U являются проекциями X , две матрицы нагрузок P и Q являются проекциями Y на PLS компоненты, E_x и E_y – соответствующие матрицы остатков. Декомпозиция матриц X и Y осуществляется таким образом, чтобы максимизировать ковариацию между ними.

PLS пространство создается при одновременном участии двух переменных X и Y с целью моделирования той структуры (информации) в X , которая сильнее

коррелирует с Y . Например, спектральные полосы в X , отвечающие за концентрации аналитов, заданные в Y , получают в модели больший вес. За это отвечает матрица W взвешенных нагрузок (loading weights).

Реализующие PLS алгоритмы обеспечивают нахождение оценок счетов и нагрузок T , U , P и Q путем итерационного улучшения модели в виде линейной регрессии между X и Y вида $Y = XB + B_0$. PLS-регрессия состоит из двух этапов:

- *калибровка* (построение модели), то есть вычисление коэффициентов регрессии

$$B = W(P^t W)^{-1} Q^t \quad (1.7)$$

для известных X_{cal} и Y_{cal} и

- *предсказание* отклика для *проверочного* ($\hat{Y} = T_{\text{new}} B$) или нового (исследуемого) ($\hat{Y} = X_{\text{new}} B$) набора исходных данных.

Проверка модели служит для определения числа PLS компонент и оценки ее предсказательной способности. Она проводится с помощью достаточно представительных проверочных (тестовых) данных того же диапазона и того же качества, что и калибровочные (обучающие) данные. Количественным *критерием качества* модели служит стандартное отклонение (СКО) предсказанного $\hat{Y}_{\text{cal}}$ от известного Y_{cal} значения. Другим показателем качества регрессии является также коэффициент корреляции R^2 между $\hat{Y}_{\text{cal}}$ и Y_{cal} . Данные для расчета этих показателей берутся из матриц остатков E .

Существует два варианта метода: PLS 1 и PLS 2: первый для каждого из аналитов строит индивидуальное проекционное подпространство, а второй – единое проекционное пространство для всех аналитов. Универсальных рекомендаций по выбору конкретного варианта не существует. Известные алгоритмы, реализующие метод PLS, обычно допускают применение обоих подходов [35, 52].

Выводы к главе 1

1. Дано понятие химического сенсора, на основе которого рассмотрены оптические химические сенсоры. Рассмотрены принципы действия спектрофотометрических и цветометрических сенсоров. Цветометрические сенсоры спо-

собны распознавать аналиты посредством регистрации интенсивности изменения цвета, что позволяет получать визуально наблюдаемый и сравнительно просто измеримый (преобразуемый в цифровой вид) аналитический сигнал и обеспечивают более приемлемые по стоимости технические решения задачи определения состава веществ по сравнению со спектрофотометрическими методами.

2. С точки зрения применения в цифровом цветометрическом анализе рассмотрены основные цветовые модели RGB, HSL, XYZ и $L^*a^*b^*$, особенности их применения и представления цвета.
3. Поскольку в исследуемых объектах чаще всего различные вещества присутствуют в виде групп из нескольких химических элементов, актуальной является создание методов многокомпонентного определения веществ в анализируемой пробе.
4. В настоящее время для многокомпонентного определения получили распространение спектрофотометрические методы (многоволновая спектрофотометрия, метод двойной длины волны и др.), которые требуют наличия высокой квалификации персонала как в области аналитико-химических методов, так и в сфере математических методов обработки больших объемов результатов спектрофотометрических измерений.
5. Перспективным для многокомпонентного определения является цифровой цветометрический анализ, который в настоящее время практически не используется, так как считается, что он не позволяет создать достаточно информативный набор исходных данных для эффективного применения хемометрических методов обработки многомерных данных, таких как PCA и PLS.

ГЛАВА 2

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЙ ЦИФРОВОЙ ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Рассмотрен однокомпонентный цифровой цветометрический анализ. Описана процедура получения полиметакрилатного оптода. Приведено обоснование выбора системы представления цвета для проведения ЦЦА. Описан цифровой цветометрический анализатор и его аппаратно-программная реализация однокомпонентного цифрового цветометрического анализа.

2.1 Полиметакрилатный оптод

Для проведения количественного химического анализа применяются различные оптические химические сенсоры, рассмотренные в главе 1. Оптоды, применяемые для цифрового цветометрического анализа должны оставаться прозрачными после иммобилизации реагентов, чтобы дать возможность реагентам вступить в аналитическую реакцию с определяемым компонентом, и сохранять свои оптические свойства во время и после контакта с аналитом. Поэтому был выбран сенсорный материал, полученный из полиметилметакрилата (ПММА) [62]. Это прозрачный, бесцветный полимер, доступен как в виде гранул, так и в виде листа. Полиметакрилаты представляют собой полимеры сложных эфиров метакриловой кислоты, которые получают путем свободнорадикальной полимеризации. Он обладает высокой механической прочностью, не разбивается и устойчив к царапинам. ПММА обладает низкой влажностью от 0,3 до 2,0 % и водопоглощающей способностью от 0,30 до 0,33 %, благодаря чему не набухает и сохраняет стабильные размеры. ПММА является одним из полимеров, которые наиболее устойчивы к воздействию прямого солнечного света. Также ПММА обладает очень хорошими оптическими свойствами – он пропускает от 80 до 93 % видимого света. В отличие от стекла, ПММА передает ультрафиолетовое излучение до 300 нм и пропускает инфракрасное излучение до 2800 нм [45].

Для проведения цифрового цветометрического анализа применяется полиметакрилатная матрица (ПММ). Это специально созданный на основе ПММА

прозрачный полимерный материал, содержащий функциональные группы, которые обеспечивают возможность извлекать как реагент из растворов, так и определяемое вещество из анализируемого объекта. Научной группой под руководством к.х.н. Гавриленко Н.А. была разработана процедура и специальная установка, осуществляющие радикальную блочную полимеризацию метакриловых мономеров с целью синтеза ПММ в виде прозрачной пластины толщиной 0,5 мм, из которой вырезаются образцы нужного размера [8, 20].

Благоприятные свойства полиметакрилатной матрицы обеспечивают ее успешное применение для определения состава веществ в качестве первичного измерительного преобразователя (оптода).

2.2 Однокомпонентный цифровой цветометрический анализ

На рисунке 2.1 приведена последовательность проведения однокомпонентного ЦЦА [21].

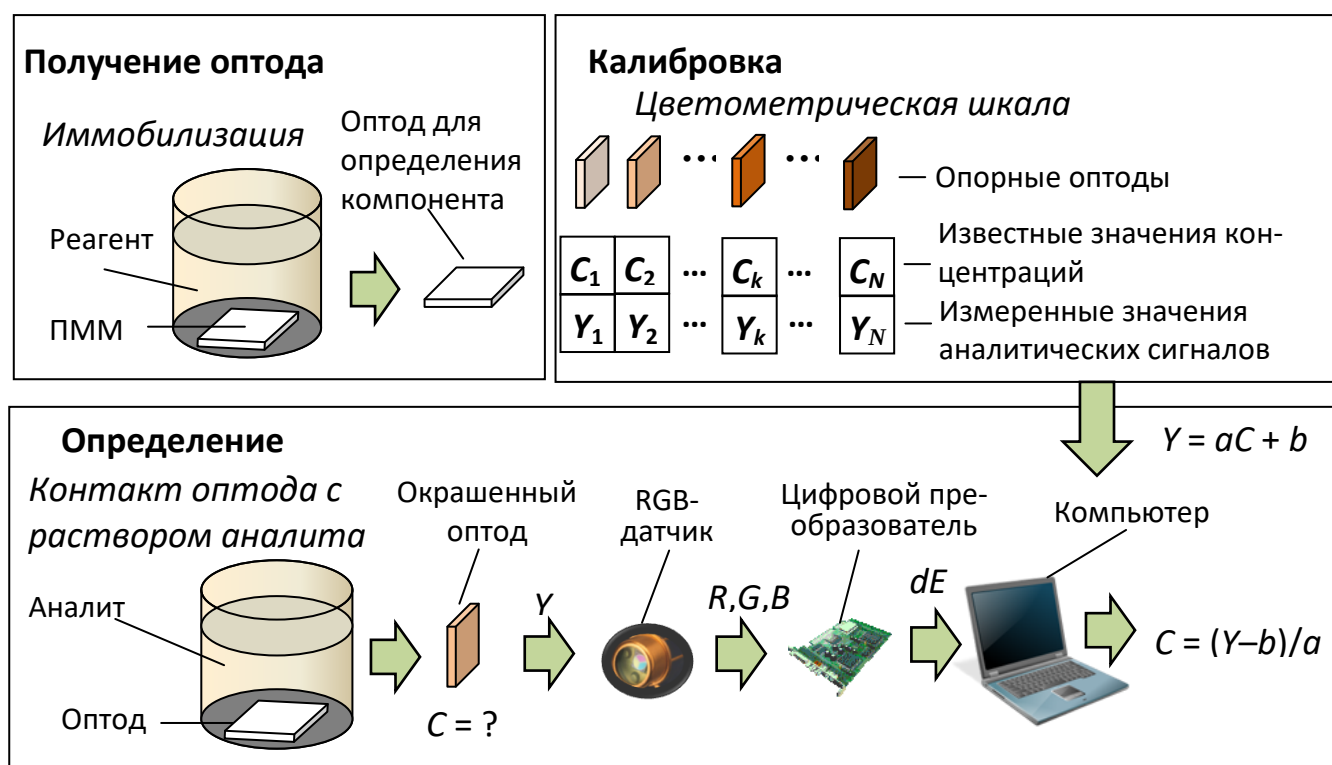


Рисунок 2.1 – Последовательность проведения однокомпонентного ЦЦА

Этап 1. Получение оптода. Для получения полиметакрилатного оптода в статическом режиме проводится иммобилизация аналитических реагентов в по-

лиметакрилатную матрицу. Для этого ПММ выдерживается в водных, водно-органических или органических растворах реагентов в течение 5-15 минут. После иммобилизации реагента матрица остается неокрашенной и прозрачной [29]. Примеры цветометрических аналитических реагентов, применяемых при определении различных металлов, и их оптические характеристики приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Примеры цветометрических реагентов

Определяемое вещество	Иммобилизуемый аналитический реагент	Цвет оптода	$\lambda_{\max}$, нм
Ni (II)	1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН)	малиновый	525, 565
Co (II, III)		зеленый	580, 620
ΣMe		красно-малиновый	530
Cu (II)	диэтилдитиокарбаминат свинца	желто-коричневый	430
Fe (II,III)	2,2'-дипиридил	красный	520
	1,10-фенантролин	оранжевый	510
Cr (VI)	1,5-дифенилкарбазида (ДФК)	красно-фиолетовый	540, 550
Ag (I)	дитизон	красно-фиолетовый	520

Этап 2. Калибровка. Для определения содержания исследуемого компонента необходимо иметь цветометрическую шкалу, которая представляет собой набор m опорных оптодов, цвет которых соответствует известным значениям концентрации определяемого компонента C_k , $k = 1, \dots, m$. Известные значения формируются приготовлением из государственного стандартного образца (ГСО) растворов с заданными концентрациями исследуемого вещества, в которые помещаются оптоды. В результате контакта оптоды приобретают окраску в зависимости от концентрации определяемого компонента. Затем цветные изображения полученных оптодов вводятся в компьютер для последующей обработки и хранения. Для полученной цветометрической шкалы строится градуировочная зависимость $Y = f(C)$, которая обычно аппроксимируется прямой:

$$Y = a \cdot C + b, \quad (2.1)$$

где C – концентрация аналита;

a и b – коэффициенты линейной аппроксимации;

Y – измеренный аналитический сигнал.

Для получения аналитического сигнала Y можно использовать:

- твердофазную спектрофотометрию (ТФС, см. п. 1.1), где измеряется характеризующая цвет оптода *оптическая плотность* $Y = A = f(\lambda_{\max})$ при максимальной длине волны $\lambda_{\max}$ светового излучения;
- цифровой цветометрический анализ (ЦЦА, см. п. 1.2.2), где аналитический сигнал вычисляется как *цветовое различие* $Y = dE$, т.е. функция расстояния между цветами оптода и опорного образца, способ расчета которого зависит от выбранной системы представления цвета.

На рисунке 2.2 приведены примеры градуировочных зависимостей аналитических сигналов для определения кобальта, взятые из работы автора [81].

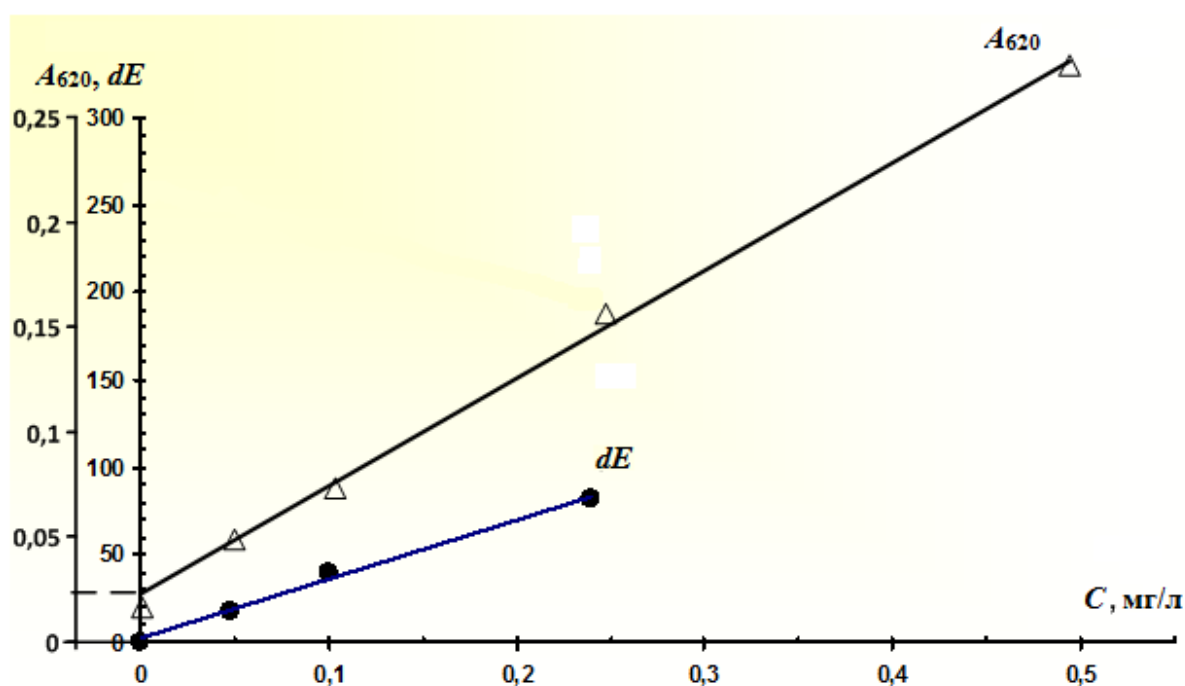


Рисунок 2.2 – Градуировочные зависимости аналитических сигналов для определения кобальта: A_{620} – оптическая плотность, dE – цветовое различие

Этап 3. Определение концентрации исследуемого вещества. При определении неизвестной концентрации исследуемого компонента оптод с иммобилизованным реагентом выдерживается в исследуемой пробе.

В результате контакта полиметакрилатного оптода с раствором, содержащим определяемый компонент, в оптоде образуется цветной координационно-

насыщенный комплекс, цвет которого находится во взаимно однозначном соответствии с содержанием определяемого компонента. Цвет оптода зависит в основном от реагента и определяемого компонента, а его оттенок (или интенсивность цвета) – от количества компонента. Формируемый оптодом оптический сигнал может быть оцифрован с помощью цифровой камеры или обычного офисного сканера, или специального полупроводникового датчика цвета, и вводится в компьютер для дальнейшей обработки и визуализации.

Содержание определяемого компонента C исследуемого вещества в пробе рассчитывается с учетом градуировочной зависимости (2.1) при известных коэффициентах a и b :

$$C = (Y - b) / a. \quad (2.2)$$

В случае полиномиальной аппроксимации содержание исследуемого вещества рассчитывается из соответствующего уравнения аппроксимации.

2.3 Обоснование выбора системы представления цвета

В области цветометрических методов анализа состава веществ актуальна проблема выбора подходящей системы представления цвета. Применительно к ЦЦА эта проблема была исследована для ряда стандартных цветовых систем, описанных в п. 1.2.3. Цель исследования состояла в выборе такой цветовой модели, которая для заданного набора аналитов обеспечивает наилучшие значения характеристик построенных для них градуировочных зависимостей аналитических сигналов.

Сформулированная цель достигается с помощью решения задачи многокритериального выбора, для решения которой воспользуемся методом агрегирования предпочтений [85]. Введем необходимые термины и обозначения.

Пусть задан список m ранжирований $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m\}$ n объектов (альтернатив) из множества $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$. Каждое ранжирование имеет вид цепочки и задает отношение предпочтения $\lambda_k = (a_1 \succ a_2 \dots \sim a_s \sim a_t \succ \dots \sim a_n)$ на множестве A .

Отношение предпочтения λ является объединением двух отношений: отношения

строгого предпочтения $a_i \succ a_j$ и отношения толерантности $a_i \sim a_j$. Множество ранжирований Λ будем называть *профилем предпочтения* для заданных m и n .

Агрегировать m предпочтений, заданных на множестве n альтернатив, означает определить единственное отношение предпочтения β , называемое *ранжированием консенсуса*, которое обеспечивает между ранжированиями исходного профиля наилучший компромисс. В качестве ранжирования консенсуса будем использовать *ранжирование Кемени* [66, 83], представляющее собой такой линейный порядок β альтернатив, что расстояние (определенное в терминах числа парных несоответствий между ранжированиями) от β до ранжирований исходного профиля Λ минимально для всех возможных линейных порядков (перестановок) альтернатив.

Ранжирование Кемени может быть неединственным ранжированием консенсуса. Для приведения множества ранжирований консенсуса $B = \{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N\}$ к единственному итоговому ранжированию консенсуса β_{fin} будем использовать следующее *правило свертки*:

$$\left| \begin{array}{l} \text{пусть } \text{ранг } r_i^k \text{ — это позиция альтернативы } a_i \text{ в ранжировании кон-} \\ \text{сенсуса } \beta_k; \text{ тогда в итоговом ранжировании консенсуса } \beta_{\text{fin}} \text{ распола-} \\ \text{гаем альтернативы } a_i \text{ в порядке возрастания сумм их рангов } \sum_{k=1}^N r_i^k \\ \text{в ранжированиях консенсуса } B; \text{ в } \beta_{\text{fin}} \text{ две соседние альтернативы} \\ \text{являются толерантными, т.е. } a_i \sim a_j, \text{ если они имеют одинаковые} \\ \text{суммы рангов в ранжированиях консенсуса } B. \end{array} \right| \quad (2.3)$$

Для нахождения ранжирования консенсуса будем использовать рекурсивный алгоритм собственной разработки RECURSALL, реализующий рекурсивный метод ветвей и границ, позволяющий находить все возможные ранжирования консенсуса для заданного исходного профиля предпочтений [83].

Пусть задан набор из p определяемых веществ (аналитов) $Me_1, Me_2, \dots, Me_p$. Для каждого аналита из этого набора применим метод агрегирования предпочтений, состоящий из следующих четырех основных этапов.

1. Формирование множества цветовых моделей $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$, которые необходимо исследовать с точки зрения применимости в ЦЦА, и списка $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m\}$ характеристик градуировочных зависимостей аналитических сигналов.

2. Построение профиля предпочтения Λ , т.е. ранжирований элементов множества A по каждой из характеристик λ_k , $k = 1, \dots, m$, по следующему правилу: пара моделей a_i и a_j будет находиться в бинарном отношении $a_i \succ a_j$ или $a_i \prec a_j$, или $a_i \sim a_j$ по признаку λ_k , если соответствующие пары значений характеристики v_i и v_j состоят в бинарном отношении $v_i < v_j$ или $v_i > v_j$, или $v_i = v_j$ по признаку λ_k соответственно, т.е.:

$$v_i \begin{matrix} \geq \\ \leq \\ = \end{matrix}_{\lambda_k} v_j \Leftrightarrow a_i \begin{matrix} \succ \\ \prec \\ \sim \end{matrix}_{\lambda_k} a_j \quad (2.4)$$

3. Нахождение для профиля Λ ранжирований консенсуса $B = \{\beta_1, \dots, \beta_N\}$ по правилу Кемени.

4. Определение с помощью правила свертки (2.3) итогового ранжирования консенсуса β_{fin} .

Полученные для всех исследуемых аналитов p ранжирований образуют итоговый профиль, для которого правило Кемени позволяет выявить наилучшую цветовую модель.

Применим описанный метод агрегирования предпочтений. Набор определяемых веществ (аналитов) представлен из $p = 7$ металлов: медь Cu (II), серебро Ag (I), железо Fe (II), кобальт Co (II), хром Cr (VI), никель Ni (II) и сумма тяжелых металлов Σ_{Me} . Необходимо исследовать с точки зрения применимости в ЦЦА цветовые модели RGB, $L^*a^*b^*$, XYZ и HSL, которые будут выполнять роль элементов множества $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$, a_1, a_2, a_3, a_4 соответственно.

Рассмотрим состав характеристик градуировочных зависимостей аналитических сигналов, описывающих цветовые модели, с учетом которых будем формировать список $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m\}$.

Характеристика λ_1 – коэффициент детерминации R^2 – показывает, на сколько процентов изменение аналитического сигнала учтено в модели и обу-

словлено влиянием на него концентрации определяемого металла; рассчитывается по формуле:

$$R^2 = \left[\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 \right] / \left[\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 \right], \quad (2.5)$$

где $\hat{Y}_i$ – рассчитанные по уравнению градуировочной зависимости значения аналитического сигнала;

$\bar{Y}$ – среднее значение измеренного аналитического сигнала;

n – число измерений.

Коэффициент детерминации, характеризующий градуировочную зависимость, принимает значения от 0 до 1. Чем ближе его значение к 1, тем сильнее зависимость аналитического сигнала от концентрации определяемого компонента. Если $R^2 \geq 50 \%$, то градуировочная зависимость считается приемлемой. При сравнении двух градуировочных зависимостей коэффициент R^2 не может применяться, если у одной из зависимостей константа $b = 0$. Другие рассматриваемые ниже характеристики свободны от этого недостатка.

Характеристика λ_2 – коэффициент корреляции r – показывает близость наблюдений к градуировочной зависимости и определяется по формуле:

$$r = \left[\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}) \cdot (Y_i - \bar{Y}) \right] / \left[\sqrt{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \right] \quad (2.6)$$

где C_i – концентрация компонента;

$\bar{C}$ – среднее значение концентрации компонента;

Y_i – измеренные значения аналитического сигнала.

Если $r \rightarrow 1$, то связь между аналитическим сигналом Y и концентрацией C определяемого компонента усиливается.

Характеристика λ_3 – остаточное стандартное отклонение (или СКО адекватности) – рассчитывается по формуле:

$$S_{\text{ад}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - Y_i) / (n - k)}, \quad (2.7)$$

где k – число параметров модели (для линейной зависимости $k = 2$).

Чем меньше СКО адекватности, тем точнее полученная модель.

Характеристика λ_4 – *средняя относительная погрешность аппроксимации*:

$$\bar{\delta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |(Y_i - \hat{Y}_i) / Y_i| \cdot 100. \quad (2.8)$$

Если $(6-7) \% \leq \bar{\delta} \leq (12-15) \%$, то качество градуировочной зависимости считается приемлемым.

Характеристика λ_5 – *диапазон линейности* – показывает наличие прямой пропорциональной зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого компонента.

Характеристика λ_6 – *предел обнаружения* – показывает минимальное содержание определяемого вещества в пробе; рассчитывается по формуле:

$$C_{\min} = (3 \cdot s_0) / a, \quad (2.9)$$

где a – коэффициент линейной аппроксимации градуировочной зависимости (тангенс угла наклона градуировочной зависимости);

s_0 – стандартное отклонение фонового сигнала (при $C = 0$ мг/л).

Для проведения исследований подготовили пластинки размером 6,0×8,0 мм из ПММ, полученной по методике [20]. Для определения каждого металла провели иммобилизацию соответствующих реагентов, которые приведены в таблице 2.1. Подробное описание иммобилизации реагентов приведено в [59, 60, 79]. Растворы металлов для анализа готовили с использованием государственных стандартных образцов (СО), произведенных ООО «Экоаналитика», которые приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Государственные стандартные образцы, произведенные ООО «Экоаналитика», используемые для проведения эксперимента

Вещество (аналит)	Номер СО	Вещество (аналит)	Номер СО
Ag (I)	8204-025	Co (II)	7784-2000
Cu (II)	7763-2000	Cr (VI)	7781-2000
Fe (II)	7766-2000	Ni (II)	7785-2000

Полученные цветометрические шкала приведены в таблице 2.3.

Для полученных цветометрических шкал построили градуировочные зави-

симости цветового различия от концентрации определяемого металла для исследуемых цветовых моделей.

Таблица 2.3 – Цветометрические шкалы для определения аналитов

Для определения Ag (I)									
Опорные оптоды									
C, мг/л	0,000	0,024	0,050	0,074	0,100	0,124	0,150	0,174	0,200
Для определения Cu (II)									
Опорные оптоды								–	–
C, мг/л	0,00	0,05	0,10	0,30	0,50	0,70	1,00	–	–
Для определения Fe (II)									
Опорные оптоды									–
C, мг/л	0,0	0,1	0,3	0,7	1,0	2,0	3,0	5,0	–
Для определения Co (II)									
Опорные оптоды						–	–	–	–
C, мг/л	0,00	0,05	0,10	0,25	0,50	–	–	–	–
Для определения Cr (VI)									
Опорные оптоды								–	–
C, мг/л	0,00	0,05	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	–	–
Для определения Ni (II)									
Опорные оптоды							–	–	–
C, мг/л	0,00	0,05	0,10	0,30	0,50	1,00	–	–	–
Для определения Σ _{Me}									
Опорные оптоды							–	–	–
C, мг/л	0,00	0,01	0,05	0,10	0,500	0,70	–	–	–

Цветовое различие dE рассчитывали по формулам:

– для цветовой системы RGB:

$$dE = \sqrt{dR^2 + dG^2 + dB^2}, \quad (2.10)$$

где $dR = R - R_0$, $dG = G - G_0$, $dB = B - B_0$ – изменения координат цвета в системе RGB;

R, G, B – координаты цвета оптода после контакта с раствором, содержащим определяемый компонент;

R_0, G_0, B_0 – координаты цвета оптода после ее контакта с раствором сравнения.

– для цветовой системы $L^*a^*b^*$:

$$dE = \sqrt{dL^{*2} + da^{*2} + db^{*2}}, \quad (2.11)$$

где $dL^* = L^*_0 - L^*$, $da^* = a^*_0 - a^*$, $db^* = b^*_0 - b^*$ – изменения координат цвета в системе $L^*a^*b^*$;

L^* , a^* , b^* – координаты цвета оптода после контакта с раствором, содержащим определяемый компонент;

L^*_0 , a^*_0 , b^*_0 – координаты цвета оптода после ее контакта с раствором сравнения;

– для цветовой системы XYZ:

$$dE = \sqrt{dX^2 + dY^2 + dZ^2}, \quad (2.12)$$

где $dX = X - X_0$, $dY = Y - Y_0$, $dZ = Z - Z_0$ – изменения координат цвета в системе XYZ;

X , Y , Z – координаты цвета оптода после контакта с раствором, содержащим определяемый компонент;

X_0 , Y_0 , Z_0 – координаты цвета оптода после ее контакта с раствором сравнения;

– для цветовой системы HSL:

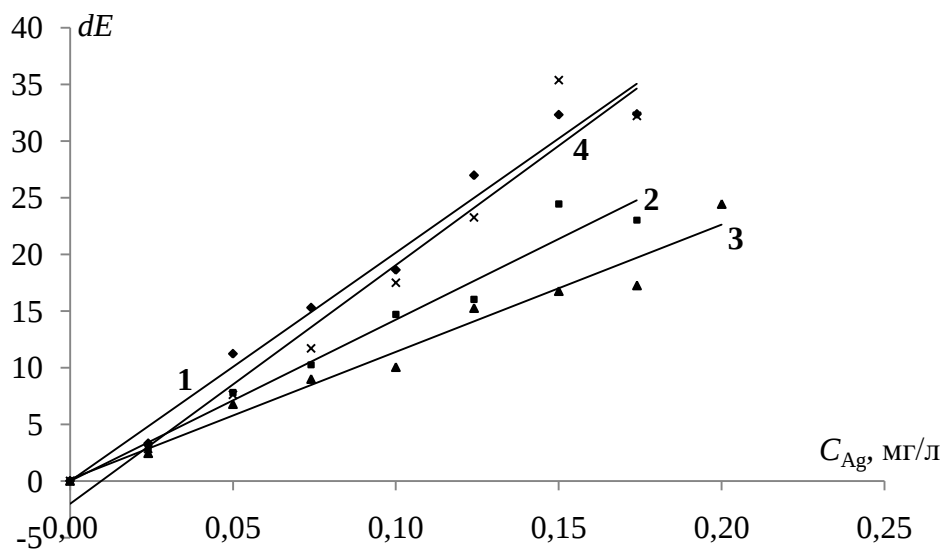
$$dE = \sqrt{dH^2 + dS^2 + dL^2}, \quad (2.13)$$

где $dH = H - H_0$, $dS = S - S_0$, $dL = L - L_0$ – изменения координат цвета в системе HSL;

H , S , L – координаты цвета оптода после контакта с раствором, содержащим определяемый компонент;

H_0 , S_0 , L_0 – координаты цвета оптода после ее контакта с раствором сравнения;

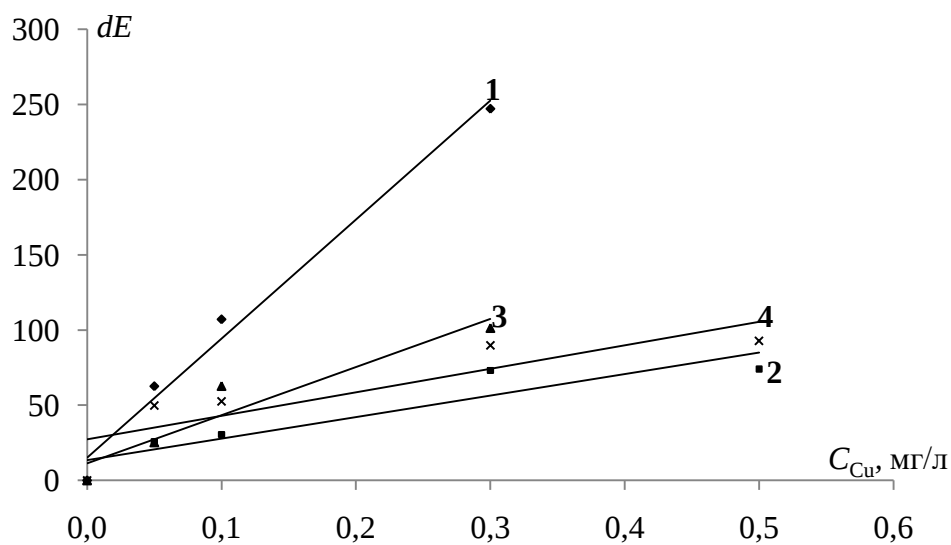
Градуировочные зависимости для определения металлов для цветовых моделей RGB, HSL, $L^*a^*b^*$ и XYZ приведены на рисунках 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9.



$$1 - dE_{\text{RGB}} = -0,02 + 202 \cdot C; \quad 2 - dE_{L^*a^*b^*} = -0,013 + 143 \cdot C;$$

$$3 - dE_{\text{XYZ}} = 0,15 + 112 \cdot C; \quad 4 - dE_{\text{HSL}} = -2 + 211 \cdot C$$

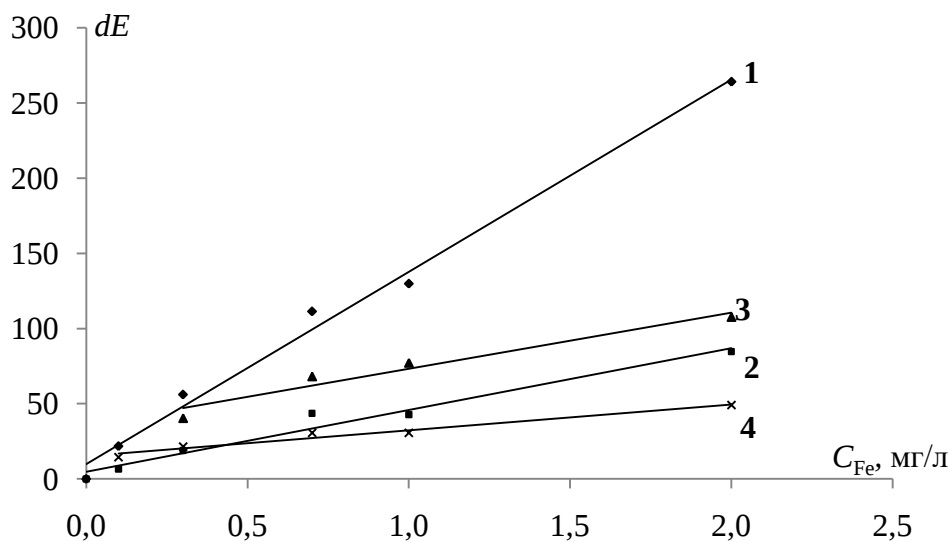
Рисунок 2.3 – Градуировочные зависимости цветового различия от концентрации Ag (I) для исследуемого набора цветовых моделей



$$1 - dE_{\text{RGB}} = 15 + 792 \cdot C; \quad 2 - dE_{L^*a^*b^*} = 13 + 143 \cdot C;$$

$$3 - dE_{\text{XYZ}} = 11 + 320 \cdot C; \quad 4 - dE_{\text{HSL}} = 27 + 156 \cdot C$$

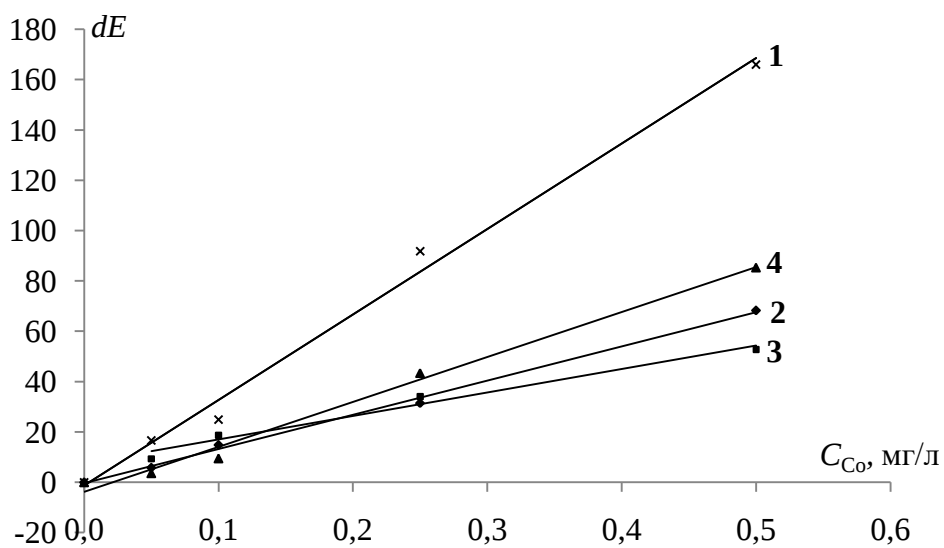
Рисунок 2.4 – Градуировочные зависимости цветового различия от концентрации Cu (II) для исследуемого набора цветовых моделей



$$1 - dE_{RGB} = 10 + 128 \cdot C; \quad 2 - dE_{L^*a^*b^*} = 5 + 41 \cdot C;$$

$$3 - dE_{XYZ} = 36 + 37 \cdot C; \quad 4 - dE_{HSL} = 15 + 17 \cdot C$$

Рисунок 2.5 – Градуировочные зависимости цветового различия от концентрации Fe (II) для исследуемого набора цветовых моделей



$$1 - dE_{RGB} = -1,3 + 340 \cdot C; \quad 2 - dE_{L^*a^*b^*} = -0,3 + 136 \cdot C;$$

$$3 - dE_{XYZ} = 8 + 93 \cdot C; \quad 4 - dE_{HSL} = -4 + 178 \cdot C$$

Рисунок 2.6 – Градуировочные зависимости цветового различия от концентрации Co (II) для исследуемого набора цветовых моделей

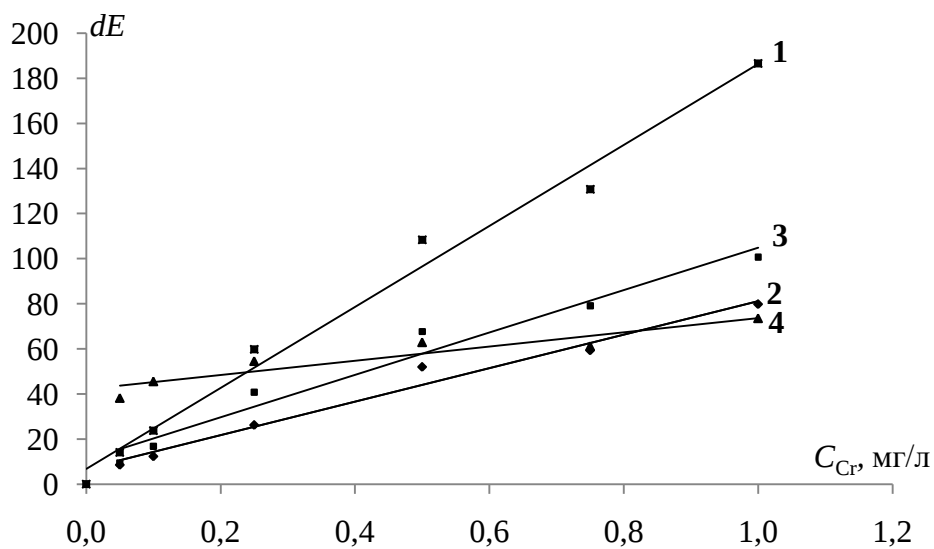


Рисунок 2.7 – Градуировочные зависимости цветового различия от концентрации Cr (VI) для исследуемого набора цветовых моделей

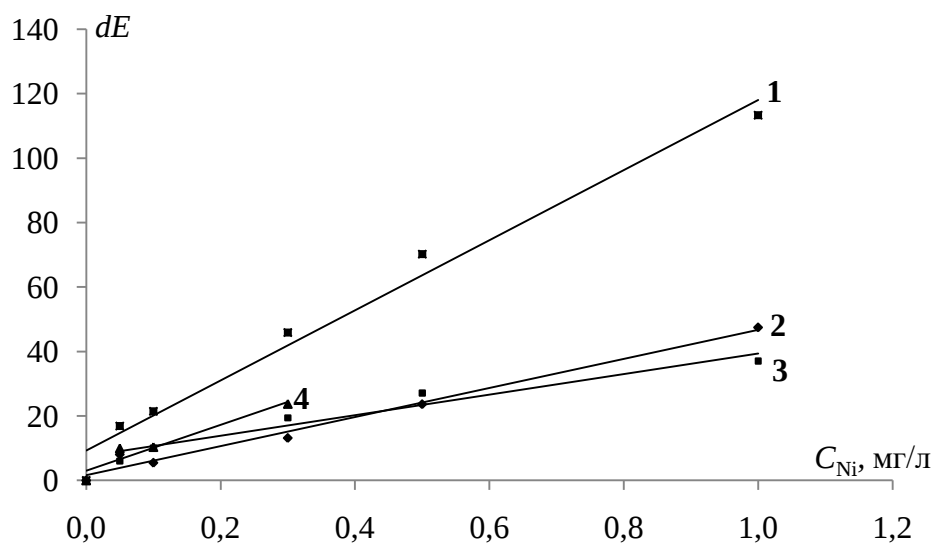
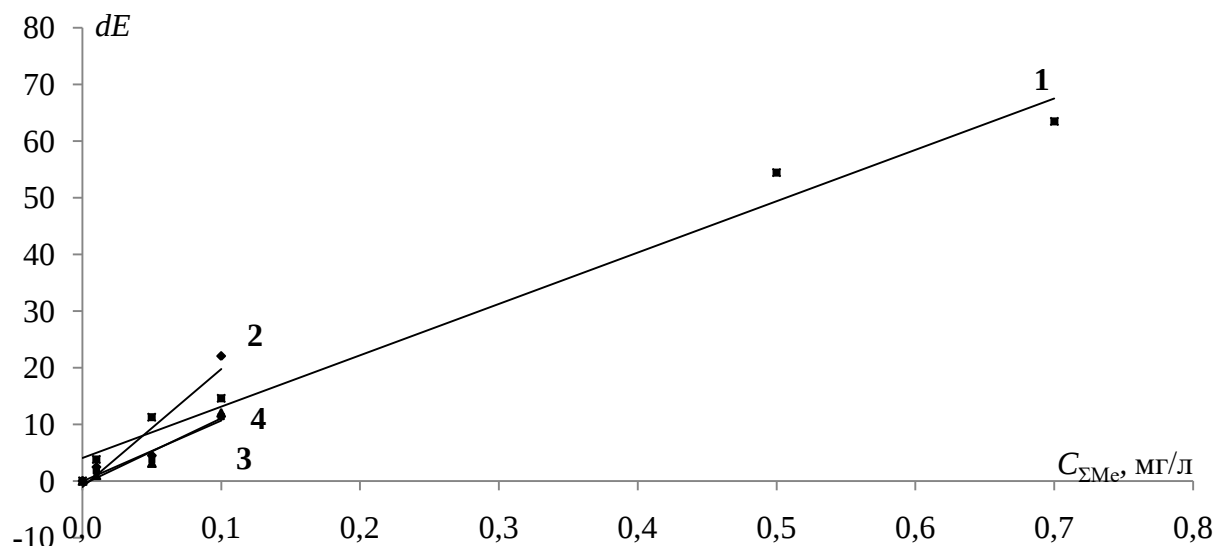


Рисунок 2.8 – Градуировочные зависимости цветового различия от концентрации Ni (II) для исследуемого набора цветовых моделей



$$1 - dE_{\text{RGB}} = 4 + 91 \cdot C; \quad 2 - dE_{L^*a^*b^*} = -1,1 + 208 \cdot C;$$

$$3 - dE_{\text{XYZ}} = -0,1 + 108 \cdot C; \quad 4 - dE_{\text{HSL}} = -0,6 + 117 \cdot C$$

Рисунок 2.9 – Градуировочные зависимости цветового различия от концентрации Σ_{Me} для исследуемого набора цветовых моделей

Для каждой цветиметрической шкалы были рассчитаны значения характеристик полученных градуировочных зависимостей $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_6$ при применении цветовых моделей a_1, a_2, a_3 , и a_4 для всех аналитов $\text{Me}_1, \text{Me}_2, \dots, \text{Me}_7$. Полученные данные сведены в таблицу 2.4.

Таблица 2.4 – Значения характеристик градуировочных зависимостей

Аналит	Цветовая модель	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
Ag (I)	a_1	0,9800	0,9899	1,9	4,90	0,000 – 0,174	0,006
	a_2	0,9700	0,9849	1,6	2,34	0,000 – 0,174	0,012
	a_3	0,9712	0,9855	1,4	1,11	0,000 – 0,200	0,012
	a_4	0,9577	0,9786	2,9	5,65	0,000 – 0,174	0,005
Cu (II)	a_1	0,9895	0,9947	5,3	0,80	0,0 – 0,3	0,002
	a_2	0,8519	0,9230	9,3	7,80	0,0 – 0,5	0,016
	a_3	0,9071	0,9524	12,0	5,61	0,0 – 0,3	0,006
	a_4	0,7424	0,8616	18,0	12,90	0,0 – 0,5	0,006
Fe (II)	a_1	0,9920	0,9959	6,6	2,91	0,0 – 2,0	0,002
	a_2	0,9699	0,9848	6,1	1,90	0,0 – 2,0	0,030
	a_3	0,9540	0,9767	7,3	1,48	0,3 – 2,0	0,040
	a_4	0,9664	0,9831	2,8	1,44	0,1 – 2,0	0,070
Co (II)	a_1	0,9928	0,9964	6,7	4,53	0,0 – 0,5	0,005
	a_2	0,9972	0,9986	1,7	1,30	0,0 – 0,5	0,008
	a_3	0,9780	0,9889	3,5	4,70	0,05 – 0,50	0,005
	a_4	0,9916	0,9958	3,8	21,30	0,0 – 0,5	0,010

Продолжение таблицы 2.4

Аналит	Цветовая модель	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
Cr (VI)	a_1	0,9873	0,9936	8,6	0,08	0,0 – 1,0	0,013
	a_2	0,9791	0,9895	4,6	4,80	0,05 – 1,00	0,010
	a_3	0,9678	0,9838	7,2	10,70	0,05 – 1,00	0,012
	a_4	0,8802	0,9382	4,9	0,74	0,05 – 1,00	0,011
Ni (II)	a_1	0,9801	0,9900	6,6	6,50	0,0 – 1,0	0,005
	a_2	0,9829	0,9914	2,5	4,60	0,0 – 1,0	0,009
	a_3	0,9464	0,9728	3,4	7,60	0,05 – 1,00	0,006
	a_4	0,9264	0,9625	3,2	11,20	0,0 – 0,3	0,010
Σ_{Me}	a_1	0,9815	0,9907	4,1	1,30	0,0 – 0,7	0,009
	a_2	0,8937	0,9453	4,0	12,70	0,0 – 0,1	0,008
	a_3	0,9543	0,969	1,3	2,76	0,0 – 0,1	0,006
	a_4	0,9674	0,9360	1,7	3,86	0,0 – 0,1	0,007

В таблице 2.5 приведены исходные профили предпочтений Λ , сформированные для семи аналитов по данным таблицы 2.4 по правилу (2.4). В таблице 2.6 представлены результаты вычислений ранжирований консенсуса для каждого профиля алгоритмом RECURSALL и применения правила свертки (2.3) для случаев, когда число оптимальных решений превышало единицу (аналиты Ag (I) и Co (II)).

Таблица 2.5 – Исходные профили предпочтений Λ

Исходные профили предпочтений Λ							
Ag (I)		Cu (II)		Fe (II)		Cr (VI)	
λ_1	$a_1 \succ a_3 \succ a_2 \succ a_4$	λ_1	$a_1 \succ a_3 \succ a_2 \succ a_4$	λ_1	$a_1 \succ a_2 \succ a_4 \succ a_3$	λ_1	$a_1 \succ a_2 \succ a_3 \succ a_4$
λ_2	$a_1 \succ a_3 \succ a_2 \succ a_4$	λ_2	$a_1 \succ a_3 \succ a_2 \succ a_4$	λ_2	$a_1 \succ a_2 \succ a_4 \succ a_3$	λ_2	$a_1 \succ a_2 \succ a_3 \succ a_4$
λ_3	$a_3 \succ a_2 \succ a_1 \succ a_4$	λ_3	$a_1 \succ a_2 \succ a_3 \succ a_4$	λ_3	$a_4 \succ a_2 \succ a_1 \succ a_3$	λ_3	$a_2 \succ a_4 \succ a_3 \succ a_1$
λ_4	$a_3 \succ a_2 \succ a_1 \succ a_4$	λ_4	$a_1 \succ a_3 \succ a_2 \succ a_4$	λ_4	$a_4 \succ a_3 \succ a_2 \succ a_1$	λ_4	$a_1 \succ a_4 \succ a_2 \succ a_3$
λ_5	$a_3 \succ a_1 \sim a_2 \sim a_4$	λ_5	$a_2 \sim a_4 \succ a_1 \sim a_3$	λ_5	$a_1 \sim a_2 \succ a_4 \succ a_3$	λ_5	$a_1 \succ a_2 \sim a_3 \sim a_4$
λ_6	$a_4 \succ a_1 \succ a_2 \sim a_3$	λ_6	$a_1 \succ a_3 \sim a_4 \succ a_2$	λ_6	$a_1 \succ a_2 \succ a_3 \succ a_4$	λ_6	$a_2 \succ a_4 \succ a_3 \succ a_1$
Исходные профили предпочтений Λ							
Co (II)		Ni (II)		Σ_{Me}			
λ_1	$a_2 \succ a_1 \succ a_4 \succ a_3$	λ_1	$a_2 \succ a_1 \succ a_3 \succ a_4$	λ_1	$a_1 \succ a_4 \succ a_3 \succ a_2$		
λ_2	$a_2 \succ a_1 \succ a_4 \succ a_3$	λ_2	$a_2 \succ a_1 \succ a_3 \succ a_4$	λ_2	$a_1 \succ a_4 \succ a_3 \succ a_2$		
λ_3	$a_2 \succ a_3 \succ a_4 \succ a_1$	λ_3	$a_2 \succ a_4 \succ a_3 \succ a_1$	λ_3	$a_3 \succ a_4 \succ a_2 \succ a_1$		
λ_4	$a_2 \succ a_3 \succ a_1 \succ a_4$	λ_4	$a_2 \succ a_1 \succ a_3 \succ a_4$	λ_4	$a_1 \succ a_3 \succ a_4 \succ a_2$		
λ_5	$a_1 \sim a_2 \sim a_4 \succ a_3$	λ_5	$a_1 \sim a_2 \succ a_3 \succ a_4$	λ_5	$a_1 \succ a_2 \sim a_3 \sim a_4$		
λ_6	$a_1 \sim a_3 \succ a_2 \succ a_4$	λ_6	$a_1 \succ a_3 \succ a_2 \succ a_4$	λ_6	$a_3 \succ a_4 \succ a_2 \succ a_1$		

Таблица 2.6 – Результаты вычислений ранжирований консенсуса алгоритмом RECURSALL

Аналит	Множество В ранжирований консенсуса	Итоговое ранжирование консенсуса β_{fin}
Ag (I)	$a_1 \succ a_3 \succ a_2 \succ a_4$ $a_3 \succ a_1 \succ a_2 \succ a_4$	$\beta_{fin1}: a_1 \sim a_3 \succ a_2 \succ a_4$
Cu (II)	$a_1 \succ a_3 \succ a_2 \succ a_4$	$\beta_{fin2}: a_1 \succ a_3 \succ a_2 \succ a_4$
Fe (II)	$a_1 \succ a_2 \succ a_4 \succ a_3$	$\beta_{fin3}: a_1 \succ a_2 \succ a_4 \succ a_3$
Co (II)	$a_2 \succ a_1 \succ a_3 \succ a_4$ $a_2 \succ a_1 \succ a_4 \succ a_3$	$\beta_{fin4}: a_2 \succ a_1 \succ a_3 \sim a_4$
Cr (VI)	$a_1 \succ a_2 \succ a_4 \succ a_3$	$\beta_{fin5}: a_1 \succ a_2 \succ a_4 \succ a_3$
Ni (II)	$a_2 \succ a_1 \succ a_3 \succ a_4$	$\beta_{fin6}: a_2 \succ a_1 \succ a_3 \succ a_4$
Σ_{Me}	$a_1 \succ a_3 \succ a_4 \succ a_2$	$\beta_{fin7}: a_1 \succ a_3 \succ a_4 \succ a_2$

В таблице 2.7 представлен профиль предпочтений V^* , построенный по данным таблицы 2.6, состоящий из итоговых ранжирований консенсуса для семи аналитов $V^* = \{\beta_{fin1}, \beta_{fin2}, \dots, \beta_{fin7}\}$.

Таблица 2.7 – Профиль предпочтений V^*

Профиль предпочтений V^*	
β_{fin1}	$a_1 \sim a_3 \succ a_2 \succ a_4$
β_{fin2}	$a_1 \succ a_3 \succ a_2 \succ a_4$
β_{fin3}	$a_1 \succ a_2 \succ a_4 \succ a_3$
β_{fin4}	$a_2 \succ a_1 \succ a_3 \sim a_4$
β_{fin5}	$a_1 \succ a_2 \succ a_4 \succ a_3$
β_{fin6}	$a_2 \succ a_1 \succ a_3 \succ a_4$
β_{fin7}	$a_1 \succ a_3 \succ a_4 \succ a_2$

Правило Кемени, примененное к профилю V^* дает ранжирование консенсуса $\beta_{fin}^* = \{a_1 \succ a_2 \succ a_3 \sim a_4\}$, откуда следует, что для ЦЦА наиболее приемлемой системой представления цвета является цветовая модель RGB, которая обеспечивает наилучшие значения характеристик градуировочных зависимостей аналитических сигналов для рассмотренного набора из семи аналитов.

2.4 Аппаратная реализация цифрового цветометрического анализа

Для реализации однокомпонентного определения веществ методом ЦЦА был разработан ЦЦ-анализатор, внешний вид которого представлен на рисунке 2.10, в котором оптический сигнал с оптода преобразуется в электрический сигнал с помощью полупроводникового датчика цвета [16].



Рисунок 2.10 – Внешний вид цифрового цветометрического анализатора

Цифровой цветометрический анализатор состоит из первичного измерительного преобразователя (оптода); вторичного измерительного преобразователя, который содержит полупроводниковый RGB-датчик типа MCS3AS компании MaZET (Германия) [63, 77]; устройства обработки сигналов на основе платы сбора данных NI myRIO 1900 компании National Instruments (США), в состав которого входят двухъядерный микропроцессор (МП) Xilinx Zynq-7010, аналого-цифровой преобразователь, цифровые ввод/вывод, а также Wi-Fi модуль и USB интерфейс [85]; ноутбука с необходимым для работы программным обеспечением. Структурная схема анализатора приведена на рисунке 2.11.

Полупроводниковый RGB-датчик разделяет оптическое излучение на три составляющие, соответствующие основным цветам RGB-модели, и формирует пропорциональные им напряжения U_R , U_G и U_B . В устройстве обработки сигналов полученные сигналы преобразуются в цифровой код RGB и могут быть переданы для дальнейшей обработки в ноутбук по проводному интерфейсу USB 2.0 или

беспроводному – Wi-Fi [16].

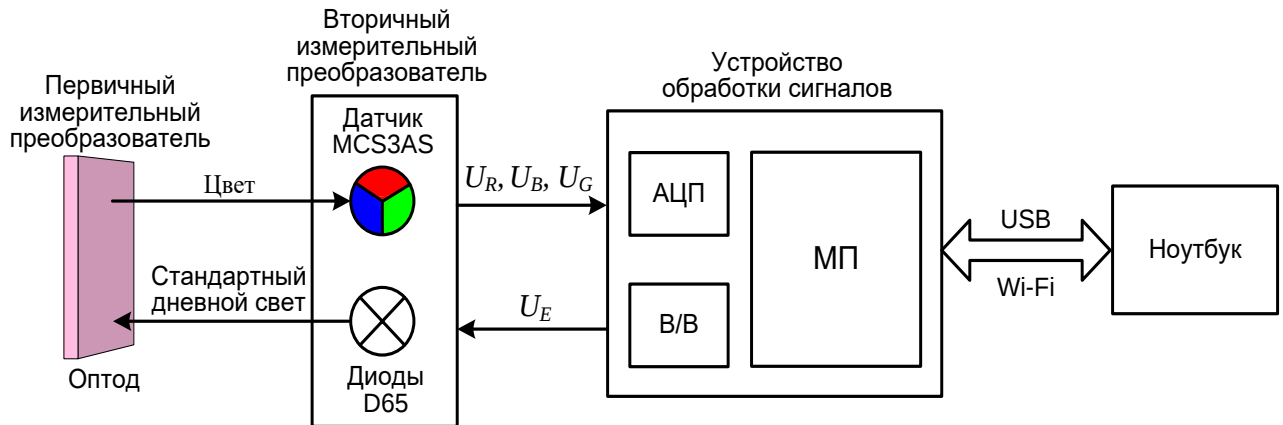


Рисунок 2.11 – Структурная схема ЦЦ-анализатора

В дополнение к структурной схеме функциональная схема ЦЦ-анализатора, представленная на рисунке 2.12, содержит: источник вторичного электропитания (ИВЭП); первый и второй источники опорного напряжения (ИОН 1) и (ИОН 2); динамическое оперативное запоминающее устройство (ОЗУ); энергонезависимая перепрограммируемая память (ППЗУ) типа EEPROM; генератор опорной частоты (ГОЧ).

ИВЭП предназначен для формирования постоянного напряжения питания плюс 5 В (U_{VDD}) для элементов схемы анализатора из постоянного напряжения питания NI myRIO 12 В. ИОН 1 и ИОН 2 используются для формирования постоянных опорных напряжений плюс 3,3 В (U_{ref1}) и плюс 2,5 В (U_{ref2}) для ВИП. Линия цифрового порта ввода/вывода (В/В) используется для запуска ВИП посредством подачи на него напряжения U_E , равного 3,3 В.

АЦП имеет следующие характеристики: разрешающая способность 12 бит, частота дискретизации до 500 кГц, полоса пропускания 50 кГц, степень квантования 0,6 мВ – и используется для преобразования аналоговых сигналов в виде напряжений U_R , U_G и U_B соответственно с выходов R-канала, G-канала и B-канала ВИП.

При анализе составляющих инструментальной погрешности разработанного ЦЦ-анализатора следует учитывать погрешность преобразования цвета в напряжение и погрешность АЦП. Относительная погрешность вторичного измерительного преобразователя составляет не более 1 % по данным производителя [63, 77].

Погрешность 12-разрядного АЦП, включающая погрешность квантования и погрешность нелинейности, не превышает 0,2 %. Таким образом, итоговая инструментальная погрешность не превышает 1 % [31].

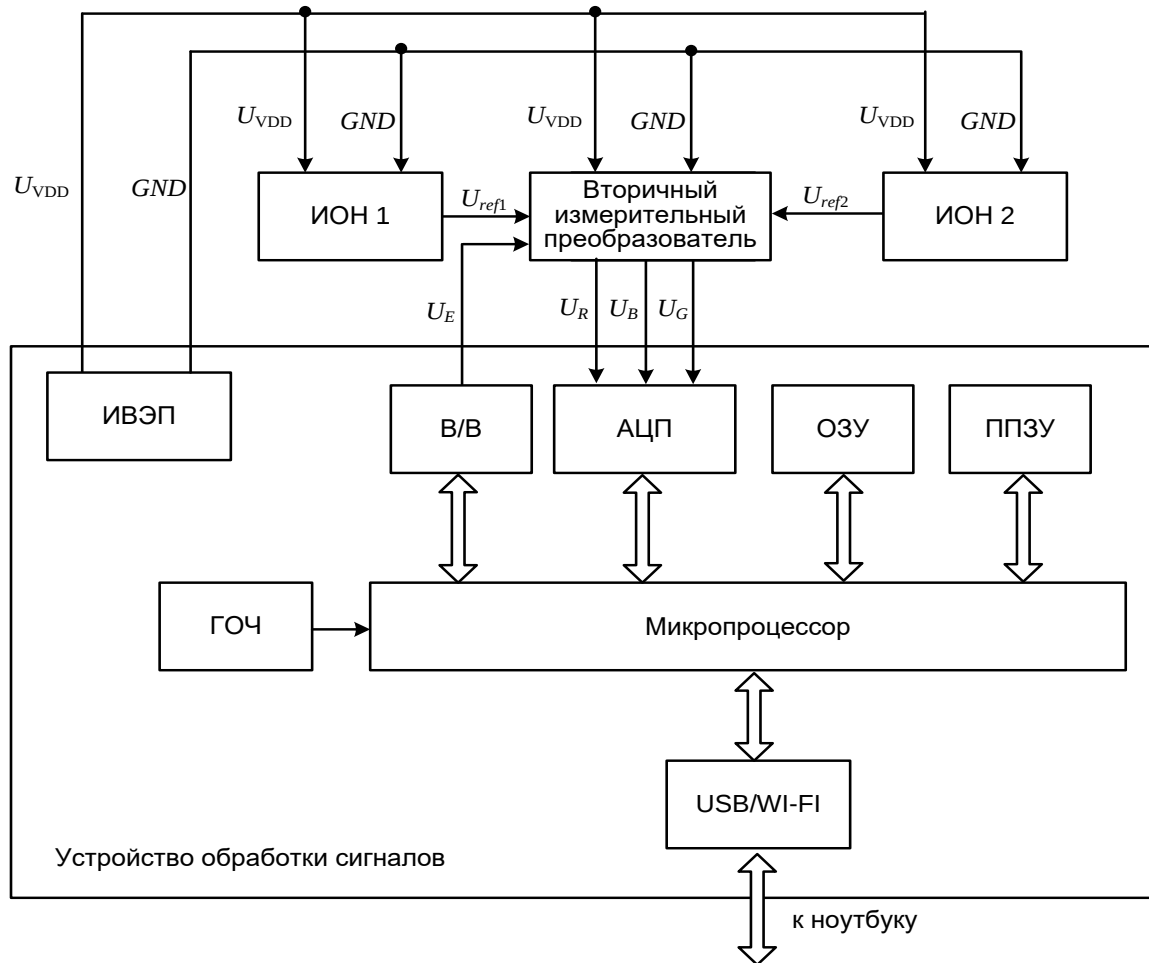


Рисунок 2.12 – Функциональная схема ЦЦ-анализатора

Измерение содержания вещества осуществляется следующим образом (рисунок 2.13). Выдержанный в исследуемом растворе оптод (рисунок 2.13, а) помещается в приемник (рисунок 2.13, б) на подложку матового белого цвета. По команде с ноутбука устройство обработки сигналов (рисунок 2.13, г) выдает питающее напряжение для запуска работы светодиодов белого свечения на промежуток времени от 20 до 22 мс.

Условия освещения и наблюдения в зоне оптода выбраны в соответствии рекомендациями Международной комиссии по освещению [3]: оптод освещается пучком лучей белого света от источника D65 в пределах углов падения $45^\circ \pm 5^\circ$;

наблюдение выполняется в пределах углов отражения 10° при угловых размерах обоих пучков не более 10° .

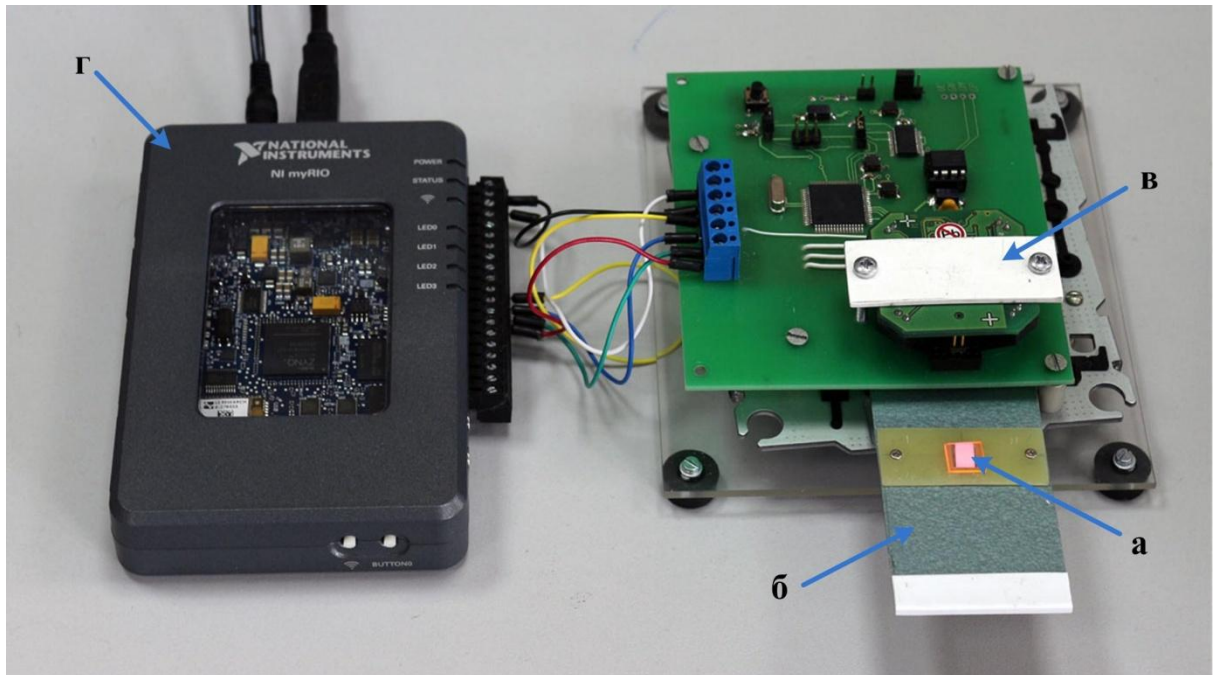


Рисунок 2.13 – Внешний вид ЦЦ-анализатора: а – исследуемый оптод; б – приемник оптода; в – вторичный измерительный преобразователь; г – устройство обработки сигналов

Оптическое излучение, отражаясь от подложки и проходя через оптод, воспринимается RGB-датчиком и преобразуется в соответствующие фототоки I_R , I_G и I_B . С помощью операционного усилителя, встроенного в ВИП, эти фототоки преобразуются в соответствующие напряжения (U_R , U_G и U_B). Сигнал с R -канала RGB-датчика, преобразованный в напряжение, поступает на вход АЦП УОС, где производится 10 выборок и среднее значение напряжения записывается в ОЗУ. Аналогично оцифровываются сигналы с G - и B -каналов. Измеренные цветовые координаты переводятся в 24-битовый RGB-код.

С целью приведения градуировочной характеристики RGB-датчика по всем трем каналам к стандартному представлению цвета в ЦЦ-анализаторе при каждом измерении осуществляется коррекция сигналов $R_{и}$, $G_{и}$, $B_{и}$ с выхода ВИП в соответствии с уравнением:

$$\begin{bmatrix} R_k \\ G_k \\ B_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} R_{\text{и}} \\ G_{\text{и}} \\ B_{\text{и}} \end{bmatrix}, \quad (2.14)$$

где R_k, G_k, B_k скорректированные значения выходных сигналов RGB-датчика;
 $p_{ij}, i, j = 1, 2, 3$ – поправочные коэффициенты, определяемые в процессе калибровки датчика.

Полученные скорректированные значения через USB-порт или Wi-Fi модуль передаются в ноутбук для хранения и дальнейшего анализа.

Калибровка RGB-датчика осуществляется путем последовательного измерения ЦЦ-анализатором цветов образцов 24-цветной мишени Манселла, которым соответствуют известные стандартные значения координат цвета, содержащиеся в (3×24)-матрице **N**. Результаты измерений записываются в ОЗУ УОС в виде (3×24)-матрицы **A**. Затем рассчитываются и записываются в ОЗУ коэффициенты p_{ij} в соответствии с выражением:

$$\begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} \end{bmatrix} = (\mathbf{N} \times \mathbf{A}^T) \times (\mathbf{A} \times \mathbf{A}^T)^{-1}. \quad (2.15)$$

Калибровка может проводиться после длительного перерыва в использовании ЦЦ-анализатора, но не менее одного раза в течение шести месяцев.

В таблице 2.8 для примера приведены значения стандартной матрицы **N** и значения матрицы **A**, полученные ЦЦ-анализатором для калибровочной мишени Манселла.

Таблица 2.8 – Значения стандартной матрицы **N** и измеренной матрицы **A**

Матрица N																								
R	115	194	98	87	133	103	214	80	193	94	157	224	56	70	175	231	187	8	243	200	160	122	85	52
G	82	150	122	108	128	189	126	91	90	60	188	163	61	148	54	199	86	133	243	200	160	122	85	52
B	68	130	157	67	177	170	44	166	99	108	64	46	150	73	60	31	149	161	242	200	160	121	85	52
Матрица A																								
R	52	172	93	63	123	163	174	79	130	43	175	199	48	80	81	243	132	85	255	242	172	92	45	18
G	50	167	104	80	125	225	147	73	88	38	238	198	43	125	49	225	92	110	254	238	190	102	49	19
B	22	77	103	26	130	133	24	129	46	45	38	27	89	31	20	31	96	127	253	192	119	63	33	14

В этом случае поправочные коэффициенты имеют следующий вид:

$$\begin{bmatrix} 1,508; -0,036; -0,180 \\ 0,212; 0,973; -0,081 \\ -0,042; -0,091; 1,832 \end{bmatrix}.$$

2.5 Программное обеспечение цифрового цветометрического анализа

Для разработки программного обеспечения (ПО) ЦЦ-анализатора использована графическая среда программирования LabVIEW компании National Instruments.

ПО нижнего уровня функционирует на микропроцессоре УОС и предназначено для управления вторичным измерительным преобразователем, оцифровывания его выходных аналоговых сигналов и преобразования цветовых координат в 24-битовый RGB-код.

ПО верхнего уровня запускается на ноутбуке и реализует общий алгоритм обработки и визуализации результатов цветометрических измерений. На ПО получены свидетельства о государственной регистрации [25, 26].

Внешний вид интерфейса с пользователем (лицевой панели) ПО верхнего уровня показан на рисунке 2.14.

Ввод необходимых для работы ЦЦ-анализатора параметров цветометрической шкалы для определения конкретного вещества: RGB-кодов опорных оптодов и соответствующих концентраций – может осуществляться в двух режимах:

- загрузка параметров из файла (путем нажатия на кнопку «Выбрать» на лицевой панели); параметры выбранной шкалы отображаются в окне «Шкала»);
- построение цветовой шкалы (после нажатия на кнопку «Построить» загружается файл с отсканированными изображениями опорных оптодов; у каждого изображения поочередно выделяется область определения цветовых координат, и заполняются соответствующие поля в окне «Шкала»).

Далее для каждого опорного оптода с известной концентрацией C автоматически рассчитывается цветовое различие dE по формуле (2.10). Таким образом, формируются опорные точки шкалы, на основании которых строится градуиро-

вочная зависимость $dE = f(C)$. Количество точек указывается оператором в зависимости от числа имеющихся в наличии опорных оптодов.

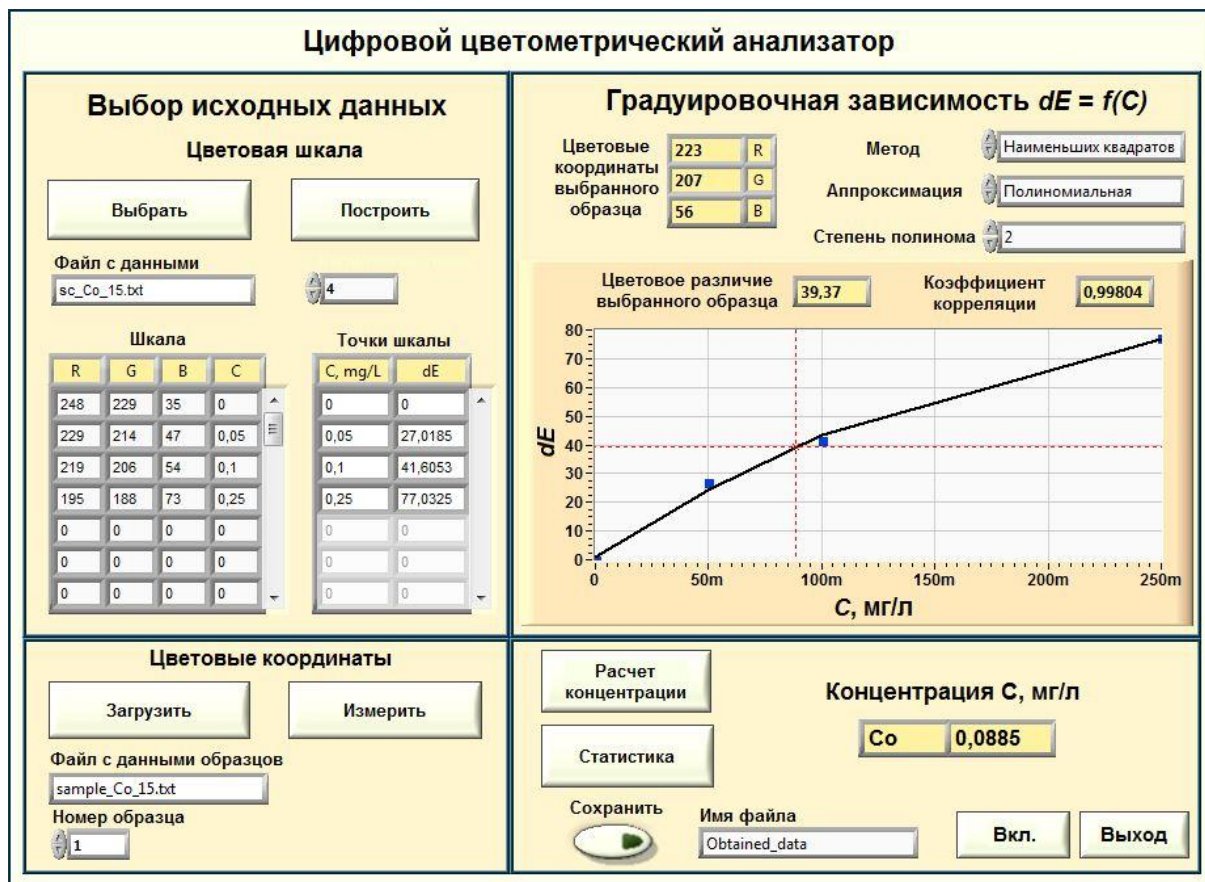


Рисунок 2.14 – Лицевая панель цифрового цветометрического анализатора

ПО позволяет выбрать метод расчета (наименьших квадратов, наименьших модулей, итерационный с использованием весовых коэффициентов), вид аппроксимации (линейная, полиномиальная, экспоненциальная) и степень полинома путем выбора соответствующих значений в полях «Метод», «Аппроксимация» и «Степень полинома». Параметры аппроксимации автоматически подбираются таким образом, чтобы градуировочная зависимость проходила максимально близко ко всем точкам шкалы. График аппроксимированной градуировочной зависимости $dE = f(C)$ выводится в специальное окно. Также в специальном окне отображается коэффициент корреляции полученной градуировочной зависимости.

Цветовые координаты исследуемого оптода могут быть введены одним из двух способов:

- нажав кнопку «Загрузить», оператор выбирает файл с координатами иссле-

дуемого оптода;

- нажав кнопку «Измерить», оператор измеряет цветовые координаты исследуемого оптода.

Далее автоматически рассчитывается цветовое различие dE_i между нулевой точкой шкалы ($C_0 = 0$ мг/л) и цветовыми координатами i -го исследуемого оптода, которое отображается в окне «Цветовое различие выбранного образца, dE ».

После нажатия кнопки «Расчет концентрации» в случае линейной аппроксимации концентрация C_i исследуемого образца определяется по формуле (2.3); в случае полиномиальной аппроксимации определяются корни аппроксимированной градуировочной зависимости $dE = f(C)$ с измеренным цветовым различием dE_i , исключаются комплексные и отрицательные корни, после чего выбирается корень, представляющий собой искомое значение концентрации C_i .

Рассчитанное значение C_i индицируется на аппроксимирующей кривой с помощью перекрещивающихся линий и отображается в окне «Концентрация C , мг/л». Для сохранения всех данных в файле необходимо нажать кнопку «Сохранить».

Для проведения статистической обработки результатов в соответствии со стандартами РМГ 61-2010 [22], ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 [11] оператору нужно нажать кнопку «Статистика». Это приложение позволяет рассчитать показатели правильности и точности полученных результатов.

2.6 Пример применения однокомпонентного цифрового цветометрического анализа

Применение разработанного метода и ЦЦ-анализатора покажем на примере определения кобальта Co (II, III) и хрома Cr (VI) в воде.

Результаты, получаемые методом ЦЦА (с использованием разработанного ЦЦ-анализатора) сравнивали с результатами применения метода ТФС на тех же объектах в тех же условиях.

Для подтверждения достоверности полученных данных рассчитывали *относительное среднее квадратическое отклонение* по формуле:

$$S_r = (S / \bar{C}) \cdot 100, \quad (2.19)$$

где S – среднее квадратическое отклонение (СКО), рассчитанное по формуле:

$$S = \sqrt{\left[\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 \right] / (n-1)}. \quad (2.20)$$

Для определения правильности проведенных измерений рассчитали относительное смещение по формуле:

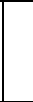
$$\sigma = \frac{\bar{C} - C_d}{C_d} \cdot 100 \quad (2.21)$$

Отбор проб воды для анализа осуществляли в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ Р 56237-2014 [10]. При проведении исследований применяли государственные стандартные образцы (производитель ОАО «Экоаналитика»): для Со (II, III) – 7784-2000; для Сг (VI) – 7781-2000.

2.6.1 Определение кобальта

Цветометрическая шкала для определения кобальта в питьевой воде представлена в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Цветометрическая шкала для определения Со (II, III)

Опорные оптоды						
Концентрация	C , мг/л	0	0,05	0,10	0,25	0,50

Для полученной цветометрической шкалы были определены аналитические сигналы: цветовое различие dE и оптическая плотность A_{620} , измеренная при максимуме спектра поглощения $\lambda_{\max} = 620$ нм. Построили градуировочные зависимости для определения Со (II, III) методами ТСФ (рисунок 2.15 а) и ЦЦА (рисунок 2.15 б). В таблице 2.10 представлены характеристики полученных градуировочных зависимостей для ЦЦ-анализатора в виде $dE = f(C)$ и для спектрофотометра в виде $A_{620} = f(C)$. Обе зависимости в данном случае имеют линейный характер. Предел обнаружения кобальта $C_{\min}$ рассчитали формуле 2.9.

Из таблице 2.10 видно, что параметры градуировочных зависимостей, полученные с помощью ЦЦ-анализатора и спектрофотометра практически не отлича-

ются.

Достоверность и точность результатов измерения были проверены с помощью метода «введено-найдено», рассчитали S_r по формуле 2.19 и σ по формуле 2.21. Результаты приведены в таблице 2.11.

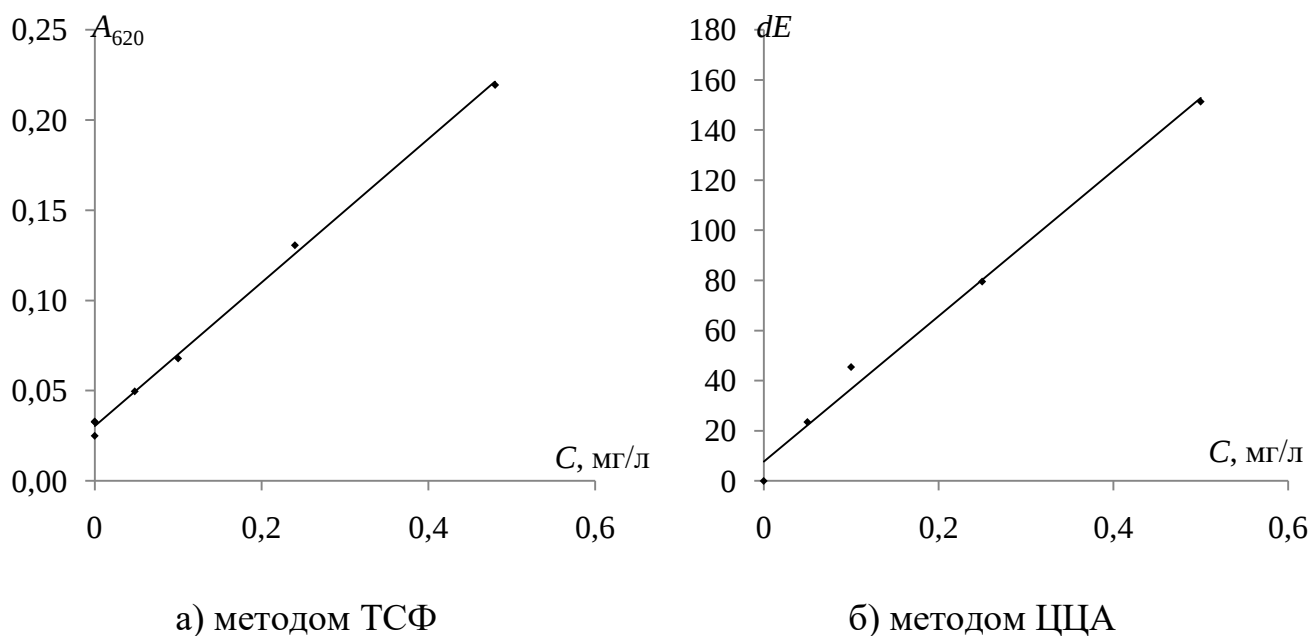


Рисунок 2.15 – Градуировочные зависимости для определения C_0 (II, III)

Таблица 2.10 – Характеристики градуировочных зависимостей для определения C_0 (II, III)

Аналитический сигнал	Градуировочная зависимость	Коэффициент корреляции r	Диапазон определения, мг/л	Предел обнаружения $C_{\min}$, мг/л
Цветовое различие dE	$dE = 7 + 292 \cdot C$	0,989	0,00 – 0,5	0,05
Оптическая плотность A_{620}	$A_{620} = 0,03 + 0,40 \cdot C$	0,999	0,00 – 0,5	0,03

Таблица 2.11 – Определение C_0 (II, III) методом «введено-найдено»

Объект	Введено, мг/л	ЦЦ-анализатор			Спектрофотометр		
		Найдено, мг/л	S_r , %	σ , %	Найдено, мг/л	S_r , %	σ , %
Вода из уличного водоразборного устройства	0,00	—	—	—	—	—	—
	0,10	$0,090 \pm 0,004$	8	12	$0,09 \pm 0,02$	14	–8
	0,20	$0,170 \pm 0,012$	12	–15	$0,20 \pm 0,02$	7	~0
Вода из реки Томь	0,00	—	—	—	—	—	—
	0,20	$0,21 \pm 0,03$	11	5	$0,19 \pm 0,02$	8	–5
	0,60	$0,57 \pm 0,11$	13	–5	$0,55 \pm 0,08$	9	–8

Были взяты три пробы воды из уличного водоразборного устройства и из реки Томь (с нулевой добавкой и с введением двух стандартных добавок). Концентрация кобальта в воде была получена в условиях воспроизводимости по количеству определений $N = 5$ (т.е. для пяти исследуемых оптодов при каждом значении добавки) в соответствии со стандартом ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 [11]. Каждый оптод подвергался измерению с обеих сторон. Таким образом, в таблице 2.11 приведены усредненные по 10 измерениям данные для каждого значения добавки.

Из данных таблицы 2.11 видно, что стандартное квадратическое отклонение (СКО) S_r содержания кобальта в пробах воды, полученное с помощью ЦЦ-анализатора, не превышает значений СКО результатов, полученных методом твердофазной спектрофотометрии.

2.6.2 Определение хрома

Для определения хрома также были получены цветометрическая шкала, которая приведена в таблице 2.12, и рассчитаны аналитические сигналы: цветовое различие dE и оптическая плотность A_{545} , измеренная при максимуме спектра поглощения $\lambda_{\max} = 545$ нм. Построили градуировочные зависимости для определения Cr (VI) методами ТСФ (рисунок 2.16 а) и ЦЦА (рисунок 2.16 б). Характеристики полученных зависимостей показаны в таблице 2.13.

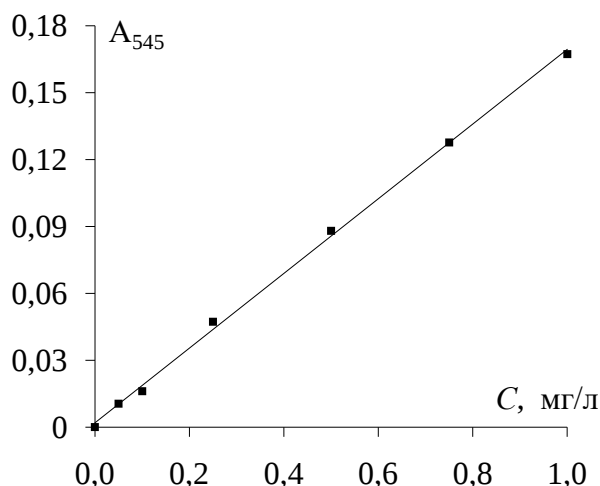
Таблица 2.12 – Цветометрическая шкала для определения Cr (VI)

Опорные оптоды							
Концентрация C , мг/л	0	0,05	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00

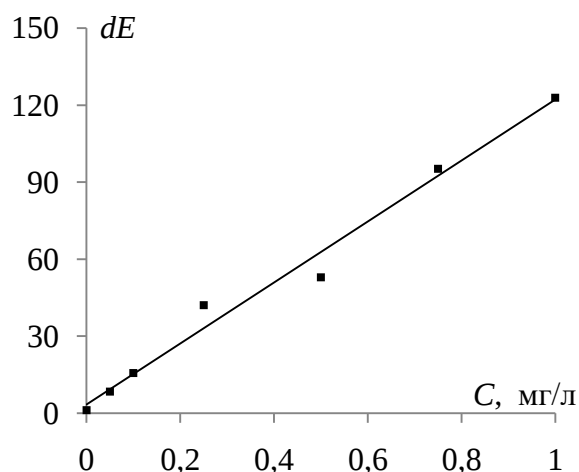
Из таблицы 2.13 видно, что параметры градуировочных зависимостей, полученные с помощью ЦЦ-анализатора и спектрофотометра практически не отличаются.

Правильность методики проверяли методом «введено-найдено». Также рассчитали S_r по формуле 2.19 и σ по формуле 2.21. Результаты определения хрома в

воде приведены в таблице 2.14.



а) методом ТСФ



б) методом ЦЦА

Рисунок 2.16 – Градуировочные зависимости для определения Cr (VI)

Таблица 2.13 – Характеристики градуировочных зависимостей для определения Cr (VI) в воде

Аналитический сигнал	Градуировочная зависимость	Коэффициент корреляции r	Диапазон определения, мг/л	Предел обнаружения C_{min} , мг/л
Цветовое различие dE	$dE = 4 + 177 \cdot C$	0,994	0,0 – 1,0	0,018
Оптическая плотность A_{545}	$A_{545} = 0,003 + 0,525 \cdot C$	0,998	0,0 – 1,0	0,014

Таблица 2.14 – Определение Cr (VI) в воде методом «введено-найдено»

Объект	Введено, мг/л	ЦЦ-анализатор			Спектрофотометр		
		Найдено, мг/л	S_r , %	σ , %	Найдено, мг/л	S_r , %	σ , %
Вода из уличного водоразборного устройства	0,00	< 0,015	–	–	< 0,014	–	–
	0,10	$0,09 \pm 0,05$	13	– 10	$0,09 \pm 0,01$	9	– 10
	0,40	$0,41 \pm 0,03$	2	3	$0,41 \pm 0,03$	5	3
Вода из реки Томь	0,00	< 0,11	–	–	< 0,14	–	–
	0,60	$0,61 \pm 0,12$	11	2	$0,65 \pm 0,23$	14	8
	1,20	$1,19 \pm 0,13$	11	7	$1,28 \pm 0,29$	14	7

Из таблицы 2.14 также видно, что с помощью ЦЦА получаем достоверные результаты, не уступающие по точности твердофазной спектрофотометрии. Подробные экспериментальные данные по применению цифрового цветометрического анализа к определению Fe (II, III) в минеральной воде, Cu (II) и Ag (I) в питье-

вой воде, аскорбиновой кислоты в апельсиновых соках, хлоридов в минеральной воде, фторидов в зубной пасте и др. можно найти в работах [6, 7, 60, 78, 79].

Выводы к главе 2

1. Рассмотрены особенности полиметакрилатного оптода, используемого в качестве первичного измерительного преобразователя при проведении цифрового цветометрического анализа.
2. Дано описание аппаратно-программной реализации однокомпонентного цифрового цветометрического анализа. Приведены результаты применения разработанного метода ЦЦА в сравнении с твердофазной спектрофотометрией, которые показали, что пределы обнаружения и СКО результатов определений с помощью ЦЦА не уступают, а часто и превосходят аналогичные характеристики определений тех же аналитов при использовании твердофазной спектрофотометрии. При этом преимуществом ЦЦА является значительное снижение времени отклика и весогабаритных характеристик аппаратной части.
3. Предложен и экспериментально обоснован с помощью агрегирования предпочтений метод выбора стандартной системы представления цвета, обеспечивающей проведение цифрового цветометрического анализа с наилучшим возможным набором характеристик градуировочных зависимостей получаемых аналитических сигналов.

ГЛАВА 3

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ ЦИФРОВОЙ ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Рассмотрен многокомпонентный цифровой цветометрический анализ. Обсуждается возможность одновременного определения нескольких веществ с помощью цифрового цветометрического анализа на базе полиметакрилатных оптодов. Предложен метод проведения многокомпонентного цифрового цветометрического анализа. Приведено описание аппаратно-программной реализации многокомпонентного ЦЦА. Рассмотрена методика одновременного определения кобальта никеля.

3.1 Разработка метода многокомпонентного цифрового цветометрического анализа

В исследуемых объектах чаще всего различные вещества присутствуют в виде групп из нескольких химических элементов. При проведении однокомпонентного анализа требуются значительные временные затраты на проведения разделения компонентов, либо на устранения влияния других присутствующих компонентов. Одновременное определение содержания нескольких веществ в анализируемой пробе позволяет повысить производительность и расширить номенклатуру выполняемых анализов, которых требуется все больше для обеспечения надлежащего качества продукции в самых различных отраслях, повышения эффективности и качества сельскохозяйственного производства, решения экологических проблем.

Распространение ЦЦА на случай одновременного определения нескольких аналитов требует решения следующих задач:

- выбор подходящего цветометрического аналитического реагента, обладающего чувствительностью к нескольким определяемым веществам [5];
- выбор/разработка подходящего алгоритма, обеспечивающего обработку многомерных данных, представляющих аналитические цветометрические

сигналы;

- разработка методики цифрового цветометрического многокомпонентного анализа на примере определения кобальта и никеля в водах;
- проверка разработанной методики при экспериментальном определении.

3.1.1 Выбор цветометрического аналитического реагента

В главе 2 приведены примеры цветометрических реагентов, с помощью которых определяют один компонент в смеси. Для проведения многокомпонентного анализа применяются групповые реагенты. Например, для одновременного цветометрического или спектрофотометрического определения тяжелых металлов (таких как кобальта, никеля, медь и другие), а также для определения суммы тяжелых металлов можно использовать такие групповые реагенты как: 4-(2-пиридилазо) резорцин (ПАР), 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) [6] или диэтилдитиокарбамат натрия.

В работе для количественного определения содержаний кобальта в объектах была использована полиметакрилатная матрица с иммобилизованным реагентом, описанная в главе 2. В качестве органического группового цветометрического реагента выбран ПАН, являющийся одним из лучших по чувствительности реагентов класса гетероциклических азосоединений для определения тяжелых металлов [5].

Система ПММ-ПАН может быть использована для разработки колориметрического сенсора для определения тяжелых металлов в водных объектах, так как в области pH 5-7 металлы образуют с ПАН окрашенные комплексные соединения с близкими спектрофотометрическими характеристиками [5, 6, 24].

3.1.2 Выбор алгоритма обработки многомерных данных

Анализ многомерных данных является предметом хемометрики и применяется для моделирования многомерных (многофакторных) данных. Он основан на применении проекционных математических методов, которые позволяют выделить в больших массивах данных скрытые переменные и проанализировать суще-

ствующие между ними связи [32].

Хеометрические методы можно разделить на 3 группы:

- методы многокомпонентного моделирования для градуировки при использовании неселективных методов (одновременное определение веществ);
- методы группировки данных (проекционные методы, например метод главных компонент) для распределения объектов в соответствии одинаковости их свойств;
- методы классификации.

Преимуществом применения таких методов обработки результатов является исследование откликов нескольких свойств объекта, а не выделение одного из них. Также данные методы позволяют провести анализ с учетом влияния компонентов друг на друга, а не судить об объекте по информации об отдельных ее составляющих [35, 37]. Хеометрические методы для обработки данных используют в аналитической и фармацевтической химии для: описания структуры данных; решения задач классификации; регрессионного анализа и предсказания. Наиболее часто применяются проекционные методы, которые позволяют уменьшить размерность данных, не потеряв необходимую информацию. Эти методы помогают распознавать вещества, применять компьютерное зрение, сокращать спектральные, хромато-графические и мультисенсорные данные [37].

Известно, что градуировочная характеристика некоторого средства или метода измерений описывается зависимостью

$$Y = f(X), \quad (3.1)$$

где Y – результат (показание) средства измерения (зависимая переменная),
 X – измеряемая величина (независимая переменная).

Предметом исследования является косвенное химическое измерение, где переменная Y представляет собой результат вычисления концентрации, а X – значение аналитического сигнала (цветовых координат).

В случае однокомпонентного измерения концентрации (определения), функция f в выражении (3.1), как правило, аппроксимируется простым связывающим скалярные величины x и y линейным уравнением (регрессией) $y = ax + b$ (ср.

с уравнением (2.1)). Тогда вычисление неизвестной концентрации y при найденных в процессе калибровки (градуировки) значениях коэффициентов a и b не вызывает затруднений.

В случае многокомпонентного определения переменные в выражении (3.1) становятся многомерными и имеют матричную форму представления. Задача многомерного регрессионного анализа (МРА) заключается в нахождении связи между двумя массивами данных X и Y и описывается уравнением линейной регрессии

$$Y = XB + E, \quad (3.2)$$

где Y – матрица концентраций (например, смесей аналитов),

X – матрица (экспериментальных) значений аналитического сигнала,

E – матрица остатков (погрешности, неопределенности, шум).

Основу многих современных методов МРА составляет *метод главных компонент* (МГК) (Principal Component Analysis, PCA) [35], при котором исходное матричное представление X разлагается в произведение двух матриц T и P :

$$X = TP^t + E, \quad (3.3)$$

где матрица *счетов* (scores) T и матрица *нагрузок* (loadings) P определяют новое оптимальное пространство главных компонент (ГК) для моделирования внутренней структуры исходных данных X .

Строки матрицы счетов T – это координаты образцов смесей в новой системе координат; ее столбцы ортогональны и содержат проекции данных (образцов смесей) на ГК. Матрица нагрузок P – это матрица перехода от исходного пространства к пространству главных компонент [35].

МГК лежит в основе получившего распространение в хемометрике метода *регрессии на главные компоненты* (РГК) (Principal Component Regression, PCR). РГК можно рассматривать как двухэтапную процедуру: с помощью МГК преобразуется матрица X , а получившаяся матрица счетов T непосредственно используется в модели классической множественной регрессии. Однако недостаток метода заключается в том, что пространство ГК не учитывает структуры матрицы откликов Y и связи между X и Y .

Для устранения этого недостатка был разработан метод *проекции на латентные структуры* (ПЛС) (Projection on Latent Structures, PLS). Так же как и в МГК, в ПЛС проводится одновременная декомпозиция матриц X и Y , согласно формулам:

$$X = TP^t + E_x, \quad (3.4)$$

$$Y = UQ^t + E_y, \quad (3.5)$$

где две матрицы счетов T и U являются проекциями X , две матрицы нагрузок P и Q являются проекциями Y на PLS компоненты, E_x и E_y – соответствующие матрицы остатков. Декомпозиция матриц X и Y осуществляется таким образом, чтобы максимизировать ковариацию между ними или, что то же самое, $\text{cov}(T, U)$.

PLS пространство создаётся при одновременном участии двух переменных X и Y с целью моделирования той структуры (информации) в X , которая сильнее коррелирует с Y . Например, спектральные полосы в X , отвечающие за концентрации аналитов, заданные в Y , получают в модели больший вес. За это отвечает матрица W взвешенных нагрузок (loading weights) [35].

Реализующие ПЛС алгоритмы обеспечивают нахождение оценок счетов и нагрузок T , U , P и Q путём итерационного улучшения модели в виде линейной регрессии между X и Y вида $Y = XB + B_0$. ПЛС-регрессия состоит из двух этапов:

- *калибровка* (построение модели), то есть вычисление коэффициентов регрессии

$$B = W(P^t W)^{-1} Q^t \quad (3.6)$$

для известных X_{cal} и Y_{cal} и

- *предсказание* отклика для *проверочного* ($\hat{Y} = T_{\text{new}} B$) или нового (исследуемого) ($\hat{Y} = X_{\text{new}} B$) набора исходных данных.

Проверка модели служит для определения числа PLS компонент и оценки её предсказательной способности. Она проводится с помощью достаточно представительных проверочных (тестовых) данных того же диапазона и того же качества, что и калибровочные (обучающие) данные. Количественным *критерием качества* модели служит стандартное отклонение (СКО) предсказанного $\hat{Y}_{\text{cal}}$ от известного Y_{cal} значения. Другим показателем качества регрессии является также коэффици-

ент корреляции R^2 между $\hat{Y}_{\text{cal}}$ и Y_{cal} . Данные для расчета этих показателей берутся из матриц остатков E .

Существует два варианта метода: ПЛС1 и ПЛС2: первый для каждого из аналитов строит индивидуальное проекционное подпространство, а второй – единое проекционное пространство для всех аналитов. Универсальных рекомендаций по выбору конкретного варианта не существует. Известные алгоритмы, реализующие метод ПЛС, обычно допускают применение обоих подходов [35, 37].

Наиболее распространенными алгоритмами для ПЛС являются NIPALS и SIMPLS. Оба алгоритма определяют одну PLS компоненту за один проход. Однако, SIMPLS избегает разбиения наборов данных и построения матриц пониженной размерности, вместо чего использует сингулярное разложение перекрестного произведения $S = X^t Y$ матриц X и Y , что позволяет упростить расчет коэффициентов регрессии в соответствии с формулой

$$B = W T^t Y. \quad (3.7)$$

В качестве алгоритма обработки многомерных данных при многокомпонентном определении был выбран SIMPLS [51].

Формальное описание алгоритма SIMPLS, адаптированного для проведения многокомпонентного ЦЦА, приведено ниже.

Алгоритм SIMPLS для обработки аналитических сигналов оптодов

Вход:

$X_{\text{cal}} = [x_{ij}^{\text{cal}}]:$	$(l \times m)$ матрица значений аналитического сигнала калибровочных оптодов
$l:$	число калибровочных смесей (= оптодов) с заданными модельными концентрациями
$m:$	число значений аналитического сигнала калибровочного оптода
$Y_{\text{cal}} = [C_{ij}^{\text{cal}}]:$	$(l \times p)$ матрица концентраций калибровочных оптодов
$p:$	число совместно определяемых аналитов
$X = [x_{ij}]:$	$(n \times m)$ матрица значений аналитического сигнала исследуемых оптодов
$n:$	число исследуемых оптодов
$n_{\text{comp}} \leftarrow N:$	число PLS компонент (N – произвольное натуральное число, например, 2)

Выход:

$Y = [C_{ij}]:$	концентрации исследуемых оптодов
-----------------	----------------------------------

Пусть:

$Y_{\text{cal}} = [C_{ij}^{\text{cal}}]$: $(l \times p)$ матрица предсказанных концентраций калибровочных опто-
 дов
 P : матрица предсказанных нагрузок
 T : матрица предсказанных счетов
 B : матрица коэффициентов регрессии
 S : матрица перекрестного произведения матриц X_{cal}° и Y_{cal}°
 U : матрица счетов как сингулярного разложения матрицы S
 W : диагональная матрица весов
 S_{cal} : СКО предсказанных концентраций калибровочных опто-
 дов
 [усреднение значений по столбцам X_{cal} и Y_{cal}]
 1: $\bar{x}_j^{\text{cal}} \leftarrow \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l x_{ij}^{\text{cal}}, j = 1, \dots, m; \bar{y}_j^{\text{cal}} \leftarrow \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l C_{ij}^{\text{cal}}, j = 1, \dots, p$
 [центрирование значений X_{cal} и Y_{cal}]
 2: $X_{\text{cal}}^{\circ} \leftarrow X_{\text{cal}} - \bar{X}_{\text{cal}}; Y_{\text{cal}}^{\circ} \leftarrow Y_{\text{cal}} - \bar{Y}_{\text{cal}}$
 [нахождение коэффициентов регрессии]
 3: $S \leftarrow (X_{\text{cal}}^{\circ})^T Y_{\text{cal}}^{\circ}$ [инициализация матрицы S]
 4: $P \leftarrow 0$ [инициализация матрицы P]
 5: **for** $k = 1$ **to** n_{comp} **do**
 6: $U \leftarrow \text{svd}(S - P_{k-1}(P_{k-1}^T P_{k-1})^{-1} P_{k-1}^T S)$ [сингулярное разложение матрицы S]
 7: $w_k \leftarrow u_{11}$ [формирование матрицы W]
 8: $t_k \leftarrow X_{\text{cal}}^{\circ} w_k$ [формирование матрицы T]
 9: $p_k \leftarrow (X_{\text{cal}}^{\circ})^T t_k$ [формирование матрицы P]
end for
 10: $B \leftarrow W T^T Y_{\text{cal}}^{\circ}$ [вычисление коэффициентов регрессии]
 [проверка качества калибровки]
 11: $Y_{\text{cal}} \leftarrow X_{\text{cal}} B$ [предсказанные концентрации калибровочных опто-
 дов]
 12: **for** $j = 1$ **to** p **do** [вычисление S_{cal} для каждого из p аналитов]
 13: $S_{\text{cal}}(j) \leftarrow \sqrt{\frac{1}{l-1} \sum_{i=1}^l (C_{ij}^{\text{cal}} - \bar{C}_{ij}^{\text{cal}})^2}$
end for
 14: $Y \leftarrow X B$: [вычисление концентраций исследуемых опто-
 дов]

Была использована реализующая алгоритм функция `plsregress()` в среде Matlab R2015. Функция вызывалась со следующими параметрами:

$$[P, T, B, S_{\text{cal}}] = \text{plsregress}(X_{\text{cal}}, Y_{\text{cal}}, n_{\text{comp}}).$$

Оптимальное число PLS компонент n_{comp} выбиралось путем анализа зависимости критерия S_{cal} для каждого из p аналитов от числа PLS компонент. Эту зависимость можно представлять в графическом или табличном виде. Если при мень-

шем значении числа PLS компонент S_{cal} остается постоянным или незначительно увеличивается, количество PLS компонент уменьшали и повторяли расчеты.

Все экспериментальные определения проводились двумя методами: ЦЦА и (для сравнения) методом твердофазной спектрофотометрии (ТФС). Форматы и размерности матриц данных для этих методов были различными.

В случае использования метода ТФС i -ые строки матриц X_{cal} и X содержали значения оптической плотности спектров калибровочных смесей и исследуемых оптодов соответственно и имели вид

$$x_{ij}^{\text{cal}} = \{x_{i1}^{\text{cal}}, x_{i2}^{\text{cal}}, \dots, x_{im}^{\text{cal}}\}, i = 1, \dots, l \text{ и}$$

$$x_{ij} = \{x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{im}\}, i = 1, \dots, n$$

Спектр сигнала с выхода спектрофотометра записывался в виде последовательности из 400 дискретных значений, т.е. $m = 400$.

В случае использования метода ЦЦА i -ые строки матриц X_{cal} и X содержали RGB коды цветов калибровочных смесей и исследуемых оптодов соответственно и имели вид

$$x_{ij}^{\text{cal}} = \{R_{i1}^{\text{cal}}, G_{i1}^{\text{cal}}, B_{i1}^{\text{cal}}, R_{i2}^{\text{cal}}, G_{i2}^{\text{cal}}, B_{i2}^{\text{cal}}\}, i = 1, \dots, l \text{ и}$$

$$x_{ij} = \{R_{i1}, G_{i1}, B_{i1}, R_{i2}, G_{i2}, B_{i2}\}, i = 1, \dots, n$$

RGB координаты каждого оптода измеряли с двух сторон, поэтому во всех экспериментах $m = 6 \cdot 3 = 18$.

Ниже приведены примеры матриц данных для одновременного определения кобальта и никеля в водопроводной воде для ЦЦА и ТФС (таблицы 3.1-3.5).

3.1.3 Метод одновременного определения кобальта и никеля

Реактивы. Исходный $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствор реагента получали растворением точной навески 0,0125 г ПАН в 50 мл этанола. Рабочий водно-этанольный раствор ПАН с концентрацией реагента $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л для иммобилизации готовили 4-кратным разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой в день эксперимента. Исходные растворы металлов (Co и Ni) с содержанием 10 мг/л готовили из ГСО (ЭАА «Экоаналитика») с концентрацией 1 мг/см³.

Таблица 3.1 – Пример матрицы X_{cal} при определении методом ЦЦА

Номер смеси	Номер значения аналитического сигнала					
	1	2	3	4	5	6 = m
	1-ая сторона оптода			2-ая сторона оптода		
	R_1	G_1	B_1	R_2	G_2	B_2
1	151	134	21	150	134	21
2	145	128	35	146	128	35
3	149	131	29	150	132	39
4	146	126	35	145	126	35
5	156	137	43	155	136	39
6	135	120	43	135	120	39
7	135	119	39	136	120	47
8	143	126	35	142	124	29
9	141	121	39	139	120	39
10	140	121	43	140	121	43
11	129	116	43	128	116	39
12	130	114	43	129	114	43
13	130	114	47	130	114	47
14	138	120	35	137	120	39
15	137	119	47	137	119	47
16	129	116	43	127	114	39
17	129	116	43	129	116	43
18 = l	128	113	47	128	113	47

Таблица 3.2 – Пример фрагмента значений оптической плотности матрицы X_{cal} при определении методом ТФС

Номер смеси	Номер значения											
	1	2	3	4	5	6	...	396	397	398	399	400 = m
	Длина волны, нм											
	300	301	302	303	304	305	...	696	697	698	699	700
1	0,879	0,920	0,885	0,921	0,798	0,791	...	0,905	0,91	0,898	0,896	0,819
2	0,861	0,894	0,860	0,897	0,778	0,77	...	0,883	0,891	0,875	0,877	0,799
3	0,836	0,869	0,835	0,872	0,756	0,747	...	0,862	0,866	0,854	0,855	0,777
4	0,813	0,849	0,814	0,850	0,734	0,725	...	0,840	0,848	0,831	0,836	0,756
5	0,792	0,828	0,792	0,830	0,714	0,707	...	0,820	0,828	0,811	0,816	0,738
6	0,775	0,810	0,772	0,813	0,697	0,689	...	0,804	0,811	0,794	0,799	0,720
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
14	0,008	0,009	0,018	0,024	0,019	0,018	...	0,022	0,022	0,018	0,018	0,016
15	0,007	0,009	0,017	0,024	0,019	0,018	...	0,021	0,021	0,017	0,018	0,016
16	0,008	0,008	0,017	0,023	0,019	0,017	...	0,021	0,021	0,017	0,017	0,015
17	0,007	0,008	0,017	0,023	0,018	0,017	...	0,021	0,021	0,017	0,017	0,015
18 = n	0,008	0,008	0,017	0,023	0,018	0,017	...	0,020	0,020	0,016	0,017	0,015

Таблица 3.3 – Пример матрицы Y_{cal} при определении методом ЦЦА и ТФС

Номер смеси	Номер аналита	
	1	2 = p
	Co (II)	Ni (II)
1	0,05	0,02
2	0,05	0,04
3	0,05	0,06
4	0,05	0,08
5	0,05	0,10
6	0,10	0,02
7	0,10	0,04
8	0,10	0,06
9	0,10	0,08
10	0,10	0,10
11	0,15	0,02
12	0,15	0,04
13	0,15	0,06
14	0,15	0,08
15	0,15	0,10
16	0,20	0,02
17	0,20	0,04
18 = l	0,20	0,06

Таблица 3.4 – Пример матрицы X при определении методом ТФС

Номер смеси	Номер значения											
	1	2	3	4	5	6	...	396	397	398	399	400 = m
	Длина волны, нм											
	300	301	302	303	304	305	...	696	697	698	699	700
1	0,932	0,904	0,869	0,849	0,83	0,816	...	0,029	0,029	0,029	0,028	0,028
2	0,987	0,956	0,934	0,911	0,888	0,874	...	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011
3	0,96	0,931	0,903	0,886	0,864	0,846	...	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
4	0,976	0,962	0,935	0,91	0,888	0,872	...	0,012	0,011	0,011	0,011	0,011
5 = n	0,912	0,884	0,862	0,836	0,819	0,798	...	0,01	0,01	0,01	0,009	0,009

Таблица 3.5 – Пример матрицы X при определении методом ЦЦА

Номер смеси	Номер значения аналитического сигнала					
	1	2	3	4	5	6 = m
	R_1	G_1	B_1	R_2	G_2	B_2
1	167	151	35	167	150	29
2	167	150	29	165	149	29
3	165	149	29	162	146	35
4	165	149	29	164	149	29
5 = n	163	147	29	167	150	35

Рабочие растворы с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных растворов бидистиллированной водой в день эксперимента.

Получение оптода. Оптод представляет собой пластину полиметакрилатной

матрицы с иммобилизованным ПАН. Иммобилизацию ПАН в полиметакрилатную матрицу проводили сорбцией из раствора в статическом режиме. Для этого полиметакрилатную матрицу перемешивали в течение 5 мин в $2,5 \cdot 10^{-4}$ М водно-этанольном растворе ПАН. ПММ в виде прозрачной пластины толщиной $(0,60 \pm 0,04)$ мм получали радикальной блочной полимеризацией. Из исходной пластины вырезали пластины размером $6,0 \times 8,0$ мм массой около 0,05 г.

Многокомпонентное определение. По выбранному алгоритму обработки многомерных данных была составлена схема метода проведения многокомпонентного анализа, приведенная на рисунке 3.1, и состоящего из двух этапов: калибровки и определения.

Калибровка. Для одновременного определения кобальта и никеля в пробе методом цифрового цветометрического анализа (ЦЦА) готовили три калибровочные цветометрические шкалы (КЦШ) для заданных соотношений концентраций определяемых металлов в смеси. Каждая шкала содержала 18 опорных оптодов. Для повышения точности вычисления неизвестных концентраций аналитический сигнал с каждого оптода шкалы измеряли с двух сторон.

Результаты измерений аналитического сигнала с оптодов калибровочной шкалы X_{cal} и Y_{cal} служили входными данными для алгоритма SIMPLS, на выходе которого получали коэффициенты регрессии КЦШ B и СКО калибровки S_{cal} для каждого аналита. При неприемлемом значении S_{cal} число PLS компонент n_{comp} увеличивалось на единицу и вновь запускался алгоритм SIMPLS. Этот процесс продолжался до получения приемлемого значения S_{cal} .

Рассчитывали предсказанные концентрации опорных оптодов ПЦШ с известной добавкой Y_{add} с помощью алгоритма SIMPLS при подобранном ранее числе PLS компонент. Для предсказанных концентраций рассчитывали выраженные в процентах значения правильности калибровки σ_{cal} по формуле

$$\sigma_{\text{cal}} = \frac{Y_{\text{add}} - (Y_{\text{add}} + Y_{\text{cal}})}{Y_{\text{cal}}} \cdot 100. \quad (3.10)$$

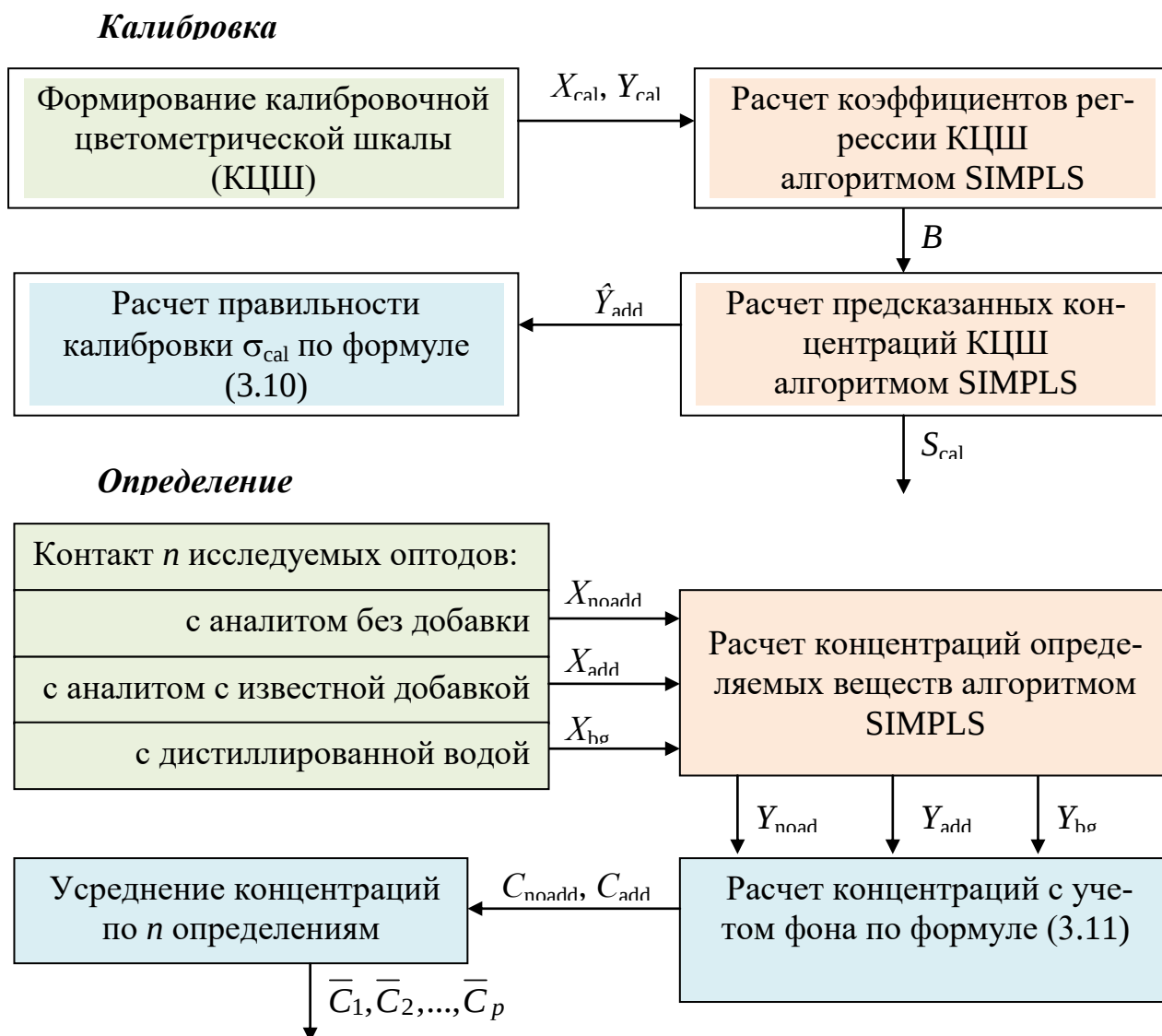


Рисунок 3.1 – Схема проведения многокомпонентного анализа

Определение. Получали исследуемые оптоды (как правило, в количестве $n = 5$) путем приведения в контакт ПММ с иммобилизованным реагентом и исследуемого раствора с аналитом без добавки; с аналитом с известной добавкой и с дистиллированной водой (т.е. с фоном). Измеряли соответствующие аналитические сигналы X_{noadd} , X_{add} и X_{bg} . Используя алгоритм SIMPLS, получали концентрации ионов исследуемых металлов в пробе, т.е. Y_{noadd} , Y_{add} и Y_{bg} , соответственно. Вычисляли средние значения концентраций, полученных для дистиллированной воды, $\bar{Y}_{\text{bg}}$. Вычисляли концентрации каждого из определяемых металлов без добавки и с добавкой по формулам:

$$\begin{aligned} C_{\text{noadd}} &= Y_{\text{noadd}} - \bar{Y}_{\text{bg}} \\ C_{\text{add}} &= Y_{\text{add}} - \bar{Y}_{\text{bg}}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Усредненные концентрации по столбцам матрицы Y принимали за результаты измерений концентраций исследуемых металлов C_{Co} и C_{Ni} :

$$C_{\text{Co}} = \bar{C}_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{1i}; C_{\text{Ni}} = \bar{C}_2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{2i}. \quad (3.12)$$

Прецизионность результатов анализа в условиях повторяемости оценивалась как относительное СКО, выраженное в процентах, отдельно для кобальта ($j = 1$) и для никеля ($j = 2$), по формуле:

$$S_r(j) = \frac{1}{\bar{C}_j} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (C_{ji} - \bar{C}_j)^2} \cdot 100, \quad j = 1, \dots, p, \quad (3.13)$$

где $p = 2$.

Правильность определения металлов σ , выраженную в процентах, также для каждого аналита, оценивали по формуле

$$\sigma = \frac{\bar{C}_j - C_{\text{add}}^j}{C_{\text{add}}^j} \cdot 100, \quad j = 1, \dots, p. \quad (3.14)$$

3.2 Расширение программного обеспечения цифрового цветометрического анализатора для многокомпонентного анализа

Для реализации однокомпонентного определения веществ методом ЦЦА был разработан ЦЦ-анализатор, рассмотренный в главе 2.

В графической среде программирования LabVIEW 2015 разработано программное обеспечение (ПО), реализующее разработанные методики многокомпонентного анализа для оснащения ЦЦ-анализатора, рассмотренного в главе 2. Разработанное ПО функционирует как составная часть разработанного ПО верхнего уровня и имеет дополнительное окно пользовательского интерфейса «Многокомпонентный анализ».

Для начала работы с программой «Многокомпонентный анализ» необходимо запустить приложение PLS.exe из папки PLS Application. После запуска от-

крывается лицевая панель программы (рисунок 3.2), имеющая пять функциональных окон с именами: «Цветовая шкала»; «Параметры ПЛС»; «Цветовые координаты оптодов»; «Концентрации C_x , мг/л»; «Сервисные функции».

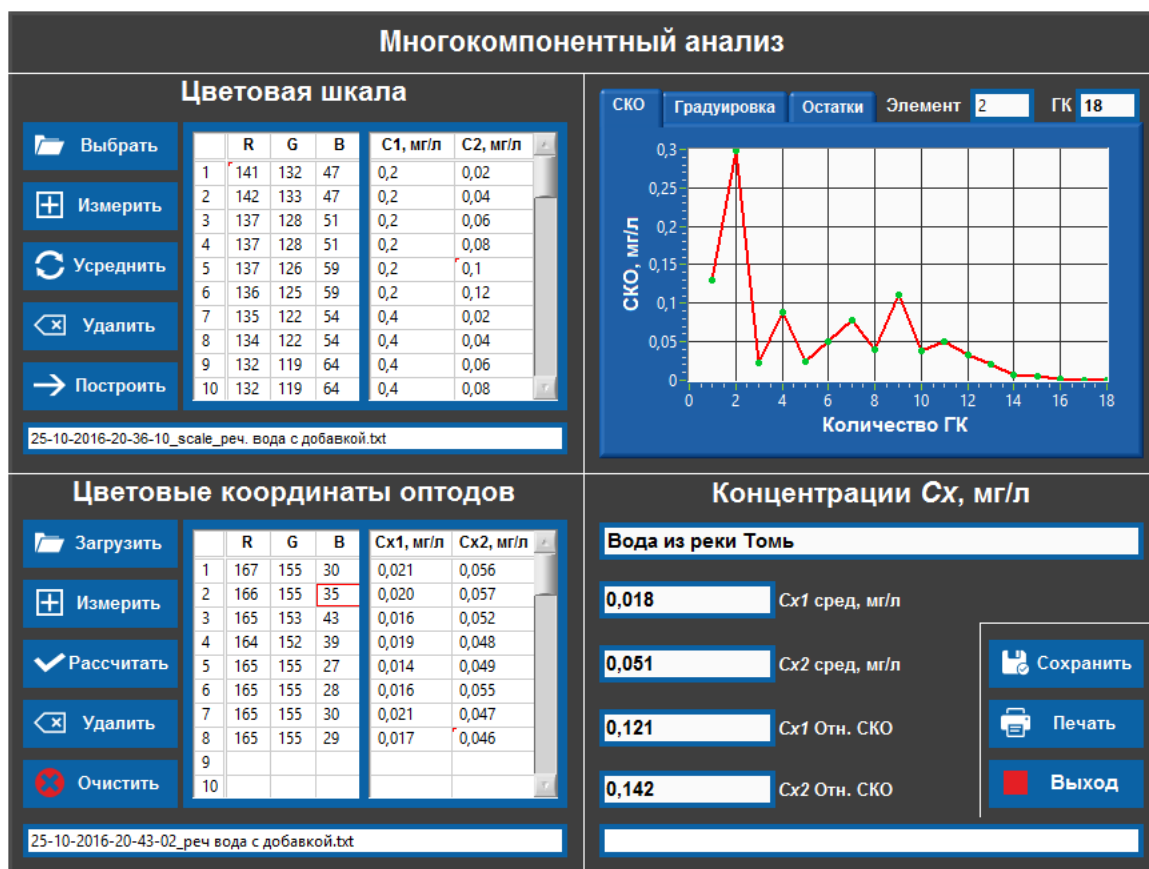


Рисунок 3.2 – Внешний вид лицевой панели программы «Многокомпонентный анализ» при анализе воды из реки Томь

В окне «Цветовая шкала» осуществляется ввод параметров цветометрических калибровочной и проверочной шкал (RGB-кодов опорных оптодов и соответствующих концентраций). Данные могут быть введены нажатием на кнопку «Измерить» в окне «Цветовая шкала», при этом измеренные RGB-коды цветовых координат записываются в соответствующие поля таблицы «RGB». Концентрации опорных оптодов вводятся вручную в соответствующие поля таблицы «C1, мг/л, C2, мг/л» для первого и второго определяемых веществ, соответственно. Данные могут быть также загружены из файла нажатием на кнопку «Выбрать».

Для усреднения одноименных значений или удаления строк необходимо выделить область в таблице «RGB» и нажать необходимую кнопку «Усреднить»

или «Удалить». Кнопка «Построить» запускает функцию SIMPLS пакета Matlab.

В окне «Параметры ПЛС» отображаются результаты расчета регрессионных коэффициентов. В поле ГК задается количество PLS компонент и задается номер аналита (первый или второй). В закладках этого окна имеются графические окна для вывода СКО калибровки в зависимости от числа PLS компонент, градуировочных зависимостей для каждого аналита и графика остатков для каждого опорного оптода. ПО позволяет проводить многокомпонентный анализ в интерактивном режиме с многократным запуском алгоритма SIMPLS с целью выбора числа PLS компонент и выполнения этапов калибровки и определения.

Количество PLS компонент для каждого аналита подбирается таким образом, чтобы СКО было минимально, и все точки по возможности лежали на прямой градуировочной зависимости. По графику остатков выбираются оптоды, которые следует удалить из опорного набора из-за больших выбросов (рисунок 3.3).

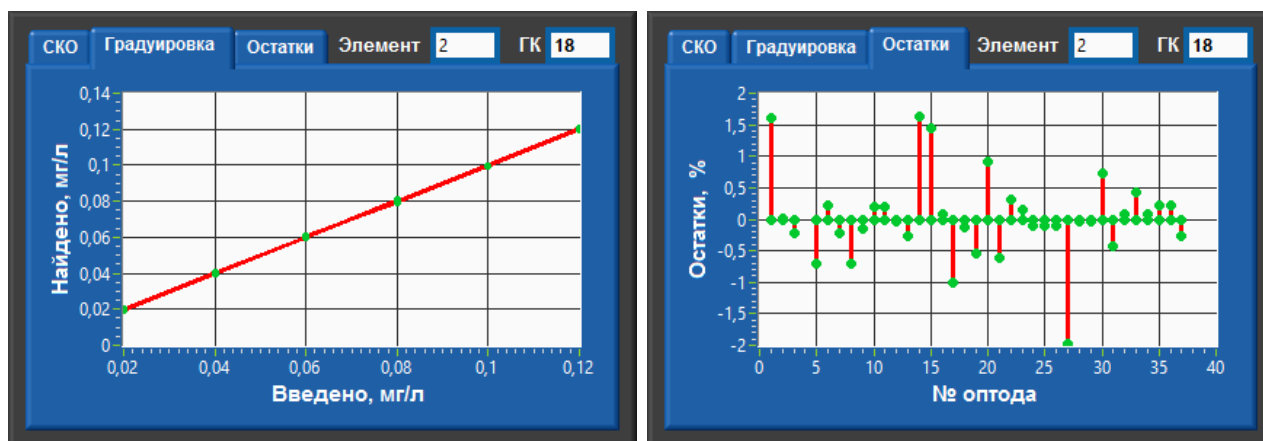


Рисунок 3.3 – Градуировочная зависимость и график остатков

В окне «Цветовые координаты оптодов» вводятся координаты исследуемых оптодов нажатием кнопки «Загрузить» (выбирается файл с цветовыми координатами ранее исследованных оптодов) или нажатием кнопки «Измерить» (определяются цветовые координаты нового исследуемого оптода). Кнопка «Рассчитать» запускает автоматический расчет концентраций на основе полученных регрессионных коэффициентов [16].

В окне «Концентрации C_x , мг/л» отображаются рассчитанные по полученным значениям концентраций C_x средняя концентрация и относительное СКО,

характеризующее прецизионность, для каждого аналита.

Выводы к главе 3

1. Разработан экспресс-метод многокомпонентного цифрового цветометрического анализа на основе полиметакрилатных оптодов с обработкой получаемых экспериментальных многомерных данных модифицированным алгоритмом SIMPLS (проекция на латентные структуры).
2. В среде графического программирования LabVIEW разработано программное обеспечение ЦЦ-анализатора, реализующее экспресс-метод многокомпонентного цифрового цветометрического анализа.

ГЛАВА 4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ЦИФРОВОГО ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА НА ПРИМЕРЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Приведены исследования разработанного метода многокомпонентного цифрового цветометрического анализа при определении Co (II) и Ni (II) при их совместном присутствии в различных водах (в воде реки Томь, в водопроводной воде и в сточной воде одного из машиностроительных предприятий г. Томска).

4.1 Многокомпонентный цифровой цветометрический анализ определения кобальта и никеля в водах

МЦЦА при определении Co (II) и Ni (II) проводили при их совместном присутствии в различных водах:

- в воде реки Томь;
- в водопроводной воде;
- в сточной воде одного из машиностроительных предприятий г. Томска.

Результаты, получаемые методом ЦЦА (с использованием разработанного ЦЦ-анализатора) сравнивали с результатами применения метода твердофазной спектрофотометрии (ТФС) (с использованием спектрофотометра Shimadzu UV mini-1240) на тех же объектах в тех же условиях. Для этого измеряли оптическую плотность оптодов калибровочной и проверочной цветометрических шкал, результаты измерений обрабатывали алгоритмом SIMPLS.

Отбор проб воды для анализа осуществляли в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ Р 56237-2014 [10]. При определении содержания Co (II) и Ni (II) методом добавок в анализируемую пробу воды вводили известные количества Co (II) и Ni (II) (были использованы те же концентрации, что и в модельных смесях). Измеряли аналитический сигнал анализируемой пробы без добавки и с добавкой.

Калибровку методики одновременного определения кобальта и никеля в

пробах воды проводили следующим образом:

- в анализируемую пробу 18 раз вводили известные количества Co (II) в диапазоне от 0,2 мг/л до 0,6 мг/л и Ni (II) в диапазоне от 0,02 мг/л до 0,12 мг/л в различных пропорциях и получали КЦШ;
- аналогичным образом получали проверочную цветометрическую шкалу (были использованы те же концентрации, что и в калибровочной шкале), в которую вводили известные добавки Co (II) и Ni (II) ;
- измеряли аналитический сигнал с оптодов калибровочной и проверочной цветометрических шкал.

4.2 Анализ проб воды из реки Томь

Для одновременного определения кобальта и никеля в воде реки Томь методом ЦЦА с помощью алгоритма PLS были подготовлены калибровочная и проверочная цветометрические шкалы по 18 оптодов в каждой. Калибровочную шкалу получали добавлением смеси Co (II) в диапазоне от 0,2 мг/л до 0,6 мг/л и Ni (II) в диапазоне от 0,02 мг/л до 0,12 мг/л в различных пропорциях к пробе речной воды из реки Томь. Проверочную шкалу получали добавлением 0,2 мг/л Co (II) и 0,03 мг/л Ni (II) к каждой смеси калибровочной шкалы.

В таблице 4.1 приведены калибровочная и проверочная цветометрические шкалы в зависимости от концентрации добавленных Co (II) и Ni (II) и аналитические сигналы для этих шкал полученные методом ЦЦА, измеренные на одной стороне оптодов.

Рассчитанные значения СКО и коэффициенты корреляции, приведены в таблице 4.2 и показывают точность построенной модели.

На рисунке 4.1 показана зависимость предсказанных значений КЦШ кобальта от заданных значений концентраций, полученная методом ЦЦА.

На рисунке 4.2 представлена зависимость предсказанных значений КЦШ кобальта от заданных значений концентраций, полученная методом ТФС.

На рисунке 4.3 представлена зависимость предсказанных значений КЦШ никеля от заданных значений концентраций, полученная методом ЦЦА.

Таблица 4.1 – Калибровочная и проверочная цветометрические шкалы для одновременного определения металлов в воде реки Томь

Но-мер смеси, n	Цветометрические шкалы		Концентрации металлов в смеси, мг/л		ЦЦА					
					Калибровочная шкала			Проверочная шкала		
	Калибровочная	Проверочная	Co	Ni	R	G	B	R	G	B
1			0,2	0,02	167	158	29	141	132	47
2			0,2	0,04	160	148	51	137	128	51
3			0,2	0,06	160	148	21	137	126	59
4			0,2	0,08	161	148	29	135	122	54
5			0,2	0,1	156	142	35	132	119	64
6			0,2	0,12	156	141	39	125	112	69
7			0,4	0,02	148	141	35	117	113	62
8			0,4	0,04	148	141	29	114	110	69
9			0,4	0,06	137	129	51	114	108	73
10			0,4	0,08	134	125	39	114	107	59
11			0,4	0,1	143	134	47	110	102	73
12			0,4	0,12	138	127	51	110	102	69
13			0,6	0,02	126	121	43	103	104	81
14			0,6	0,04	116	113	59	102	102	71
15			0,6	0,06	119	114	54	100	100	79
16			0,6	0,08	113	110	67	94	93	73
17			0,6	0,1	116	108	51	102	100	83
18			0,6	0,12	111	106	64	94	93	75

На рисунке 4.4 представлена зависимость предсказанных значений КЦШ никеля от заданных значений концентраций, полученная методом ТФС.

Таблица 4.2 – Значения СКО и коэффициенты корреляции в зависимости от количества PLS компонент

Аналитический метод	Количество PLS компонент	СКО Scal, мг/л		Коэффициент корреляции R^2	
		Co (II)	Ni (II)	Co (II)	Ni (II)
ЦЦА	6	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,985	0,862
ТФС	16	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	0,999	0,999

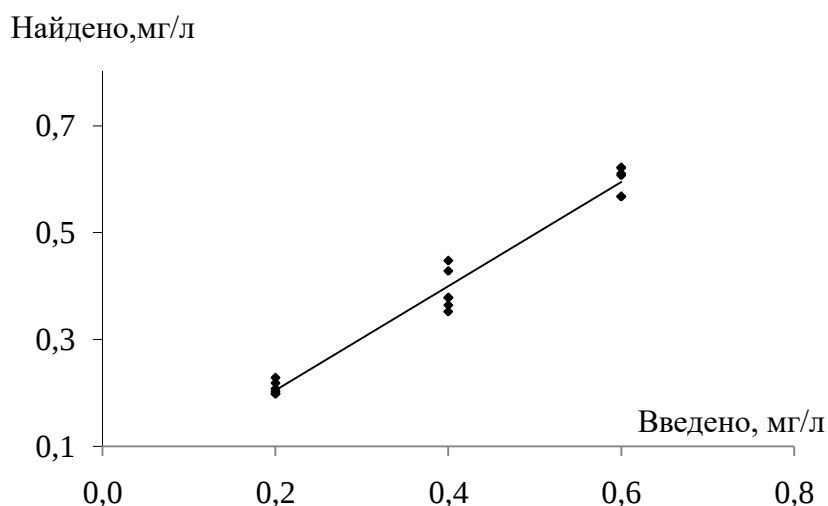


Рисунок 4.1 – Предсказанные значения калибровочной шкалы кобальта от заданных значений концентраций, полученные методом ЦЦА

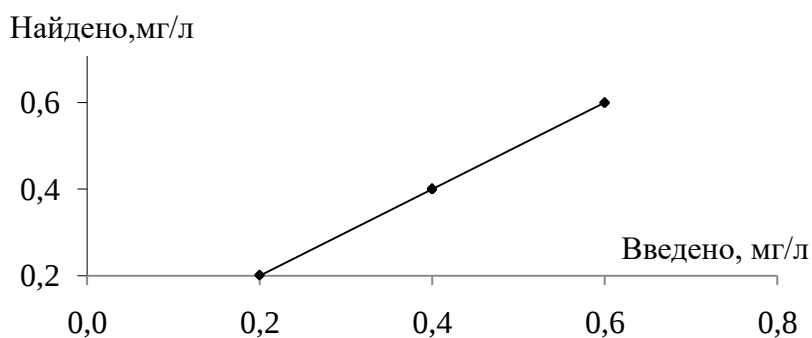


Рисунок 4.2 – Предсказанные значения калибровочной шкалы кобальта от заданных значений концентраций, полученные методом ТФС

На рисунке 4.5 представлены графики СКО калибровки для каждого аналита в зависимости от числа PLS компонент.

На рисунках 4.6 и 4.7 представлены графики остатков калибровки при определении Co (II) методами ЦЦА и ТФС соответственно.

Результаты расчетов предсказанных значений концентраций и соответствующая относительная погрешность предсказания приведены в таблице 4.3.

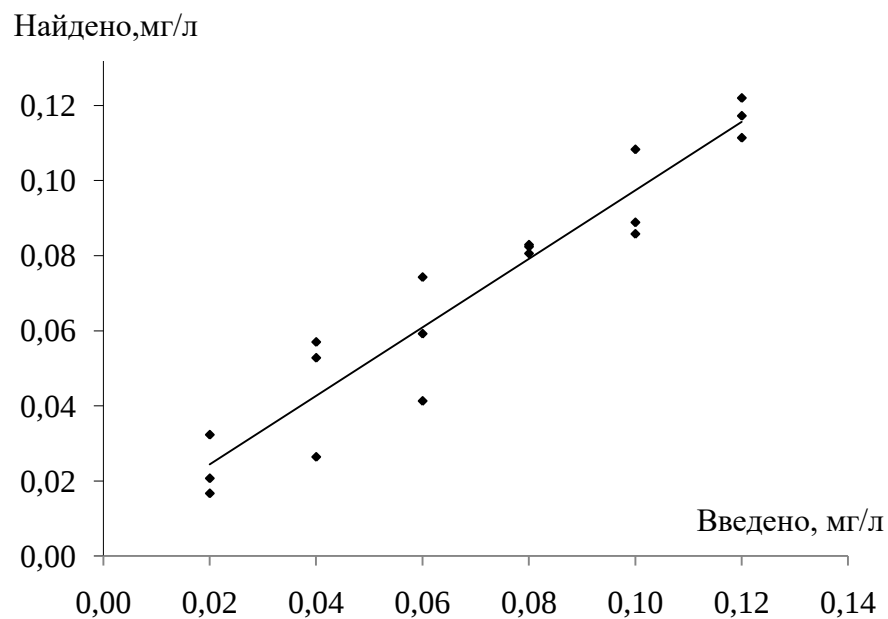


Рисунок 4.3 – Предсказанные значения калибровочной шкалы никеля от заданных значений концентраций, полученные методом ЦЦА

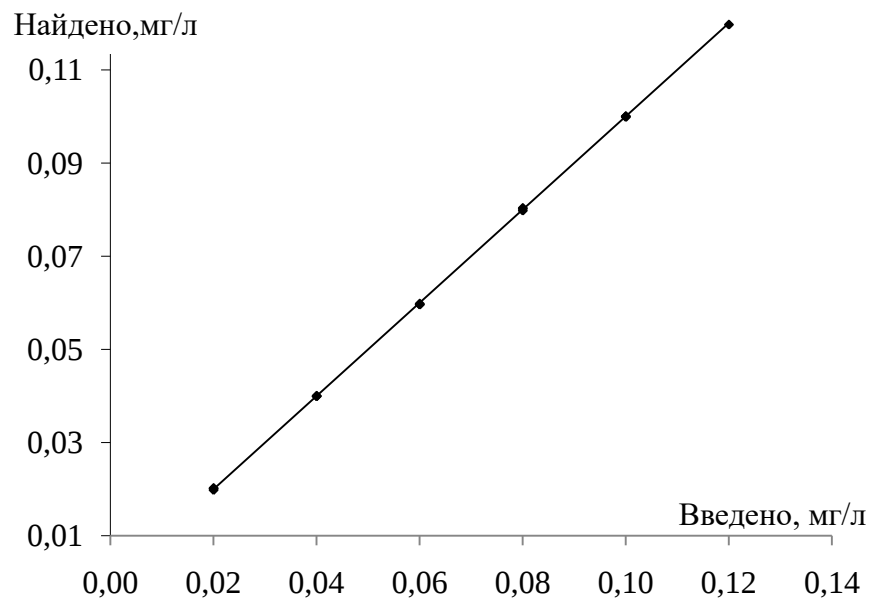


Рисунок 4.4 – Предсказанные значения калибровочной шкалы никеля от заданных значений концентраций, полученные методом ТФС

В таблице 4.4 приведены исследуемые оптоды: непосредственно вода из реки Томь (5 оптодов), вода из реки Томь с добавлением 0,2 мг/л Со (II) и 0,03 мг/л Ni (II) (4 оптода) и дистиллированная вода (3 оптода).

На рисунке 4.8 представлен аналитический сигнал для исследуемых оптодов, полученный методом ТФС.

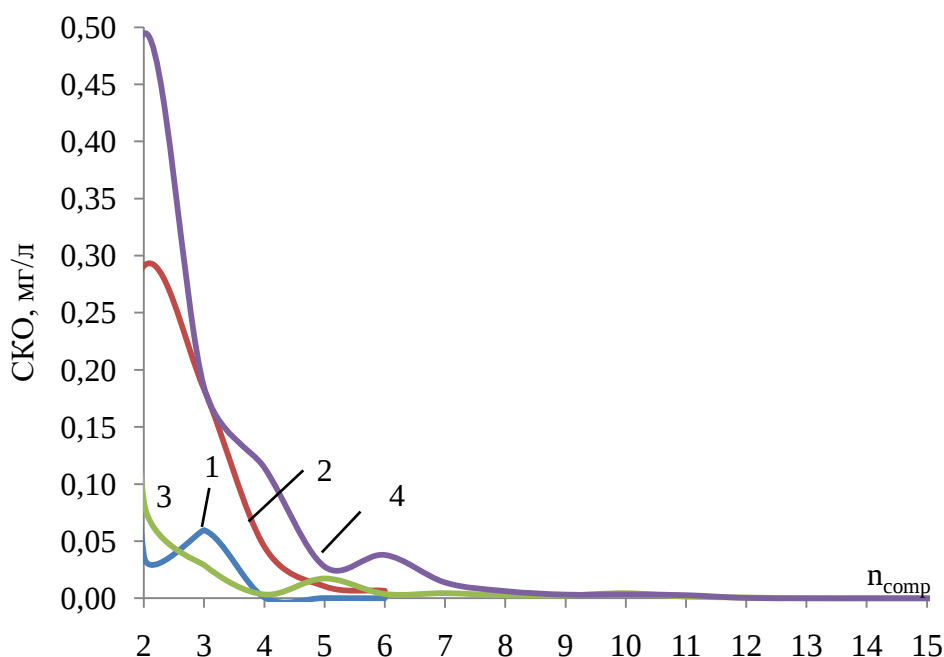


Рисунок 4.5 – СКО калибровки: 1 – Co (II), полученной методом ЦЦА; 2 – Ni (II), полученной методом ЦЦА; 3 – Co (II), полученной методом ТФС; 4 – Ni (II), полученной методом ТФС

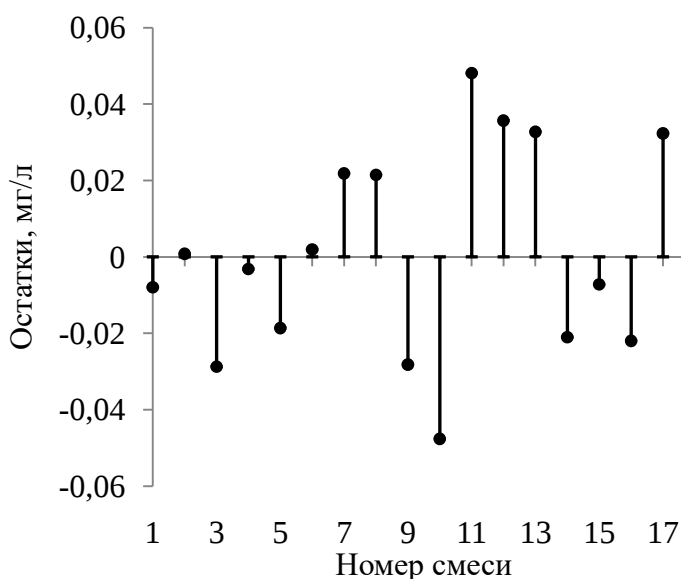


Рисунок 4.6 – График остатков калибровки при определении Co (II) методом ЦЦА

По приведенным в таблицы 4.4 данным были одновременно определены концентрации кобальта и никеля в воде реки Томь алгоритмом PLS. Результаты определения приведены в таблицы 4.5.

Анализ данных приведенных в таблицах 4.3 и 4.5 позволил определить диапазоны и пределы одновременного определения кобальта и никеля в речной воде

методами ЦЦА и ТФС (см. таблицу 4.6).

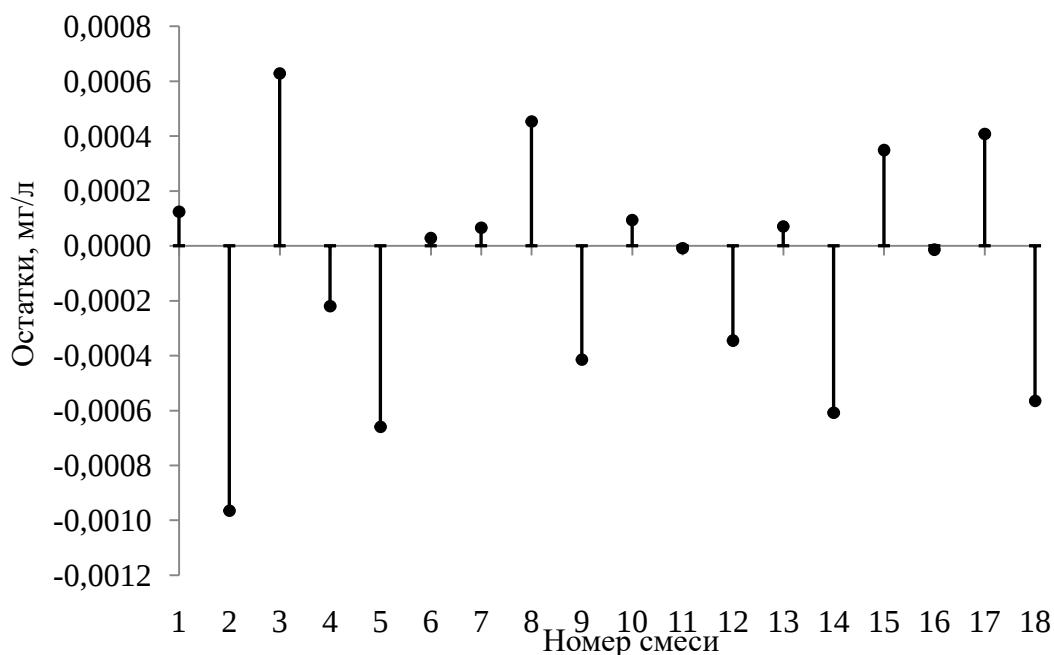


Рисунок 4.7 – График остатков калибровки при определении Co (II) методом ТФС

Таблица 4.3 – Предсказанные значения концентраций и относительная погрешность предсказания методом PLS для определения металлов в воде реки Томь

Номер смеси, <i>n</i>	Введено, мг/л		ЦЦА				ТФС			
			Найдено, мг/л		σ_{cal} , %		Найдено, мг/л		σ_{cal} , %	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
1	0,2	0,02	0,210	0,017	5,0	-15,0	0,200	0,019	0,0	-5,0
2	0,2	0,04	0,200	0,053	0,0	25,0	0,201	0,040	0,5	0,0
3	0,2	0,06	0,220	0,074	10,0	23,0	0,199	0,059	-0,5	-1,7
4	0,2	0,08	0,203	0,082	1,5	2,5	0,200	0,080	0,0	0,0
5	0,2	0,10	0,220	0,089	10,0	-11,0	0,200	0,102	0,0	2,0
6	0,2	0,12	0,200	0,122	0,0	1,7	0,199	0,121	-0,5	0,8
7	0,4	0,02	0,380	0,021	-5,0	5,0	0,400	0,019	0,0	-5,0
8	0,4	0,04	0,380	0,036	-5,0	-10,0	0,399	0,041	-0,3	2,5
9	0,4	0,06	0,430	0,059	7,5	-1,7	0,400	0,059	0,0	-1,7
10	0,4	0,08	0,450	0,081	12,5	1,3	0,401	0,078	0,3	-2,5
11	0,4	0,10	0,350	0,086	-12,5	-14,0	0,399	0,100	-0,3	0,0
12	0,4	0,12	0,360	0,117	-10,0	-2,5	0,401	0,120	0,3	0,0
13	0,6	0,02	0,570	0,028	-5,0	40,0	0,600	0,022	0,0	10,0
14	0,6	0,04	0,620	0,047	3,3	17,5	0,601	0,040	0,2	0,0
15	0,6	0,06	0,610	0,051	1,7	-15,0	0,599	0,060	-0,2	0,0
16	0,6	0,08	0,620	0,083	3,3	3,8	0,601	0,080	0,2	0,0
17	0,6	0,10	0,570	0,108	-5,0	8,0	0,599	0,098	-0,2	-2,0
18	0,6	0,12	0,610	0,111	1,7	-7,5	0,600	0,121	0,0	0,8

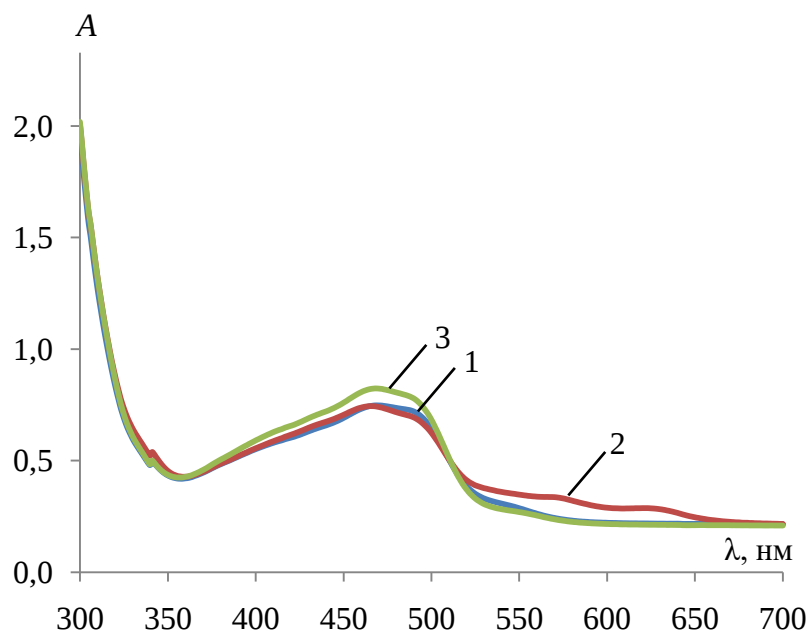


Рисунок 4.8 – Аналитический сигнал для исследуемых оптодов, полученный методом ТФС: 1 – без добавки; 2 – с добавкой; 3 – дистиллированная вода

Таблица 4.4 – Исследуемые оптоды для одновременного определения металлов в воде реки Томь

Исследуемые оптоды			ИЦА								
			без добавки			с добавкой			дистиллированная вода		
без до- бавки	с добав- кой	Дистиллиро- ванная вода	R	G	B	R	G	B	R	G	B
			197	183	21	166	155	39	197	184	35
			197	184	21	165	153	43	197	184	35
			195	181	35	165	155	29	197	184	29
		—	197	183	35	165	155	29	—	—	—
	—	—	196	182	29	—	—	—	—	—	—

Таблица 4.5 – Одновременное определение кобальта и никеля в воде реки Томь методом PLS ($n = 5$, $P = 0,95$)

Ана- лит	Введен- ная до- бавка, мг/л	ИЦА				ТФС			
		Найдено, мг/л	Sr, %	Добав- ка, мг/л	σ , %	Найдено, мг/л	Sr, %	Добав- ка, мг/л	σ , %
Co (II)	0,0	$0,023 \pm 0,007$	18	—	—	$0,080 \pm 0,030$	16	—	—
	0,2	$0,227 \pm 0,009$	5	0,204	2	$0,235 \pm 0,006$	2	0,155	–23
Ni (II)	0,00	$0,026 \pm 0,008$	19	—	—	$0,036 \pm 0,011$	18	—	—
	0,03	$0,060 \pm 0,008$	12	0,034	13	$0,062 \pm 0,016$	16	0,026	–13

Таблица 4.6 – Диапазоны и пределы определения кобальта и никеля в речной воде

Аналит	ЦЦА		ТФС	
	Диапазон определения, мг/л	Предел обнаружения, мг/л	Диапазон определения, мг/л	Предел обнаружения, мг/л
Co (II)	от 0,0 до 0,6	0,07	от 0,0 до 0,6	0,010
Ni (II)	от 0,00 до 0,12	0,01	от 0,00 до 0,12	0,003

4.3 Анализ проб водопроводной воды

Калибровочную шкалу получали добавлением смеси Co (II) в диапазоне от 0,2 мг/л до 0,6 мг/л и Ni (II) в диапазоне от 0,02 мг/л до 0,12 мг/л в различных пропорциях к пробе водопроводной воды. Проверочную шкалу получили добавлением 0,1 мг/л Co (II) и 0,03 мг/л Ni (II) к каждой смеси калибровочной шкалы. В таблице 4.7 приведены калибровочная и проверочная цветометрические шкалы в зависимости от концентрации добавленных Co (II) и Ni (II) и аналитические сигналы для этих шкал полученные методом ЦЦА, измеренные с одной стороны.

Рассчитанные значения СКО и коэффициенты корреляции, приведены в таблице 4.8 и показывают точность построенной модели. Для метода ЦЦА было выбрано 5 PLS компонент (см. таблицу 4.8), так как при шести компонентах СКО возрастает.

На рисунке 4.9 представлена зависимость предсказанных значений КЦШ кобальта от заданных значений концентраций, полученная методом ЦЦА.

На рисунке 4.10 представлена зависимость предсказанных значений КЦШ кобальта от заданных значений концентраций, полученная методом ТФС.

На рисунке 4.11 представлена зависимость предсказанных значений КЦШ никеля от заданных значений концентраций, полученная методом ТФС.

На рисунке 4.12 представлена зависимость предсказанных значений КЦШ никеля от заданных значений концентраций, полученная методом ЦЦА.

Результаты расчетов предсказанных значений концентраций и соответствующая относительная погрешность предсказания приведены в таблице 4.9.

В таблице 4.10 приведены исследуемые оптоды: непосредственно водопроводная вода (5 оптодов), водопроводная вода с добавлением 0,1 мг/л Co (II) и 0,03 мг/л Ni (II) (5 оптодов) и дистиллированная вода (5 оптодов).

Таблица 4.7 – Калибровочная и проверочная цветометрические шкалы для одновременного определения металлов в водопроводной воде

Номер смеси, n	Цветометрические шкалы		Концентрации металлов в смеси, мг/л		ЦЦА					
					Калибровочная шкала			Проверочная шкала		
	Калибровочная	Проверочная	Co	Ni	R	G	B	R	G	B
1			0,2	0,02	164	143	29	161	143	29
2			0,2	0,04	164	141	39	159	140	35
3			0,2	0,06	163	141	39	158	139	35
4			0,2	0,08	163	142	35	157	137	39
5			0,2	0,1	160	137	43	156	136	43
6			0,2	0,12	161	139	39	155	132	35
7			0,4	0,02	154	137	35	148	133	43
8			0,4	0,04	156	139	39	147	131	43
9			0,4	0,06	151	133	39	145	128	47
10			0,4	0,08	151	133	39	147	131	39
11			0,4	0,1	150	132	43	143	127	43
12			0,4	0,12	148	129	47	143	126	43
13			0,6	0,02	139	126	43	139	127	47
14			0,6	0,04	139	124	43	138	125	47
15			0,6	0,06	142	128	39	135	122	47
16			0,6	0,08	137	124	47	134	121	47
17			0,6	0,1	137	122	47	134	121	47
18			0,6	0,12	136	121	47	131	118	54

На рисунке 4.13 представлен аналитический сигнал для исследуемых опто-
дов, полученный методом ТФС.

Таблица 4.8 – Значения СКО и коэффициенты корреляции в зависимости от количества PLS компонент

	Количество PLS компонент	СКО S_{cal} , мг/л		Коэффициент корреляции R^2	
		Co (II)	Ni (II)	Co (II)	Ni (II)
ЦЦА	5	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	0,987	0,861
ТСФ	16	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	0,999	0,999

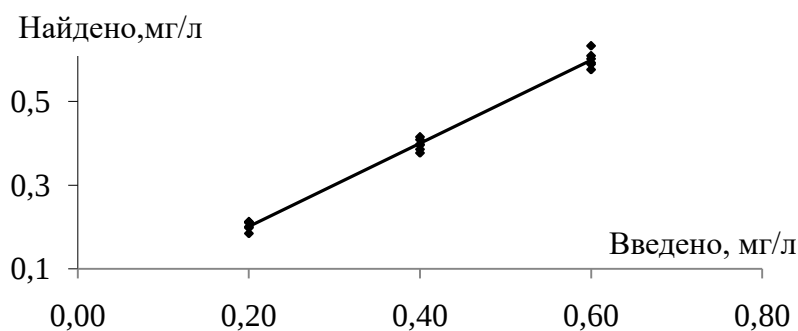


Рисунок 4.9 – Предсказанные значения калибровочной шкалы кобальта от заданных значений концентраций, полученные методом ЦЦА

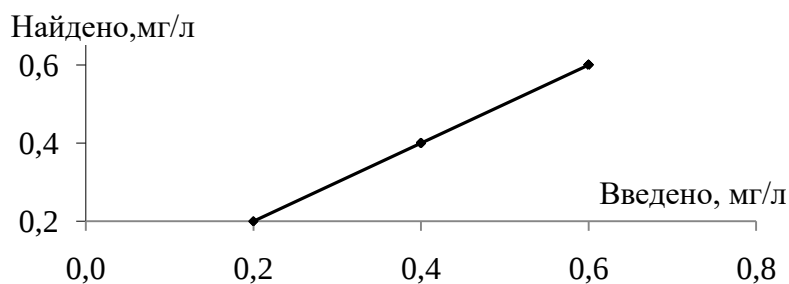


Рисунок 4.10 – Предсказанные значения калибровочной шкалы кобальта от заданных значений концентраций, полученные методом ТСФ

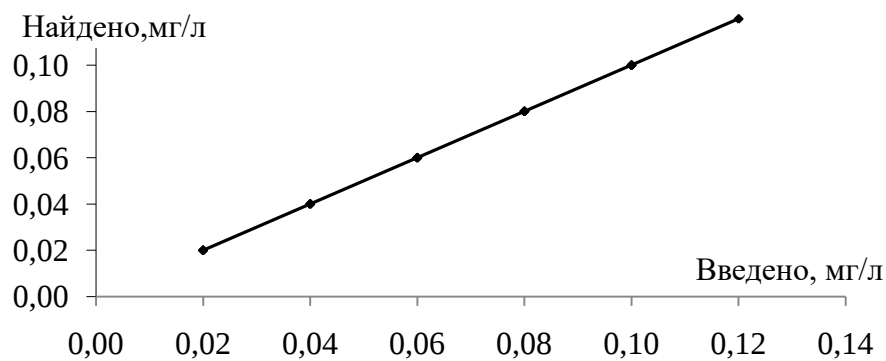


Рисунок 4.11 – Предсказанные значения калибровочной шкалы никеля от заданных значений концентраций, полученные методом ТСФ

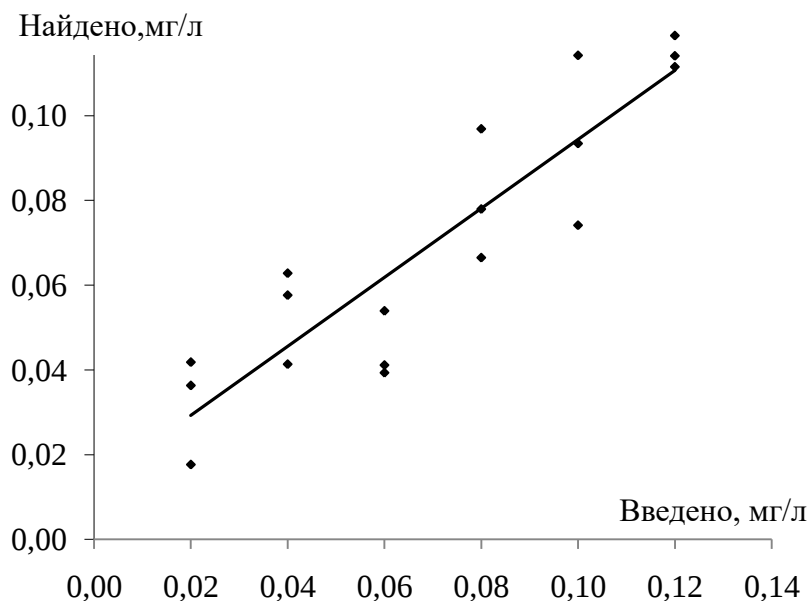


Рисунок 4.12 – Предсказанные значения калибровочной шкалы никеля от заданных концентраций Ni (II), полученные методом ЦЦА

Таблица 4.9 – Предсказанные значения концентраций и относительная погрешность предсказания для определения металлов в водопроводной воде

Номер смеси, <i>n</i>	Введено, мг/л		ЦЦА				ТФС			
			Найдено, мг/л		σ_{cal} , %		Найдено, мг/л		σ_{cal} , %	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
1	0,2	0,02	0,213	0,029	6,5	45,0	0,200	0,019	0,0	–5,0
2	0,2	0,04	0,185	0,058	–7,5	45,0	0,201	0,040	0,5	0,0
3	0,2	0,06	0,211	0,054	5,5	–10,0	0,199	0,059	–0,5	–1,7
4	0,2	0,08	0,212	0,067	6,0	–16,3	0,200	0,080	0,0	0,0
5	0,2	0,10	0,201	0,114	0,5	14,0	0,200	0,102	0,0	2,0
6	0,2	0,12	0,198	0,119	–1,0	–0,8	0,199	0,121	–0,5	0,8
7	0,4	0,02	0,396	0,018	–1,0	–10,0	0,400	0,019	0,0	–5,0
8	0,4	0,04	0,377	0,041	–5,8	2,5	0,399	0,041	–0,3	2,5
9	0,4	0,06	0,409	0,041	2,3	2,5	0,400	0,059	0,0	–1,7
10	0,4	0,08	0,386	0,078	–3,5	–2,5	0,401	0,078	0,3	–2,5
11	0,4	0,10	0,415	0,074	3,8	–26	0,399	0,100	–0,3	0,0
12	0,4	0,12	0,398	0,114	–0,5	–5,0	0,401	0,120	0,3	0,0
13	0,6	0,02	0,633	0,029	5,5	45,0	0,600	0,022	0,0	10,0
14	0,6	0,04	0,589	0,053	–1,8	32,5	0,601	0,040	0,2	0,0
15	0,6	0,06	0,576	0,049	–4,0	–18,3	0,599	0,060	–0,2	0,0
16	0,6	0,08	0,609	0,097	1,5	21,3	0,601	0,080	0,2	0,0
17	0,6	0,10	0,592	0,094	–1,3	–6,0	0,599	0,098	–0,2	–2,0
18	0,6	0,12	0,602	0,112	0,3	–6,7	0,600	0,121	0,0	0,8

По приведённым в таблицы 4.10 данным были одновременно определены концентрации кобальта и никеля в водопроводной воде алгоритмом PLS. Результаты определения приведены в таблицы 4.11.

Таблица 4.10 – Исследуемые оптоды для одновременного определения металлов в водопроводной воде

Цветометрическая шкала			ЦЦА								
			без добавки			с добавкой			дистиллированная вода		
без до- бавки	с добав- кой	дистиллиро- ванная вода	R	G	B	R	G	B	R	G	B
			184	162	0	175	154	21	193	178	39
			184	162	29	174	153	21	192	177	39
			184	161	21	175	153	21	194	180	39
			184	161	0	173	150	29	195	180	39
			183	161	0	173	150	29	192	176	39

Таблица 4.11 – Одновременное определение кобальта и никеля в водопроводной воде методом PLS ($n = 5$, $P = 0,95$)

Аналит	Введен- ная до- бавка, мг/л	ЦЦА				ТФС			
		Найдено, мг/л	S_r , %	Добав- ка, мг/л	σ , %	Найдено, мг/л	S_r , %	Добав- ка, мг/л	σ , %
Co (II)	0	$0,079 \pm 0,019$	29	—	—	$0,069 \pm 0,011$	12	—	—
	0,1	$0,174 \pm 0,004$	3	0,095	-5	$0,165 \pm 0,012$	8	0,096	-4
Ni (II)	0	$0,033 \pm 0,006$	23	—	—	$0,012 \pm 0,002$	17	—	—
	0,03	$0,058 \pm 0,011$	26	0,025	-17	$0,037 \pm 0,005$	18	0,025	-17

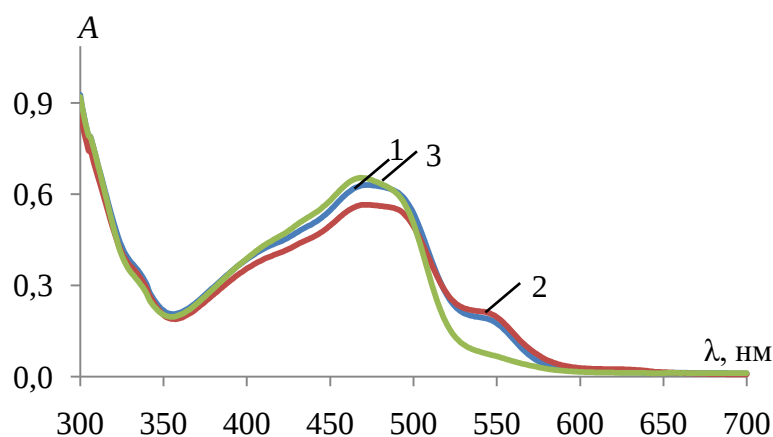


Рисунок 4.13 – Аналитический сигнал для исследуемых оптодов, полученный методом ТФС: 1 – без добавки; 2 – с добавкой; 3 – дистиллированная вода

Анализ данных приведенных в таблицах 4.9 и 4.11 позволил определить диапазоны и пределы одновременного определения кобальта и никеля в водопроводной воде методами ЦЦА и ТФС (см. таблицу 4.12).

Таблица 4.12 – Диапазоны и пределы определения кобальта и никеля в водопроводной воде

Аналит	ЦЦА		ТФС	
	Диапазон определения, мг/л	Предел обнаружения, мг/л	Диапазон определения, мг/л	Предел обнаружения, мг/л
Со (II)	от 0 до 0,6	0,045	от 0 до 0,6	0,015
Ni (II)	от 0 до 0,12	0,03	от 0 до 0,12	0,003

4.4 Анализ проб сточной воды машиностроительного предприятия

Проверочную шкалу получали добавлением 0,2 мг/л Со (II) и 0,015 мг/л Ni (II) к каждой смеси калибровочной шкалы. В таблице 4.13 приведены калибровочная и проверочная цветометрические шкалы в зависимости от концентрации добавленных Со (II) и Ni (II) и аналитические сигналы для этих шкал полученные методом ЦЦА, измеренные с одной стороны оптода.

Рассчитанные значения СКО и коэффициенты корреляции, показывающие качество построенной модели, приведены в таблице 4.14.

На рисунке 4.14 представлена зависимость предсказанных значений КЦШ кобальт от заданных значений концентраций, полученная методом ЦЦА.

На рисунке 4.15 представлена зависимость предсказанных значений КЦШ кобальта от заданных значений концентраций, полученная методом ТФС.

На рисунке 4.16 представлена зависимость предсказанных значений КЦШ никеля от заданных значений концентраций, полученная методом ЦЦА.

На рисунке 4.17 представлена зависимость предсказанных значений КЦШ никеля от заданных значений концентраций, полученная методом ТФС.

Результаты расчетов предсказанных значений концентраций и соответствующая относительная погрешность предсказания приведены в таблице 4.15.

В таблице 4.16 приведены исследуемые оптоды: непосредственно сточная вода (3 оптода), сточная я вода с добавлением 0,2 мг/л Со (II) и 0,015 мг/л Ni (II)

(3 оптода) и дистиллированная вода (3 оптода).

Таблица 4.13 – Калибровочная и проверочная цветометрические шкалы для одновременного определения металлов в сточной воде

№ смеси, <i>n</i>	Цветометрические шкалы		Концентрации металлов в смеси, мг/л		ЦЦА					
					Калибровочная шкала			Проверочная шкала		
	Калибровочная	Проверочная	Co	Ni	R	G	B	R	G	B
1			0,2	0,02	176	162	21	169	156	35
2			0,2	0,04	175	160	21	164	150	43
3			0,2	0,06	174	159	29	164	151	39
4			0,2	0,08	172	157	29	167	154	39
5			0,2	0,1	174	158	35	164	150	43
6			0,2	0,12	170	154	39	161	146	43
7			0,4	0,02	164	153	35	151	141	51
8			0,4	0,04	166	154	35	152	142	47
9			0,4	0,06	162	150	43	152	141	47
10			0,4	0,08	162	150	39	148	136	54
11			0,4	0,1	160	147	39	147	135	51
12			0,4	0,12	158	144	51	144	132	54
13			0,6	0,02	144	136	54	138	131	57
14			0,6	0,04	145	136	51	138	130	57
15			0,6	0,06	144	135	54	137	129	57
16			0,6	0,08	142	131	59	132	122	62
17			0,6	0,1	140	129	57	134	125	62
18			0,6	0,12	139	128	59	127	117	67

На рисунке 4.18 представлен аналитический сигнал для исследуемых оптодов, полученный методом ТФС.

Таблица 4.14 – Значения СКО и коэффициенты корреляции в зависимости от количества PLS компонент

	Количество PLS компонент	СКО S_{cal} , мг/л		Коэффициент корреляции R^2	
		Co (II)	Ni (II)	Co (II)	Ni (II)
ЦЦА	6	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,961	0,841
ТФС	16	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,999	0,999

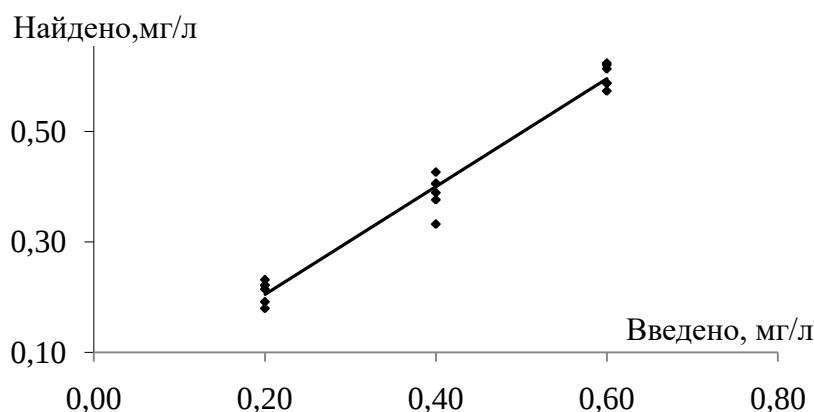


Рисунок 4.14 – Предсказанные значения калибровочной шкалы кобальта от заданных значений концентраций, полученные методом ЦЦА

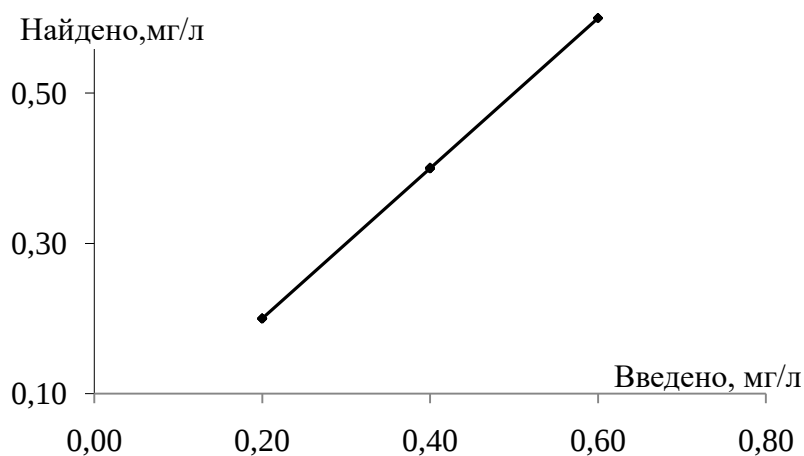


Рисунок 4.15 – Предсказанные значения калибровочной шкалы кобальта от заданных значений концентраций, полученные методом ТФС

По приведённым в таблицы 4.16 данным были одновременно определены концентрации кобальта и никеля в сточной воде алгоритмом PLS. Результаты определения приведены в таблицы 4.17.

Анализ данных, приведенных в таблицах 4.15 и 4.17, позволил определить диапазоны и пределы одновременного определения кобальта и никеля в сточной воде методами ЦЦА и ТФС (см. таблицу 4.18).

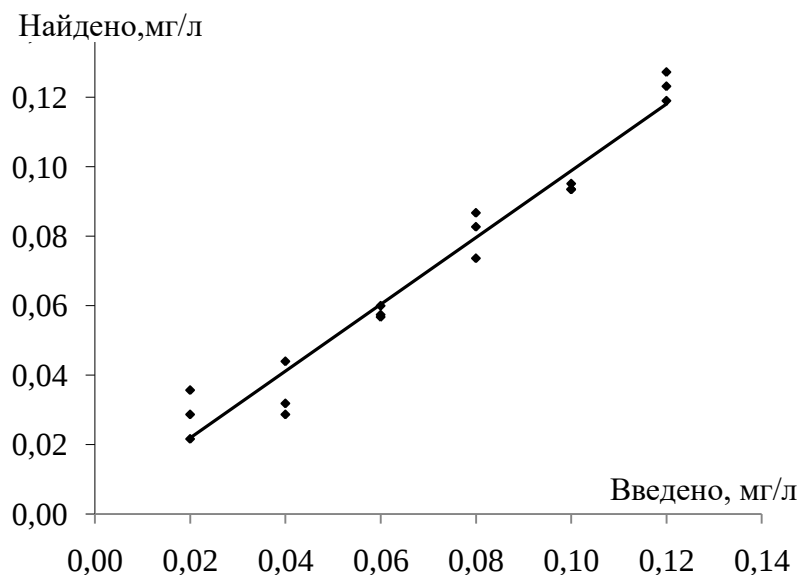


Рисунок 4.16 – Предсказанные значения калибровочной шкалы никеля от заданных значений концентраций, полученные методом ЦЦА

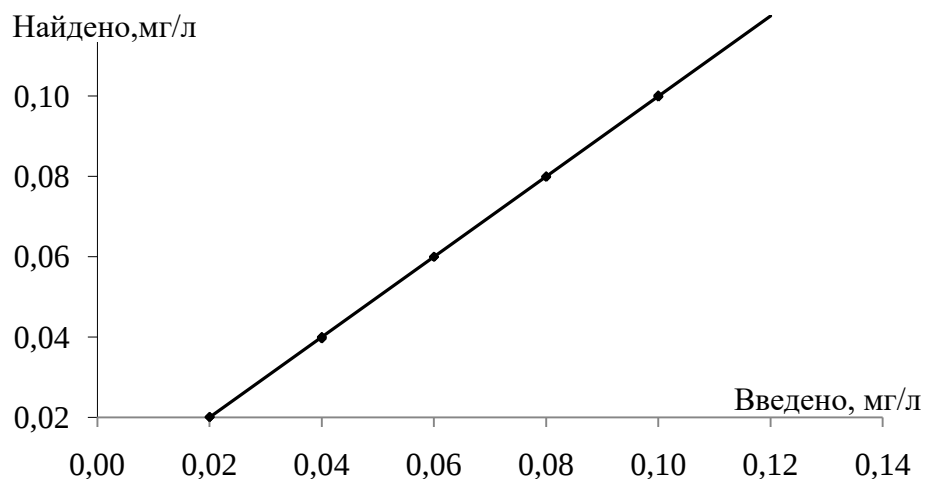


Рисунок 4.17 – Предсказанные значения калибровочной шкалы никеля от заданных значений концентраций, полученные методом ТФС

Таблица 4.15 – Цветометрические шкалы для одновременного определения металлов в сточной воде

Цветометрическая шкала			ЦЦА								
			без добавки			с добавкой			Дистиллированная вода		
без добавки	с добавкой	Дистиллированная вода	R	G	B	R	G	B	R	G	B
			190	174	21	184	170	21	188	170	21
			190	174	29	182	167	0	187	169	21
			189	173	21	180	165	0	188	169	21

Таблица 4.16 – Предсказанные значения концентраций и относительная погрешность предсказания методом PLS для определения металлов в сточной воде

Номер смеси, N	Введено, мг/л		ЦЦА				ТФС			
			Найдено, мг/л		σ_{cal} , %		Найдено, мг/л		σ_{cal} , %	
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
1	0,2	0,02	0,218	0,020	9,0	0,0	0,199	0,020	-0,5	0,0
2	0,2	0,04	0,200	0,044	0,0	10,0	0,203	0,040	1,5	0,0
3	0,2	0,06	0,212	0,069	6,0	15,0	0,198	0,060	-1,0	0,0
4	0,2	0,08	0,210	0,083	5,0	3,8	0,198	0,082	-1,0	2,5
5	0,2	0,10	0,203	0,102	1,5	2,0	0,199	0,100	-0,5	0,0
6	0,2	0,12	0,213	0,121	6,5	0,8	0,199	0,120	-0,5	0,0
7	0,4	0,02	0,390	0,020	-2,5	0,0	0,398	0,021	-0,5	5,0
8	0,4	0,04	0,349	0,039	-12,8	-2,5	0,401	0,041	0,3	2,5
9	0,4	0,06	0,394	0,056	-1,5	-6,7	0,402	0,057	0,5	-5,0
10	0,4	0,08	0,404	0,082	1,0	2,5	0,399	0,080	-0,3	0,0
11	0,4	0,10	0,382	0,076	-4,5	-24,0	0,398	0,098	-0,5	-2,0
12	0,4	0,12	0,399	0,116	-0,3	-3,3	0,400	0,121	0,0	0,8
13	0,6	0,02	0,636	0,029	6,0	45,0	0,597	0,021	-0,5	5,0
14	0,6	0,04	0,597	0,032	-0,5	-20,0	0,598	0,036	-0,3	-10,0
15	0,6	0,06	0,611	0,055	1,8	-8,3	0,599	0,060	-0,2	0,0
16	0,6	0,08	0,593	0,088	-1,2	10,0	0,599	0,079	-0,2	-1,3
17	0,6	0,10	0,602	0,108	0,3	8,0	0,601	0,098	0,2	-2,0
18	0,6	0,12	0,588	0,118	-2,0	-1,7	0,598	0,122	-0,3	1,7

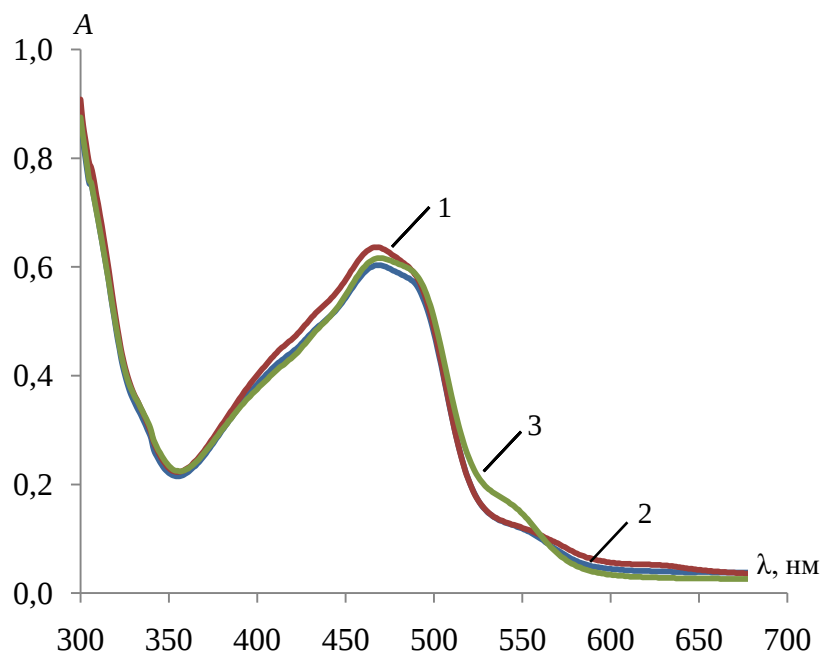


Рисунок 4.18 – Аналитический сигнал для исследуемых оптодов, полученный методом ТФС: 1 – без добавки; 2 – с добавкой; 3 – дистиллированная вода

Таблица 4.17 – Одновременное определение кобальта и никеля в сточной воде методом PLS ($n = 5$, $P = 0,95$)

Аналит	Введенная добавка, мг/л	ЦЦА				ТФС			
		Найдено, мг/л	S_r , %	Добавка, мг/л	σ , %	Найдено, мг/л	S_r , %	Добавка, мг/л	σ , %
Co (II)	0	$0,085 \pm 0,012$	9	–	–	$0,22 \pm 0,09$	15	–	–
	0,1	$0,251 \pm 0,028$	9	0,166	66	$0,40 \pm 0,07$	6	0,18	80
Ni (II)	0	$0,110 \pm 0,018$	13	–	–	$0,056 \pm 0,007$	6	–	–
	0,015	$0,136 \pm 0,022$	15	0,026	–13	$0,084 \pm 0,007$	4	0,028	–7

Таблица 4.18 – Диапазоны и пределы определения кобальта и никеля в сточной воде

Аналит	ЦЦА		ТФС	
	Диапазон определения, мг/л	Предел обнаружения, мг/л	Диапазон определения, мг/л	Предел обнаружения, мг/л
Co (II)	от 0 до 0,6	0,045	от 0 до 0,6	0,016
Ni (II)	от 0 до 0,12	0,007	от 0 до 0,12	0,004

4.5 Время отклика

В процессе твердофазного спектрофотометрического анализа продолжительность записи спектра составляла около 1,5-3 минут. При проведении цифрового цветометрического анализа получение кода RGB для некоторого оптода длилось 20-60 мс. Это означает, что ЦЦА работает (в 3-4,5 раза) $\times 10^3$ раза быстрее, чем ТФС. То есть ЦЦА действительно заслуживает того, чтобы его называли быстрым методом.

Выводы к главе 4

1. Проведена экспериментальная проверка разработанного экспресс-метода многокомпонентного цифрового цветометрического анализа на реальных объектах – пробах воды из реки Томь, водопроводной воды и сточной воды машиностроительного предприятия при одновременном определении двух тяжелых металлов (кобальта и никеля).
2. Результаты экспериментального ЦЦА-определения кобальта и никеля при их совместном присутствии в водах показали, что диапазон опре-

деления и предел обнаружения ЦЦА в 3-10 раз выше, чем те же параметры, достигаемые с использованием твердофазной спектрофотометрии.

3. По показателям правильности и прецизионности результаты ЦЦА сопоставимы с результатами, полученными ТФС.
4. ЦЦА обеспечивает сравнимые с ТФС метрологические характеристики при значительно меньшем (в десятки раз) объеме исходных экспериментальных данных, требуемых для обработки многомерных данных алгоритмом SIMPLS.
5. Показано, что время отклика ЦЦА в $(3-4,5) \times 10^3$ меньше времени отклика ТФС.

Заключение

1. Предложен и экспериментально обоснован с помощью агрегирования предпочтений метод выбора стандартной системы представления цвета, обеспечивающей проведение цифрового цветометрического анализа с наилучшим возможным набором характеристик градуировочных зависимостей получаемых аналитических сигналов; метод позволил рекомендовать для проведения цифрового цветометрического анализа цветовую модель RGB.
2. Разработан и программно реализован экспресс-метод многокомпонентного цифрового цветометрического анализа на основе полиметакрилатных оптодов с обработкой получаемых экспериментальных многомерных данных модифицированным алгоритмом SIMPLS (проекция на латентные структуры); метод обеспечивает сравнимые с твердофазной спектрофотометрией метрологические характеристики при значительно меньшем (в десятки раз) объеме исходных экспериментальных данных.
3. Предложена и экспериментально исследована методика одновременного определения кобальта и никеля в при их совместном присутствии в водах на основе разработанного метода многокомпонентного цифрового цветометрического анализа, которая показала, что правильность и прецизионность сопоставимы с результатами, полученными ТФС, при расширенном в 3-10 раз диапазоне определения и при в $(3-4,5) \cdot 10^3$ раз меньших временных затратах.
4. Результаты диссертационной работы используются в лаборатории мониторинга окружающей среды ТГУ и в учебном процессе отделения автоматизации и робототехники Инженерной школы информационных технологий и робототехники ТПУ.
5. Результаты диссертационной работы использованы при выполнении двух грантов РНФ.

Список сокращений и обозначений

1. ЦЦА – цифровой цветометрический анализ
2. МЦЦА – многокомпонентный цифровой цветометрический анализ
3. ПММА – полиметилметакрилат
4. ПММ – полиметакрилатная матрица
5. ТФС – твердофазная спектрофотометрия
6. ЦЦ-анализатор – цифровой цветометрический анализатор
7. КЦШ – калибровочная цветометрическая шкала
8. ПЦШ – проверочная цветометрическая шкала
9. RECURSALL – реализующий метод ветвей и границ рекурсивный алгоритм нахождения медианы Кемени
10. dE – цветовое различие
11. Λ – профилем предпочтения
12. $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m\}$ – список характеристик градуировочных зависимостей аналитических сигналов
13. $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$ – множество цветовых моделей
14. $Me_1, Me_2, \dots, Me_p$ – набор из p определяемых веществ (аналитов)
15. p – число определяемых аналитов
16. β – ранжирование консенсуса
17. β_{fin} – единственное итоговое ранжирование консенсуса
18. X_{cal} – матрица значений аналитического сигнала калибровочных оптодов
19. l – число калибровочных смесей (оптодов) с заданными модельными концентрациями
20. Y_{cal} – матрица концентраций калибровочных оптодов
21. X – матрица значений аналитического сигнала исследуемых оптодов
22. n_{comp} – число PLS компонент
23. Y – концентрации исследуемых оптодов
24. Y_{cal} – матрица предсказанных концентраций калибровочных оптодов
25. S_{cal} – СКО предсказанных концентраций калибровочных оптодов

- 26. X_{noadd} – аналит без добавки
- 27. X_{add} – аналит с известной добавкой
- 28. X_{bg} – аналит с дистиллированной водой
- 29. Y_{noadd} – концентрации ионов исследуемых аналитов в пробе без добавки
- 30. Y_{add} – концентрации ионов исследуемых аналитов в пробе с добавкой
- 31. Y_{bg} – концентрации ионов исследуемых аналитов в пробе с дистиллированной водой
- 32. $\bar{Y}_{\text{bg}}$ – средние значения концентраций, полученных для дистиллированной воды
- 33. Y_{add} – концентрации опорных оптодов ПЦШ с известной добавкой
- 34. C_{noadd} – концентрации аналитов без добавки
- 35. C_{add} – концентрации аналитов с добавкой

Список используемой литературы

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы / Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера: пер. с англ. – М.: Мир: ООО «Издательство АСТ», 2004. – Т 1. – 608 с.
2. Баника, Ф.Г. Химические и биологические сенсоры: основы и применения / Ф.Г. Баника, А. Дж. Фогг. – Москва: Техносфера, 2014. – 880 с.
3. Брянский, Л.Н. Метрология. Шкалы, эталоны, практика / Л.Н. Брянский, А.С. Дойников, Б.Н. Крупин. – М.: ВНИИФТРИ, 2004. – 222 с.
4. Бурюкина, П.А. Применение хемометрических алгоритмов в спектрофотометрическом анализе смесей аналитов с подобными спектрами поглощения / П.А. Бурюкина, И.В. Власова, К.А. Спиридонова // Аналитика и контроль. – 2013. – № 3. – Т. 17.
5. Гавриленко, Н.А. Аналитические свойства 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу / Н.А. Гавриленко, Н.В. Саранчина // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 3. – С. 243-247.
6. Гавриленко, Н.А. Колориметрический сенсор для определения кобальта на основе полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола / Н.А. Гавриленко, Н.В. Саранчина, М.А. Гавриленко // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70. – № 12.
7. Гавриленко, Н.А. Оптический сенсор для определения меди (II) / Н.А. Гавриленко, А.С. Качина (Спиридонова), Н.В. Саранчина // Сборник докладов Общероссийской научной конференции с международным участием «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, ТГУ, 2 мая 2007 г.). – т. 2. – С. 287-289.
8. Гавриленко, Н.А. Чувствительный оптический элемент на Hg(II) / Н.А. Гавриленко, Н.В. Саранчина, Г.М. Мокроусов // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – № 9. – С. 923–926. (Gavrilenko, N.A. A Sensitive Optical Ele-

ment for Mercury (II) / N.A. Gavrilenko, N.V. Saranchina, G.M. Mokrousov // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2007. – 62(9). – P. 832-836).

9. Гасеми, Я. Одновременное спектрофотометрическое определение бензилового спирта и диклофенака в фармацевтических препаратах с использованием производной спектра относительной оптической плотности / Я. Гасеми, А. Ниази, С. Гобади // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2005. – Том 39. – № 12. – С. 51-55.

10. ГОСТ Р 56237-2014 (ИСО 5667-5:2006) Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах. – М.: Стандартинформ, 2016. – 23с.

11. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. – М.: Стандартинформ, 2009. – 32 с.

12. Домасев, М. Цвет: управление цветом, цветовые расчеты и измерения / М. Домасев, С. Гнатюк. – СПб.: Питер, 2009. – 224 с.

13. Запорожец, О.А. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей / О.А. Запорожец, О.М. Гавер, В.В. Сухан // *Успехи химии*. – 1997. – Т. 66. – № 7. – С. 702-712.

14. Каттралл, Р.В. Химические сенсоры / Р.В. Каттралл: пер. с англ. – Москва: Научный мир, 2000. – 144 с.

15. Кучменко, Т.А. Инновационные решения в аналитическом контроле: учеб. пособие. / Т.А. Кучменко. – Воронеж.: ООО «СенТех», 2009. – 252 с.

16. Муравьев, С.В. Цифровой цветометрический анализатор состава веществ на основе полимерных оптодов / С.В. Муравьев, Н.А. Гавриленко, А.С. Спиридонова, П.Ф. Баранов, Л.И. Худоногова // *Приборы и техника эксперимента*. – 2016. – № 4. – С. 115-123. (Muravyov, S.V. A digital colorimetric analyzer for chemical measurements on the basis of polymeric optodes / S.V. Muravyov, N.A. Gavrilenko, A.S. Spiridonova, P.F. Baranov, L.I. Khudonogova // *Instruments and Experimental Techniques*. – V. 59. – Iss. 4. – P. 592-600.

17. Основы аналитической химии и химического анализа: учебное пособие / Н.Н. Чернышова, О.А. Воронова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 308 с.

18. Основы аналитической химии / Н.В. Алов, Ю.А. Золотов и др. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 416 с.

19. Панкрашкин, А. Определение и измерение цвета на примере датчиков цвета Avago Technologies / А. Панкрашкин // Компоненты и технологии. – 2007. – № 1. – С. 74-77.

20. Патент № 2272284. Индикаторный чувствительный материал для определения микроколичеств веществ / Гавриленко Н.А., Мокроусов Г.М. // Оpubл. 20.03.06, Бюл. № 8. Заявка № 2004125304 от 18.08.04 г. – 9 с. МПК G01J 3/46.

21. Патент на изобретение № 2428663. Способ определения количества анализируемого вещества по цветовой шкале / Муравьев С.В., Гавриленко Н.А., Спиридонова А.С., Силушкин С.В. // Оpubл. 10.09.2011, Бюл. № 25. Заявка № 2010114385 от 12.04.2010 г. Решение о выдаче патента от 30.03.2011 г.

22. РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – М.: Стандартинформ, 2013. – 62 с.

23. Саввин, С.Б. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей / С.Б. Саввин, В.В. Кузнецов, С.В. Шереметьев, А.В. Михайлов // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2008. – № 2. – т. III.

24. Саранчина, Н.В. Твердофазно-спектрофотометрическое определение палладия (II) с использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу / Н.В. Саранчина, Н.А. Гавриленко // Известия ТПУ. – 2012. – Т. 321. – № 3 – С. 96-100.

25. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017619031 (RU); заявка № 2017616437 от 03.06.2017, дата рег. 14.08.2017; Бюл. № 8 от 20.08.2017 // Муравьев С.В., Спиридонова А.С., Баранов П.Ф. Цифровой цветометрический анализ методом градуировочного графика.

26. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017619463 (RU); заявка № 2017616438 от 03.06.2017, дата рег. 24.08.2017; Бюл. № 9 от 20.09.2017 // Муравьев С.В., Спиридонова А.С., Баранов П.Ф. Цифровой цветометрический анализ методом добавок.

27. Сенсорика. Современные технологии микро- и нанoeлектроники: Учебное пособие / Т.Н. Патрушева. – М.: ИНФРА-М, 2014. – 260 с.

28. Силушкин, С.В. Виртуальный прибор для измерения цветовых координат оптических датчиков / С.В. Силушкин, А.С. Спиридонова, П.Г. Овчинников // Молодежь и современные информационные технологии: сборник трудов IX Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 11-13 Мая 2011 г. – Томск: Изд-во СПБ Графикс, 2011 – Т. 2. – С. 262-263.

29. Силушкин, С.В. Цифровой цветометрический анализатор для определения состава веществ на основе полимерных оптодов: дисс. ... канд. техн. наук: 05.11.13 / Силушкин Станислав Владимирович. – Томск, 2011. – 126 с.

30. Силушкин, С.В. Система цифрового цветометрического анализа / С.В. Силушкин, А.С. Спиридонова, П.Г. Овчинников // Современные техника и технологии: сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в 3-х томах. – Томск, ТПУ, 12-16 апреля 2010. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – С. 243-244.

31. Спиридонова, А.С. Нормирование метрологических характеристик для цифрового цветометрического анализатора / А.А. Заикина, Е.С. Рункова, С.В. Силушкин, А.С. Спиридонова // Современные техника и технологии: сборник трудов XIX международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 15-19 апреля 2013 г. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – 2013. – Т. 1. – С. 190-191.

32. Спиридонова, А.С. Применение методов многокомпонентного анализа для определения состава вещества по цветовой шкале / А.С. Спиридонова, Т.А. Выймова // Молодежь и современные информационные технологии: сборник трудов XII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспи-

рантов и молодых ученых (Томск, 12-14 ноября 2014 г.) – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – Т. 1. – С. 84-85.

33. Спиридонова, А.С. Сравнение моделей цвета для цифрового цветометрического анализа с помощью оптических сенсоров / А.С. Спиридонова, С.В. Силушкин // Датчики и системы. – 2015. – № 3. – С. 15-18.

34. Цвет в науке и технике / Д. Джад, Г.Вышецки; пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 592 с.

35. Шараф, М.А. Хемометрика / М.А. Шараф, Д.Л. Илмэн, Б.Р. Ковальски. – Л.: Химия, 1989. – 272 с.

36. Шашлов, А.Б. Основы светотехники: учебник для вузов / А.Б. Шашлов, Р.М. Уарова, А.В. Чуркин. – М.: Логос, 2011. – 256 с.

37. Эсбенсен, К. Анализ многомерных данных. Избранные главы / под ред. О.Е. Родионовой. – Барнаул: Изд-во Алт. Ун-та, 2003. – 157 с.

38. Abdelwahab, N.S. Two spectrophotometric methods for simultaneous determination of some antihyperlipidemic drugs / N.S. Abdelwahab, B.A. El-Zeiny, S.I. Tohamy // Journal of pharmaceutical analysis. – 2012. – 2(4). – P. 279-284.

39. Alberti, G. Smart sensory materials for divalent cations: a dithizone immobilized membrane for optical analysis / G. Alberti, S. Re, A.M.C. Tivelli, R. Biesuz // Analyst. – 2016. – Vol. 141. – P. 6140-6148.

40. Andrade, S.I.E. A digital image-based flow-batch analyzer for determining Al (III) and Cr (VI) in water / S.I.E. Andrade, M.B. Limo, I.S. Barreto, W.S. Lyra, L.F. Almeida, M.C.U. Araujo, E.C. Silva // Microchemical Journal. – 2013. – Vol. 109. – P. 105-111.

41. Bang, J.H. Chemically responsive nanoporous pigments: colorimetric sensor arrays and the identification of aliphatic amines / J.H. Bang, S.H. Lim, E. Park, K.S. Suslick // Langmuir. – 2008. – Vol. 24 (22). – P. 13168-13172.

42. Bobrowska-Grzesik, E. Determination of amoxycillin and clavulanic acid in some pharmaceutical preparations by derivative spectrophotometry / E. Bobrowska-Grzesik // Microchimica Acta. – 2001. – V. 136. – № 1-2. – P. 31-34.

43. Bolivar, J.M. Shine a light on immobilized enzymes: real-time sensing in solid supported biocatalysts / J.M. Bolivar, T. Consolati, T. Mayr, B. Nidetzky // *Trends in Biotechnology*. – 2013. – Vol. 31. – P. 194-203.
44. Bordbar, M. Simultaneous spectrophotometric determination of minoxidil and tretinoin by the H-point standard addition method and partial least squares / M. Bordbar, A. Yeganeh-Faal, J. Ghasemi, M.M. Ahari-Mostafavi, N. Sarlak, M.T. Baharifard // *Chemical Papers*. – 2009. – V. 63 (3). – P. 336-344.
45. Brandrup, J. *Polymer Handbook* / J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. – John Wiley & Sons, 2003.
46. Busa, L.S.A. Advances in microfluidic paper-based analytical devices for food and water analysis / L.S.A. Busa, S. Mohammadi, M. Maeki, A. Ishida, H. Tani, M. Tokeshi // *Micromachines*. – 2016. – Vol. 7. – P. 86-107.
47. Chen, W. A simple paper-based colorimetric device for rapid mercury (II) assay / W. Chen, X. Fang, H. Li, H. Cao, J. Kong // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – P. 31948.
48. Choodum, A. Digital image-based colourimetric tests for amphetamine and methylamphetamine / A. Choodum, N. Daeid // *Drug testing and analysis*. – 2011. – V. 3. – P. 277-282.
49. Choodum, A. Rapid and semi-quantitative presumptive tests for opiate drugs / A. Choodum, N. Daeid // *Talanta*. – 2011. – V. 86. – P. 284-292.
50. Choodum, A. Selective pre and post blast trinitrotoluene detection with a novel ethylenediamine entrapped thin polymer film and digital image colorimetry / A. Choodum, J. Keson, P. Kanatharana, W. Limsakul, W. Wongniramaikul // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – Vol. 252. – P. 463-469.
51. Choodum, A. Using the iPhone as a device for a rapid quantitative analysis of trinitrotoluene in soil / A. Choodum, P. Kanatharana, W. Wongniramaikul, N.N. Daedid // *Talanta*. – 2013. – Vol. 115. – P. 143-149.
52. De Jong, S. SIMPLS: an alternative approach to partial least squares regression / S. De Jong // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. – 1993. – № 18. – P. 251-263.

53. Desai, S.D. Development and validation of first order derivative spectrophotometric method for simultaneous estimation of paracetamol and tapentadol hydrochloride in tablet dosage form / S.D. Desai, B.A. Patel, S.J. Parmar, N.N. Champaneri // Asian Journal of Pharmaceutical Research and Health Care. – 2013. – 5(1). – P. 8-15.
54. Diaz, A.N. Chemiluminescence detection of 2,4,5-trichlorophenoxy acetic acid in apple juice by digital image analysis / A.N. Diaz, F.G. Sanches, F.G. Diaz, E.N. Baro, M. Algarra, A. Aguilar // Food Analytical Methods. – 2012. – Vol. 5. – P. 448-453.
55. Digital Color Imaging Handbook / G. Sharma. – Boca Raton: CRC Press, 2003. – 764 p.
56. Fernandes, N. Dual wavelength and simultaneous equation spectrophotometric methods for estimation of atenolol and indapamide in their combined dosage form / N. Fernandes, M.S. Nimdeo, V.P. Choudhari, R.R. Kulkarni, V.V. Pande, A.G. Nikalje // International Journal of Chemical Sciences. – 2008. – 6(1). – P. 29-35.
57. Garcia Rodriguez, A.M. Simultaneous determination of iron, cobalt, nickel and copper by UV-visible spectrophotometry with multivariate calibration / A.M. Garcia Rodriguez, A. Garcia de Torres, J.M. Cano Pavon, C. Bosch Ojeda // Talanta. – 1998. – V. 47. – P. 463-470.
58. Gavrilenko, N.A. Colorimetric polymethacrylate sensor / N.A. Gavrilenko, N.V. Saranchina, A.V. Sukhanov, M.A. Gavrilenko, E.V. Zenkova // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 880. – P. 19-24.
59. Gavrilenko, N.A. Solid Phase Spectrophotometric Determination of Silver Using Dithizone Immobilized in a Polymethacrylate Matrix / N.A. Gavrilenko, N.V. Saranchina // Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – Vol. 65. – Issue 2. – P. 148-152.
60. Gavrilenko, N.A. An Optical Sensor for the Determination of Ascorbic Acid / N.A. Gavrilenko, G.M. Mokrousov, O.V. Dzhiganskaya // Journal of Analytical Chemistry. – 2004. – Vol. 59. – № 9. – P. 871-874.
61. Hirayama, E. Visual and colorimetric lithium ion sensing based on digital color analysis / E. Hirayama, T. Sugiyama, H. Hisamoto, K. Suzuki // Analytical Chemistry. – 2000. – Vol. 72. – P. 465-474.

62. Harper, C.A. *Plastics Materials and Processes* / C.A. Harper, E.M. Petrie John. – Wiley & Sons, 2003. – 951 p.
63. JENCOLOUR – RGB Colour Sensors. The Smallest Tri-Color Sensors of the World. Product information. V 1.2. Jena, Germany, MAZeT GmbH, 2005.
64. Kachina (Spiridonova), A.S., Estimation of metrological characteristics of microquantities of substances determination on polymethacrylate matrix with application the digital transfer of a signal and computer processing of images / S.V. Muravyov, A.S. Kachina (Spiridonova), N.A. Gavrilenko // *Proceedings of the International Congress on Analytical Sciences* (June 25-30, 2006, Moscow, Russia). – P. 151-152.
65. Kaur, N. Colorimetric metal ion sensors / N. Kaur, S. Kumar // *Tetrahedron*. – 2011. – Vol. 67 – P. 9233-9264.
66. Kemeny, J.G. *Mathematical Models in the Social Sciences* / J.G. Kemeny, J.L. Snell. – New York: Ginn, 1962.
67. Khimchenko, S.V. Comparison of analytical potentials of detection versions in chromaticity rapid analysis using portable instruments / S.V. Khimchenko, L.P. Eksperiandova // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2012. – Vol. 67. – P. 701-705.
68. Kim, H.N. Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors / H.N. Kim, Z. Guo, W. Zhu, J. Yoon, H. Tian // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Vol. 40. – P. 79-93.
69. Kim, S.C. A smartphone-based optical platform for colorimetric analysis of microfluidic device / S.C. Kim, U.M. Jalal, S.B. Im, S. Ko, J.S. Shim // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – Vol. 239. – P. 52-55.
70. Lapresta-Fernandez, A. Environmental monitoring using a conventional photographic digital camera for multianalyte disposable optical sensors / A. Lapresta-Fernandez, L.F. Capitan-Vallvey // *Analytica Chimica Acta*. – 2011. – Vol. 706. – P. 328-337.
71. Liu, J. Microbial BOD sensors for wastewater analysis / J. Liu, B. Mattiasson // *Water Research*. – 2002. – Sep. – P. 786-802.

72. Lopez-Molinero, A. Feasibility of digital image colorimetry – Application for water calcium hardness determination / A. Lopez-Molinero, V.T. Cubero, R.D. Irigoyen, D.S. Piazuolo // *Talanta*. – 2013. – Vol. 103. – P. 236-244.

73. Lopez-Ruiz, N. Smartphone-based simultaneous pH and nitrite colorimetric determination for paper microfluidic devices / N. Lopez-Ruiz, V.F. Curto, M.M. Erenas, F. Benito-Lopez, D. Diamond, A.J. Palma, L.F. Capitan-Vallvey // *Analytical Chemistry*. – 2014. – Vol. 86. – P. 9554-9562.

74. Mabrouk, M.M. Simultaneous determination of loratadine and pseudoephedrine sulfate in pharmaceutical formulation by RP-LC and derivative spectrophotometry / M.M. Mabrouk, H.M. El-Fataty, S.F. Hammad, A.A.Wahbi // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 2003. – Vol. 33. – Issue 4. – P. 597-604.

75. Mabrouk, M.M. Spectroscopic methods for determination of dexketoprofen trometamol and tramadol HCl / M.M. Mabrouk, S.F. Hammad, H.M. El-Fataty, S.F. El-Malla // *Pharm Analysis and Quality Assurance*. – 2014. – Vol. 2014. – Issue 4 – P. 276-282.

76. McDonagh, C. Optical chemical sensors / C. McDonagh, C.S. Burke, B.D. MacCraith // *Chemical Reviews*. – 2008. – Vol. 108. – P. 400-422.

77. MCS3A0. 3-element color sensor – TO5. Data sheet. V 1.3. Jena, Germany, MAZeT GmbH, 2007.

78. Muravyov, S.V. Colorimetric scales for chemical analysis on the basis of transparent polymeric sensors / S.V. Muravyov, N.A. Gavrilenko, A.S. Spiridonova, S.V. Silushkin, P.G. Ovchinnikov // *Journal of Physics: Conference Series* (July 2010). – 2010. – V. 238. – P. 012051.

79. Muravyov, S.V. Digital color analysis for chemical measurements based on transparent polymeric optodes / S.V. Muravyov, N.A. Gavrilenko, A.S. Spiridonova, S.V. Silushkin // *Proceedings of the 9th International Symposium on Measurement Technology and Intelligent Instruments, ISMTII-2009, (29 June-2 July 2009, Saint-Petersburg, Russia)*, vol. 3, D.S. Rozdestvensky Optical Society, Saint-Petersburg, Russia. – C. 138-142.

80. Muravyov, S.V. Ordinal measurement, preference aggregation and interlaboratory comparisons // *Measurement*. – 2013. – Vol. 46. – P. 2927-2935.
81. Muravyov, S.V. Polymethacrylate optical sensors for chemical analysis / S.V. Muravyov, N.A. Gavrilenko, A.S. Spiridonova, // *Proceedings of XX IMEKO World Congress* (September 9-14, 2012, Bu-san, Republic of Korea), KRISS, 2012, ISBN 978-89-950000-5-2 95400 (Scopus).
82. Muravyov, S.V. Polymethacrylate optodes: A potential for chemical digital color analysis / S.V. Muravyov, N.A. Gavrilenko, S.V. Silushkin, A.S. Spiridonova // *Measurement*. – 2014. – Vol. 51. – P. 464-469.
83. Muravyov, S.V. Rankings as ordinal scale measurement results // *Metrology and Measurement Systems*. – 2007. – Vol. 13. – P. 9-24.
84. Narayanaswamy, R. Optical Sensors. Industrial, Environmental and Diagnostic Applications / R. Narayanaswamy, O.S. Wolfbeis (Eds.). – Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, 2004. – 423 p.
85. NI myRIO-1900 User Guide and Specifications. National Instruments. USA, 2013.
86. Pascal, D. A Review of RGB Color Spaces / D. Pascal. – The BabelColor Company, 2003. – 35 p.
87. Patel, K.N. Derivative spectrometry method for chemical analysis: A review / K.N. Patel, J.K. Patel, G.C. Rajput, N.B. Rajgor // *Der Pharmacia Lettre*. – 2010. – Vol. 2. – Issue 2. – P. 139-150.
88. Salinas, F. pH-Induced Difference Spectrophotometry in the Analysis of Binary Mixtures / F. Salinas, A. Zamoro, A. Espinosa-Mansilla, A. Muñoz de la Peña // *Analytical Letters*. – 1996. – Vol. 29(14). – P. 2525-2540.
89. Smith, T. The C.I.E. colorimetric standards and their use / T. Smith, J. Guild // *Transactions of the Optical Society*. – 1931-1932. – Vol. 33 (3). – P. 73-134.
90. Thomas, A. Simultaneous determination of tramadol and ibuprofen in pharmaceutical preparations by first order derivative spectrophotometric and LC methods / A. Thomas, N. Dumbre, R. Nanda, L. Kothapalli, A. Chaudhari, A. Deshpande // *Chromatographia*. – 2008. – Vol. 68. – P. 843-847.

91. Xie, L. Direct fluorescent measurement of blood potassium with polymeric optical sensors based on upconverting nanomaterials / L. Xie, Y. Qin, H.-Y. Chen // *Analytical Chemistry*. – 2013. – Vol. 85, P. 2617-2622.

92. Yang, J. Acquiring multiple signals along with the reaction time: improving recognition capability of a multidimensional colorimetric sensor array for sensitive protein detection / J. Yang, L. He, Y. Lu, X. Gao, F. Wang, W. Jing, Y. Liu // *Analyst*. – 2017. – Vol. 142(14). – P. 2663-2669.

93. Zamora, L.L. Quantitative colorimetric analysis of some inorganic salts using digital photography / L.L. Zamora, A.M.M. Romero, J.M. Calatayud // *Analytical Letters*. – 2011. – Vol. 44. – P. 1674-1682.

94. Zamora, L.L. Using digital photography to implement the McFarland method / L.L. Zamora, M.T. Pérez-Gracia // *Journal of The Royal Society Interface*. – 2012. – Vol. 9. – P. 1892-1897.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акты внедрения результатов диссертационной работы

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский государственный
университет»
(ТГУ, НИ ТГУ)
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Ленина пр., 36, г. Томск, 634050
Тел./факс (3822) 42-39-44
E-mail: dekanat@chem.tsu.ru
http://www.chem.tsu.ru

23.05.2019 № 405
на № _____ от _____



Ю.Г.Слизов

2019 г.

А К Т

о внедрении результатов

кандидатской диссертации Спиридоновой А.С. на тему: "Полиметакрилатные оптоды в многокомпонентном цифровом цветометрическом экспресс-анализе состава веществ" в лаборатории мониторинга окружающей среды Томского государственного университета

Комиссия в составе: Отмахов В.И., д.т.н., зав. лабораторией, Петрова Е.В., к.х.н., научный сотрудник лаборатории, Шелковников В.В., к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, – составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Спиридоновой А.С.:

- экспресс-метод многокомпонентного цифрового цветометрического анализа на основе полиметакрилатных оптодов с обработкой получаемых экспериментальных многомерных данных модифицированным алгоритмом SIMPLS;
- программное обеспечение ЦЦ-анализатора, разработанное в среде графического программирования LabVIEW, реализующее экспресс-метод многокомпонентного цифрового цветометрического анализа и методика одновременного определения кобальта и никеля в воде

используются в лаборатории мониторинга окружающей среды для колориметрического определения тяжелых металлов в пробах воды различного происхождения.

Разработанный экспресс-метод многокомпонентного цифрового цветометрического анализа обеспечивает сравнимые с твердофазной спектрофотометрией характеристики правильности и прецизионности при значительно меньшем объеме исходных экспериментальных данных, расширенном в 3-10 раз диапазоне определения и при в $(3-4,5) \cdot 10^3$ раз меньших временных затратах.

Зав. лабораторией

Научный сотрудник

Доцент кафедры аналитической химии

Отмахов В.И.

Петрова Е.В.

Шелковников В.В.

(Handwritten signatures of V.I. Otakhov, E.V. Petrova, and V.V. Shelkovich)

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«National Research Tomsk Polytechnic University» (TPU)
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia
Tel. +7-3822-606333, +7-3822-701779;
Fax +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
OKPO (National Classification of Enterprises and Organizations):
02069303,
Company Number: 027000890168,
VAT/KPP (Code of Reason for Registration)
7018007264/701701001, BIC 046902001

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (ТПУ)
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия
тел.: +7-3822-606333, +7-3822-701779,
факс +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 046902001

№



"УТВЕРЖДАЮ"

Директор ИШИТР

Д.М. Сонькин

"17" 05 2019 г.

Акт

о внедрении в учебный процесс результатов
диссертации Спиридоновой А.С. на тему: "Полиметакрилатные оптоды в многокомпонентном
цифровом цветометрическом экспресс-анализе состава веществ", представленной на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Комиссия в составе: председателя – руководителя отделения автоматизации и
робототехники (ОАР), к.т.н., доцента Леонова С.В., и членов – д.т.н., профессора Рыбина Ю.К. и
к.т.н., доцента Казакова В.Ю. – составила настоящий акт в том, что результаты диссертационной
работы Спиридоновой А.С.

- программное обеспечение ЦЦ-анализатора, реализующее экспресс-метод многокомпонентного цифрового цветометрического анализа;
- модифицированный алгоритм SIMPLS предназначенный для обработки многомерных данных;
- алгоритм выбора стандартной системы представления цвета, обеспечивающей проведение цифрового цветометрического анализа с наилучшим возможным набором характеристик градуировочных зависимостей получаемых аналитических сигналов

используются при проведении лекционных, практических и лабораторных занятий по дисциплинам "Автоматизация в технических системах", "Информационно-измерительные системы". Результаты обеспечивают возможность применения инновационных технологий преподавания и повышают качество учебного процесса.

Руководитель ОАР

Леонов С.В.

Профессор ОАР

Рыбин Ю.К.

Доцент ОАР

Казаков В.Ю.