

На правах рукописи



Спиридонова Анна Сергеевна

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

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2019

Работа выполнена в Инженерной школе информационных технологий и робототехники федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Научный руководитель:

Муравьев Сергей Васильевич,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Якубов Владимир Петрович,
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет, заведующий кафедрой радиопизики

Чуновкина Анна Гурьевна,
доктор технических наук, Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева, г. Санкт-Петербург, руководитель метрологического отдела

Защита состоится 08 октября 2019 г. в 17:00 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.13 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: Россия, 634028, г. Томск, ул. Савиных, 7, ауд. 215.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу г. Томск, ул. Белинского, 53а, и на сайте: <http://dis.tpu.ru/>

Автореферат разослан 15 августа 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.т.н., доцент



Е.А. Шевелева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 компонентов 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 веществ. Одновременное определение содержания нескольких веществ в анализируемой пробе позволяет повысить производительность и расширить номенклатуру выполняемых анализов. Таких определений 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 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 полиметакрилатных 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 модифицированным алгоритмом SIMPLS (проекции 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, обеспечивающую наилучший возможный набор характеристик градуировочных зависимостей получаемых аналитических сигналов.
2. Разработанный метод МЦЦА обеспечивает сравнимые с твердофазной спектрофотометрией метрологические характеристики при значительно меньшем (в десятки раз) объеме исходных экспериментальных данных, требуемых для обработки многомерных данных модифицированным алгоритмом SIMPLS.
3. Результаты экспериментального МЦЦА-определения кобальта и никеля при их совместном присутствии в водах показали, что правильность и прецизионность сопоставимы с результатами, полученными твердофазной спектрофотометрией, 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 Международные научно-практические конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», Томск, 2010 и 2013 гг.; IX и XII Всероссийские научно-практические конференции 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 всероссийских конференций, в том числе 1 проиндексирована в базе данных Scopus; 1 патент на изобретение; 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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 химические цветометрические сенсоры в рамках оптических методов химического анализа, дан обзор стандартных моделей представления цвета, изучено состояние проблемы одновременного определения нескольких компонентов спектрофотометрическими методами.

Химический сенсор – это устройство, которое избирательно реагирует на химический объект посредством химической реакции и используется для количественного или качественного определения веществ. *Оптические химические сенсоры* работают на принципах поглощения или отражения света и способны передавать аналитический сигнал без искажений. *Цветометрические сенсоры* позволяют распознавать определяемые вещества (аналиты) посредством регистрации интенсивности изменения цвета. Полученный визуально наблюдаемый и сравнительно просто измеримый (преобразуемый в цифровой вид) аналитический сигнал обеспечивает применение приемлемых по стоимости технических решений для определения состава веществ.

Спектрофотометрические методы анализа основываются на спектрально-избирательном поглощении световой энергии монохроматического потока, когда он проходит через исследуемый раствор. В качестве аналитического сигнала выступает оптическая плотность A . 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. Спектрофотометрические методы могут быть использованы для анализа как одного вещества в растворе, так и не-

скольких компонентов раствора, которые химически друг с другом не взаимодействуют. Кроме того, для одновременного определения нескольких компонентов применяют специальные способы обработки спектров. Спектрофотометры чаще всего применяются для анализа жидких веществ и требуют обязательного проведения пробоподготовки и высокой квалификации оператора, имеют высокие весогабаритные показатели, применяются, в основном, в лабораторных условиях.

Цифровой цветометрический анализ (ЦЦА) – это оптический аналитический метод, в котором первичным измерительным преобразователем является оптод, полученный из реагентов, иммобилизованных в твердой матрице. ЦЦА успешно применяется при определении ионов тяжелых металлов и других неорганических и органических опасных веществ.

При цифровом описании цвета используют различные разработанные Международной комиссией по освещению *стандартные цветовые модели*, отличающиеся физическими способами воспроизведения цвета: RGB, HSL, XYZ, $L^*a^*b^*$ и др. Цветовая модель задает соответствие между воспринимаемыми человеком цветами и цветами, формируемыми на устройствах вывода изображений.

Традиционный подход при решении проблемы одновременного многокомпонентного анализа основан на том, что содержания разных компонентов могут формировать разные аналитические сигналы и (или) их параметры. Реализующее этот подход *спектрофотометрическое многокомпонентное определение* получило достаточно широкое распространение, хотя и требует наличия высокой квалификации персонала как в области аналитико-химических методов, так и в сфере математических методов обработки больших объемов результатов спектрофотометрических измерений.

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

Проведенный анализ показал необходимость разработки 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 (ТФС).

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.

Для проведения цифрового цветометрического анализа была выбрана полиметакрилатная матрица (ПММ). Это специально созданный прозрачный полимерный материал, содержащий функциональные группы, которые обеспечивают воз-

возможность извлекать как реагент из растворов, так и определяемое вещество из анализируемого объекта. Научной группой под руководством доц. Гавриленко Н.А. была разработана процедура и специальная установка, осуществляющие радикальную блочную полимеризацию метакриловых мономеров с целью синтеза ПММ в виде прозрачной пластины, из которой вырезаются образцы нужного размера. Благоприятные свойства полиметакрилатной матрицы обеспечивают ее успешное применение для определения состава веществ в качестве первичного измерительного преобразователя (оптода). На рисунке 1 приведена последовательность проведения однокомпонентного ЦЦА.

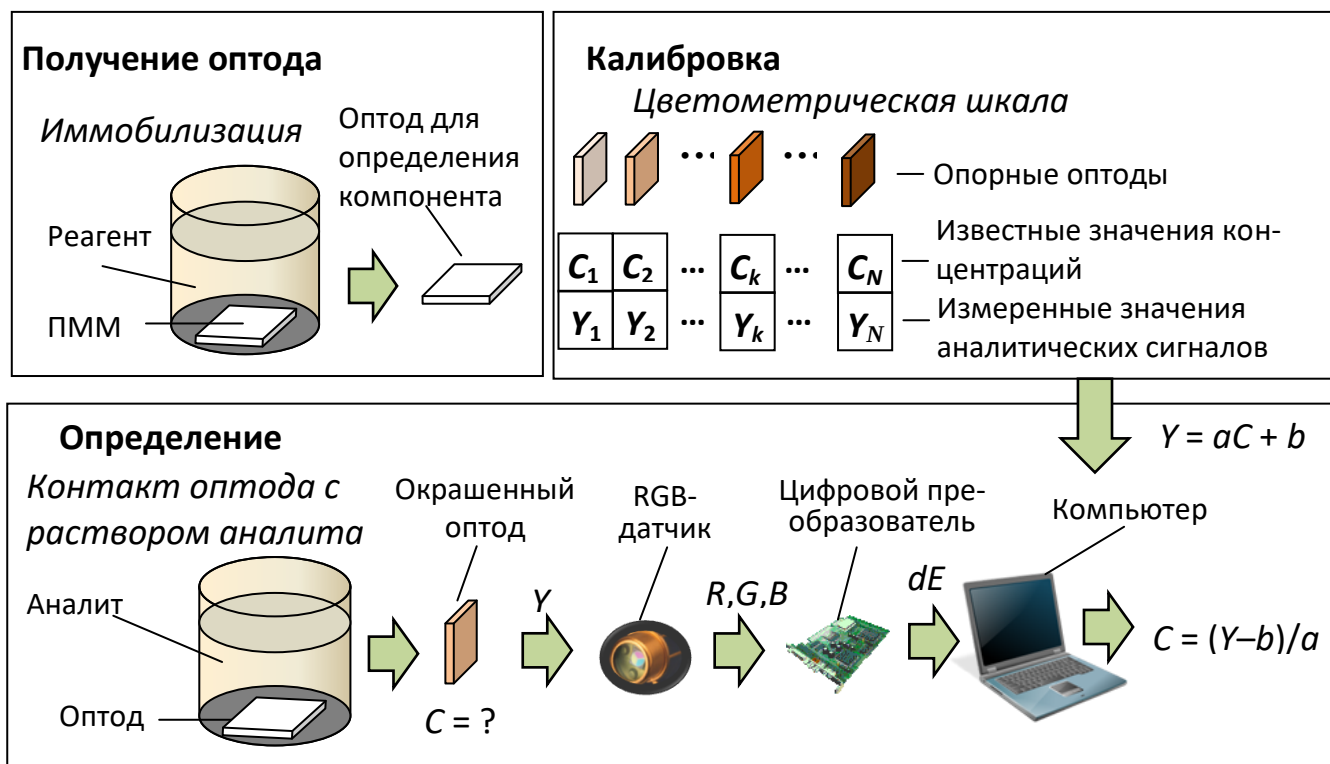


Рисунок 1 – Последовательность проведения однокомпонентного ЦЦА

Получение оптода. Для получения полиметакрилатного оптода в статическом режиме проводится иммобилизация аналитических реагентов в полиметакрилатную 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.

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:

$$Y = a \cdot C + b, \quad (1)$$

где C – концентрация аналита; a и b – коэффициенты линейной аппроксимации; Y – измеренный аналитический сигнал.

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 – от количества компонента. Формируемый оптодом оптический сигнал оцифровывается и вводится в компьютер для дальнейшей обработки и визуализации. Содержание определяемого компонента $C = (Y - b) / a$ в пробе рассчитывается с учетом градировочной зависимости (1) при известных коэффициентах a и b . В случае полиномиальной аппроксимации содержание исследуемого вещества рассчитывается из соответствующего уравнения аппроксимации.

При организации ЦЦА необходимо осуществить *выбор подходящей системы представления цвета* из ряда стандартных цветовых моделей. Целью выбора является цветовая модель, которая для *заданного набора аналитов* обеспечивает наилучшие значения характеристик построенных для них градуировочных зависимостей аналитических сигналов. Эта проблема относится к классу задач многокритериального выбора; ее в работе предложено решать методом агрегирования предпочтений. Метод включает четыре основных этапа: формирование множества цветовых моделей $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$ и списка $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m\}$ характеристик градуировочных зависимостей аналитических сигналов; построение профиля предпочтения Λ , состоящего из ранжирований элементов множества A по каждой из характеристик λ_k , $k = 1, \dots, m$; нахождение для профиля Λ ранжирований консенсуса $B = \{\beta_1, \dots, \beta_N\}$; определение итогового ранжирования консенсуса β_{fin} .

В качестве набора аналитов $Me_1, Me_2, \dots, Me_p$ использовались семь веществ: медь $Cu(II)$, серебро $Ag(I)$, железо $Fe(II)$, кобальт $Co(II)$, хром $Cr(VI)$, никель $Ni(II)$ и сумма тяжелых металлов Σ_{Me} . В качестве множества $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$ стандартных цветовых моделей были исследованы четыре системы: RGB (a_1), $L^*a^*b^*$ (a_2), XYZ (a_3) и HSL (a_4).

Для проведения исследований подготовили пластинки размером $6,0 \times 8,0$ мм из ПММ. Провели для каждого аналита иммобилизацию соответствующих реагентов, получили цветометрические шкалы, построили градуировочные зависимости $dE(C_{Me})$ цветового различия dE от концентрации C_{Me} аналита Me .

Были рассчитаны значения шести характеристик полученных градуировочных зависимостей: λ_1 (коэффициент детерминации), λ_2 (коэффициент корреляции), λ_3 (остаточное стандартное отклонение), λ_4 (средняя относительная погрешность аппроксимации), λ_5 (диапазон линейности), λ_6 (предел обнаружения) для всех исследуемых цветовых моделей из множества A .

По полученным данным были сформированы исходные профили предпочтений Λ по следующему правилу: пара моделей a_i и a_j будет находиться в бинар-

ном 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. В таблице 1 для примера приведены профили для трех металлов.

Таблица 1 – Исходные профили предпочтений Λ для трех металлов

Ag (I)		Cu (II)		Fe (II)	
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_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_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_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_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_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	$a_1 \succ a_2 \succ a_3 \succ a_4$

Для каждого аналита Me применили метод агрегирования предпочтений, в котором для нахождения ранжирований консенсуса использовали рекурсивный алгоритм RECURSALL, разработанный научной группой под руководством профессора С.В. Муравьева.

В результате получили ранжирование консенсуса $\beta_{\text{fin}} = \{a_1 \succ a_2 \succ a_3 \sim a_4\}$, откуда следует, что для ЦЦА наиболее приемлемой системой представления цвета является стандартная цветовая модель RGB, которая обеспечивает наилучшие значения характеристик градуировочных зависимостей аналитических сигналов для рассмотренного набора аналитов.



Рисунок 2 – Внешний вид цифрового цветометрического анализатора

Для реализации однокомпонентного определения веществ методом ЦЦА был разработан цифровой цветометрический анализатор (ЦЦА-анализатор), внешний вид которого представлен на рисунке 2, в котором оптический сигнал с оптода преобразуется в электрический сигнал с помощью полупроводникового датчика цвета. Для разработки программного обеспечения (ПО) ЦЦА-анализатора использована графическая среда про-

граммирования LabVIEW компании National Instruments.

Применение разработанного метода и ЦЦА-анализатора показано на примере определения Co (II, III) и Cr (VI) в воде. Результаты, получаемые методом ЦЦА (с использованием разработанного ЦЦА-анализатора) сравнивали с результатами применения метода ТФС на тех же объектах в тех же условиях.

В таблице 2 приведены полученные характеристики градуировочных зависимостей для определения кобальта и хрома в воде методами ЦЦА и ТФС. В таблице 3 показаны результаты определения Co (II, III) и Cr (VI) в воде, взятой из ре-

ки Томь и из уличного водоразборного устройства методом «введено-найденно».

Таблица 2 – Характеристики градуировочных зависимостей для определения Co (II, III) и Cr (VI) в воде

Аналит	Аналитический сигнал	Градуировочная зависимость	Коэффициент корреляции r	Диапазон определения, мг/л	Предел обнаружения C_{min} , мг/л
Co (II, III)	dE	$dE = 7 + 292 \cdot C$	0,989	0,00 – 0,5	0,05
	A_{620}	$A_{620} = 0,03 + 0,40 \cdot C$	0,999	0,00 – 0,5	0,03
Cr (VI)	dE	$dE = 4 + 177 \cdot C$	0,994	0,00 – 1,0	0,018
	A_{545}	$A_{545} = 0,003 + 0,525 \cdot C$	0,998	0,00 – 1,0	0,014

Таблица 3 – Определение Co (II, III) и Cr (VI) в воде методом «введено-найденно»

Аналит	Объект	Введено, мг/л	ЦЦ-анализатор			Спектрофотометр		
			Найдено, мг/л	S_r , %	σ , %	Найдено, мг/л	S_r , %	σ , %
Co (II, III)	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
Cr (VI)	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

Примечание: S_r – относительное среднеквадратическое отклонение (СКО); σ – относительное смещение

Приведенные результаты применения разработанного метода ЦЦА в сравнении с твердофазной спектрофотометрией 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.

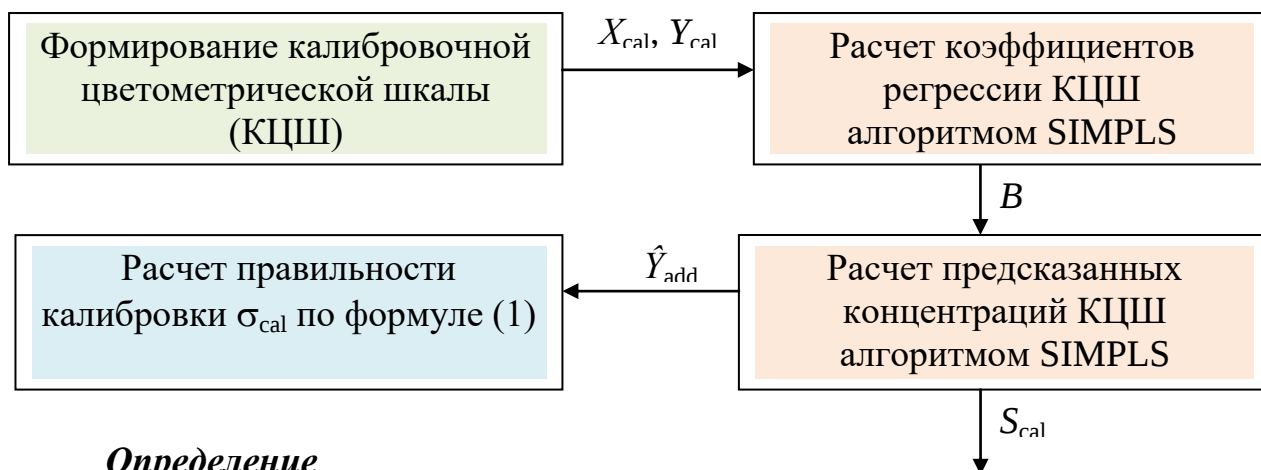
В третьей главе «Многокомпонентный цифровой цветометрический анализ» обсуждается возможность одновременного определения нескольких веществ с помощью цифрового цветометрического анализа на базе полиметакрилатных оптодов, предложен метод проведения многокомпонентного ЦЦА и приведено описание его аппаратно-программной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

Для обработки многомерных данных при многокомпонентном определении был адаптирован алгоритм SIMPLS, реализованный с помощью функции `plsregress()` в среде Matlab R2015. Разработанный метод МЦЦА состоит из двух этапов: калибровки и определения (рисунок 3).

Калибровка. Для одновременного определения аналитов в пробе методом ЦЦА готовят три калибровочные цветометрические шкалы (КЦШ) для заданных

соотношений концентраций определяемых веществ в смеси. Каждая шкала содержит число опорных оптодов, необходимое для охвата диапазона определения. Для повышения точности вычисления неизвестных концентраций аналитический сигнал с каждого оптода шкалы измеряют с двух сторон. По графику остатков проводят исключение выбросов из КЦШ.

Калибровка



Определение

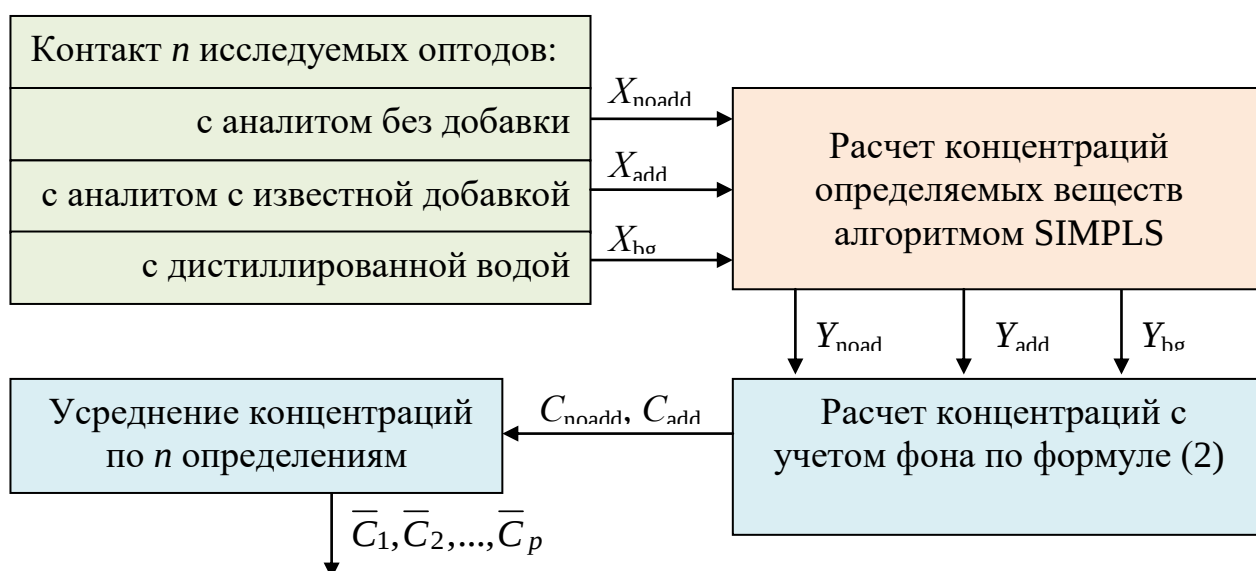


Рисунок 3 – Схема проведения многокомпонентного анализа

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

Рассчитывают предсказанные концентрации опорных оптодов проверочной цветометрической шкалы (ПЦШ) с известной добавкой Y_{add} с помощью алгоритма SIMPLS при подобранном ранее числе PLS компонент. Для предсказанных концентраций рассчитывают выраженные в процентах значения правильности калибровки σ_{cal} по формуле:

$$\sigma_{\text{cal}} = \frac{Y_{\text{add}} - (Y_{\text{add}} + Y_{\text{cal}})}{Y_{\text{cal}}} \cdot 100. \quad (2)$$

Определение. Получают исследуемые оптоды (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). Измеряют соответствующие аналитические сигналы X_{noadd} , X_{add} и X_{bg} . Используя алгоритм SIMPLS, получают концентрации ионов исследуемых металлов в пробе, т.е. Y_{noadd} , Y_{add} и Y_{bg} , соответственно. Вычисляют средние значения концентраций $\bar{Y}_{\text{bg}}$, полученных для дистиллированной воды. Вычисляют концентрации каждого из определяемых металлов без добавки и с добавкой по формулам:

$$C_{\text{noadd}} = Y_{\text{noadd}} - \bar{Y}_{\text{bg}}; C_{\text{add}} = Y_{\text{add}} - \bar{Y}_{\text{bg}}. \quad (3)$$

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

$$C_{\text{Co}} = \bar{C}_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{1i}; C_{\text{Ni}} = \bar{C}_2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{2i}. \quad (4)$$

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

$$S_r(j) = \frac{1}{\bar{C}_j} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (C_{ji} - \bar{C}_j)^2} \cdot 100, j = 1, \dots, p, \quad (5)$$

где $p = 2$.

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

$$\sigma = \frac{\bar{C}_j - C_{\text{add}}^j}{C_{\text{add}}^j} \cdot 100, j = 1, \dots, p. \quad (6)$$

В графической среде программирования LabVIEW 2015 было разработано программное обеспечение (ПО), которое реализует метод многокомпонентного цифрового цветометрического анализа для оснащения ЦЦ-анализатора. Разработанное ПО функционирует как составная часть ранее разработанного ПО верхнего уровня и имеет дополнительное окно пользовательского интерфейса «Многокомпонентный анализ». Внешний вид лицевой панели программы «Многокомпонентный анализ» приведен на рисунке 4.

Разработанное ПО позволяет подбирать количество PLS компонент для каждого аналита так, чтобы СКО было минимально, и все точки по возможности лежали на прямой градуировочной зависимости (рисунок 5а). По графику остатков можно выбирать оптоды, подлежащие удалению из опорного набора из-за больших выбросов (рисунок 5б).

Разработанное программное обеспечение позволяет проводить обработку результатов как ЦЦА, полученных с помощью ЦЦ-анализатора, так и ТФС, полученных спектрофотометром.

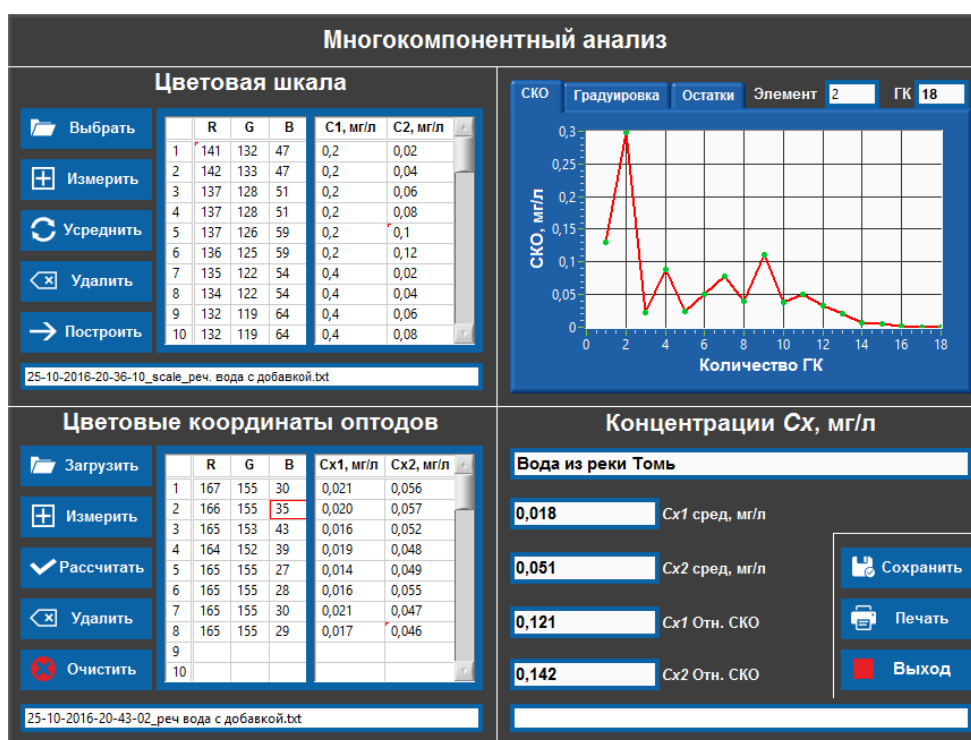


Рисунок 4 – Внешний вид лицевой панели программы «Многокомпонентный анализ» при анализе воды из реки Томь

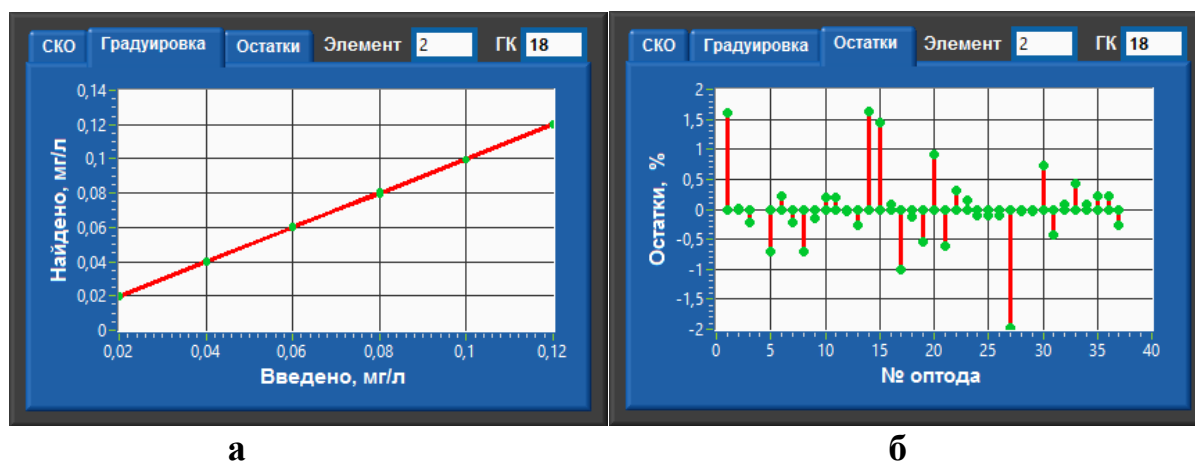


Рисунок 5 – Градуировочная зависимость и график остатков

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

Для проведения МЦЦА определения содержаний тяжелых металлов в водных объектах была использована ПММ с иммобилизованным групповым цветометрическим реагентом 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН).

Результаты, получаемые методом ЦЦА (с использованием разработанного ЦЦ-анализатора) сравнивали с результатами применения метода ТФС (с использованием спектрофотометра Shimadzu UV mini-1240) на тех же объектах в тех же условиях. Для этого измеряли аналитический сигнал оптодов калибровочной и

проверочной цветометрических шкал, результаты измерений обрабатывали алгоритмом SIMPLS.

Калибровку одновременного определения кобальта и никеля в пробах воды получали 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 ПЦШ, в которую вводили известные добавки Co (II) и Ni (II) в каждую смесь калибровочной шкалы для одновременного определения кобальта и никеля:
 - а) в воде реки Томь добавляли 0,2 мг/л Co (II) и 0,03 мг/л Ni (II);
 - б) в водопроводной воде добавляли 0,1 мг/л Co (II) и 0,03 мг/л Ni (II);
 - в) в сточной воде добавляли 0,2 мг/л Co (II) и 0,015 мг/л Ni (II);
- измеряли аналитический сигнал с оптодов КЦШ и ПЦШ.

Точность построенных моделей показывают рассчитанные значения СКО и коэффициенты корреляции, приведенные в таблице 4 для исследуемых объектов.

Таблица 4 – Значения СКО и коэффициенты корреляции в зависимости от количества PLS компонент

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

На рисунке 6 представлена зависимость предсказанных значений калибровочной шкалы кобальта для заданных значений концентраций (при определении металлов в воде реки Томь), полученные методом ЦЦА (а) и ТФС (б).

На рисунке 7 представлена зависимость предсказанных значений калибровочной шкалы никеля для заданных значений концентраций (при определении металлов в воде реки Томь), полученные методом ЦЦА (а) и ТФС (б).

На рисунке 8 представлены графики СКО калибровки для каждого аналита в зависимости от числа PLS компонент, полученные при определении кобальта и никеля в воде реки Томь.

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

По полученным данным для всех исследуемых объектов были одновременно определены концентрации кобальта и никеля алгоритмом SIMPLS. Результаты определения приведены в таблице 6.

Анализ полученных данных позволил определить диапазоны и пределы одновременного определения кобальта и никеля в воде методами ЦЦА и ТФС (см. таблицу 7).

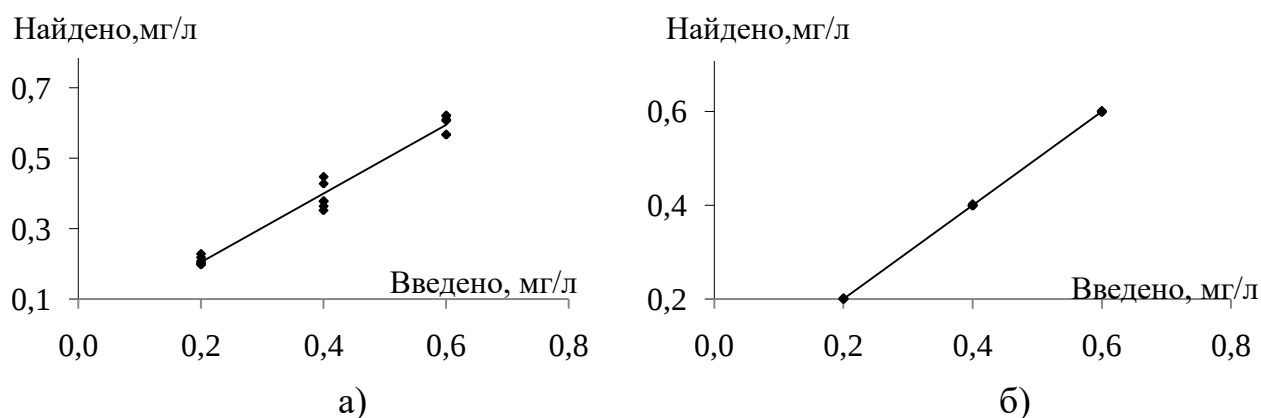


Рисунок 6 – Предсказанные значения калибровочной шкалы кобальта для заданных значений концентраций, полученные методом ЦЦА (а) и ТФС (б)

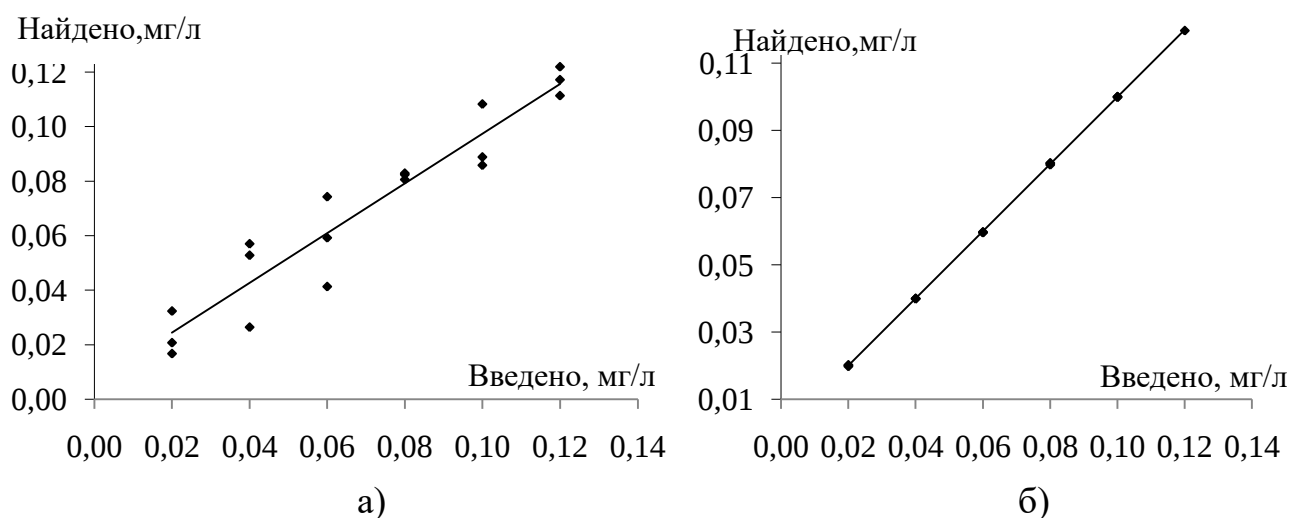


Рисунок 7 – Предсказанные значения калибровочной шкалы никеля для заданных значений концентраций, полученные методом ЦЦА (а) и ТФС (б)

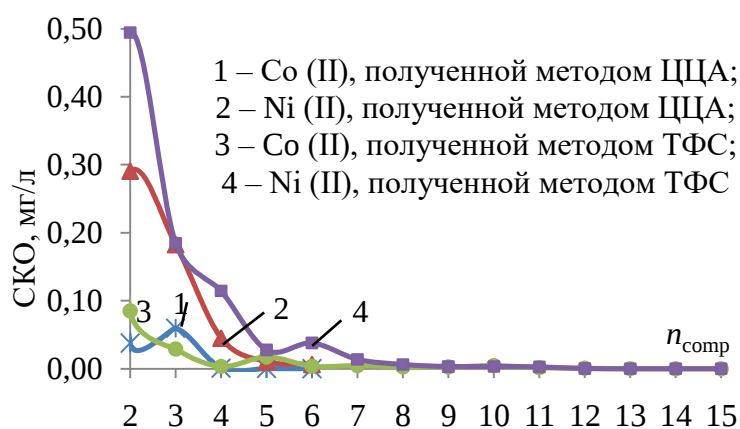


Рисунок 8 – СКО калибровки

Результаты определения кобальта и никеля при их совместном присутствии в водах, полученные с использованием цветометрического измерения аналитического сигнала, показывают, что диапазон определения и предел обнаружения в 3-10 раз выше, чем те же параметры, достигаемые с использованием твердофазной спектрофотометрии.

Таблица 5 – Исследуемые оптоды для одновременного определения металлов в воде реки Томь

Без добавки				С добавкой				Дистиллированная вода			
Оптод	R	G	B	Оптод	R	G	B	Оптод	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 6 – Одновременное определение Co (II) и Ni (II) в воде ($n = 5$, $P = 0,95$)

Аналит	Введено, мг/л	ЦЦА				ТФС			
		Найдено, мг/л	S _г , %	Добав- ка, мг/л	σ, %	Найдено, мг/л	S _г , %	Добав- ка, мг/л	σ, %
Река Томь									
Co (II)	0,0	0,023 ± 0,007	18	—	—	0,080 ± 0,030	16	—	—
	0,2	0,227 ± 0,009	5	0,204	2	0,235 ± 0,006	2	0,155	–23
Ni (II)	0,00	0,026 ± 0,008	19	—	—	0,036 ± 0,011	18	—	—
	0,03	0,060 ± 0,008	12	0,034	13	0,062 ± 0,016	16	0,026	–13
Водопроводная вода									
Co (II)	0	0,079 ± 0,019	29	—	—	0,069 ± 0,011	12	—	—
	0,1	0,174 ± 0,004	3	0,095	–5	0,165 ± 0,012	8	0,096	–4
Ni (II)	0	0,033 ± 0,006	23	—	—	0,012 ± 0,002	17	—	—
	0,03	0,058 ± 0,011	26	0,025	–17	0,037 ± 0,005	18	0,025	–17
Сточная вода									
Co (II)	0	0,085 ± 0,012	9	—	—	0,22 ± 0,09	15	—	—
	0,1	0,251 ± 0,028	9	0,166	66	0,40 ± 0,07	6	0,18	80
Ni (II)	0	0,110 ± 0,018	13	—	—	0,056 ± 0,007	6	—	—
	0,015	0,136 ± 0,022	15	0,026	–13	0,084 ± 0,007	4	0,028	–7

Таблица 7 – Диапазоны и пределы определения кобальта и никеля в воде

Объект	Аналит	ЦЦА		ТФС	
		Диапазон определения, мг/л	Предел обнаружения, мг/л	Диапазон определения, мг/л	Предел обнаружения, мг/л
Река Томь	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
Водопроводная вода	Co (II)	от 0,0 до 0,6	0,045	от 0,0 до 0,6	0,015
	Ni (II)	от 0,00 до 0,12	0,03	от 0,00 до 0,12	0,003
Сточная вода	Co (II)	от 0,0 до 0,6	0,045	от 0,0 до 0,6	0,016
	Ni (II)	от 0,00 до 0,12	0,007	от 0,00 до 0,12	0,004

Однако по показателям правильности и прецизионности результаты ЦЦА сопоставимы с результатами, полученными ТФС. При этом преимуществом использования цветометрического измерения аналитического сигнала является то, что время отклика ЦЦА в $(3-4,5) \cdot 10^3$ меньше времени отклика ТФС. ЦЦА обеспечивает сравнимые с ТФС метрологические характеристики при значительно меньшем (в десятки раз) объеме исходных экспериментальных данных, требуемых для обработки многомерных данных алгоритмом SIMPLS.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 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.
- Разработан экспресс-метод многокомпонентного цифрового цветометрического анализа на основе полиметакрилатных оптодов с обработкой получаемых экспериментальных многомерных данных модифицированным алгоритмом SIMPLS (проекция на латентные структуры).
- В среде графического программирования LabVIEW разработано программное обеспечение ЦЦА-анализатора, реализующее экспресс-метод многокомпонентного цифрового цветометрического анализа.
- 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).
- Показано, что ЦЦА обеспечивает сравнимые с ТФС метрологические характеристики при значительно меньшем (в десятки раз) объеме исходных экспериментальных данных, требуемых для обработки многомерных данных алгоритмом SIMPLS.
- Результаты диссертационной работы используются в лаборатории мониторинга окружающей среды ТГУ и в отделении автоматизации и робототехники Инженерной школы информационных технологий и робототехники ТПУ, а также при выполнении грантов РНФ 14-19-00926 и 18-19-00203.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Spiridonova, A.S. 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. – 2010. – V. 238. – P. 012051. (Scopus, WoS).
2. Spiridonova, A.S. Polymethacrylate optodes: a potential for chemical digital color analysis / N.A. Gavrilenko, S.V. Muravyov, S.V. Silushkin, A.S. Spiridonova // Measurement. – V. 51. – 2014. – 464-469. (Q1, Scopus, WoS).

3. 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 (190). – С. 15-18.
4. Спиридонова, А.С. 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. (Spiridonova, A.S. A digital colorimetric analyzer for chemical measurements on the basis of polymeric optodes / S.V. Muravyov, A.S. Spiridonova, N.A. Gavrilenko, P.F. Baranov, L.I. Khudonogova // Instruments and Experimental Techniques. – 2016. – V. 59. – Iss. 4. – P. 592-600). (Scopus, WoS).

Патент и свидетельства о государственной регистрации

5. 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.
6. 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.
7. 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.

Статьи в других изданиях

8. Kachina (Spiridonova), A.S., Estimation of metrological characteristics of micro-quantities 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.
9. Качина (Спиридонова), А.С. Оптический сенсор для определения меди (II) / А.С. Качина (Спиридонова), Н.В. Саранчина, Н.А. Гавриленко // Сборник докладов Общероссийской научной конференции с международным участием «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, ТГУ, 2 мая 2007 г.). – т. 2. – С. 287-289.
10. Spiridonova, A.S. 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. Rozhdestvensky Optical Society, Saint-Petersburg, Russia. – С. 138-142.
11. Спиридонова, А.С. Система цифрового цветометрического анализа / А.С. Спиридонова, С.В. Силушкин, П.Г. Овчинников // Современная 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
12. Спиридонова, А.С. Виртуальный прибор для измерения цветовых координат оптических датчиков / П.Г. Овчинников, С.В. Силушкин, А.С. Спиридонова // 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 ТПУ, 2011. – Т. 2. – С. 262-263.
 13. Spiridonova, A.S. Polymethacrylate optical sensors for chemical analysis / N.A. Gavrilenko, A.S. Spiridonova, S.V. Muravyov // Proceedings of XX IMEKO World Congress (September 9-14, 2012, Busan, Republic of Korea), KRISS, 2012. – V. 3. – P. 2075-2078. (Scopus).
 14. 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.
 15. 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, аспирантов и молодых ученых, г. Томск, 12-14 ноября 2014 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – Т. 1. – С. 84-85.