УДК 004.9+543.08

МОБИЛЬНЫЙ ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СОСТАВА ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ОПТОДОВ

С.В. Муравьев, Н.А. Гавриленко, С.В. Силушкин, П.Г. Овчинников

Томский политехнический университет E-mail: slavasv@mail.ru

Обсуждается возможность построения компактного переносимого аппаратно-программного комплекса на основе метода количественного цифрового цветометрического анализа. Для реализации метода использованы прозрачные оптоды, что обеспечивает на 1-2 порядка повышение чувствительности в области малых оптических плотностей. Предложены структурная схема приборной части анализатора и решения по реализации его программного обеспечения.

Ключевые слова:

Полимерный оптод, цветометрическая шкала, цифровой цветометрический анализ, анализ состава веществ. Key words:

Polymeric optode, colorimetric scale, digital color analysis, compositional analysis.

Введение

В последнее десятилетие активно развиваются методы химического количественного цифрового цветометрического анализа, в которых в качестве первичных измерительных преобразователей используются оптические сенсоры - оптоды, которые изготовлены из материала, содержащего функциональные группы, способные сорбировать и экстрагировать аналитические реагенты, а также определяемые вещества. Оптический сигнал в виде цвета определенной интенсивности формируется в оптоде после его взаимодействия с определяемым веществом и служит источником информации о количественном содержании вещества.

Среди большого количества публикаций можно отметить работу [1], в которой исследуются непрозрачные оптоды на бумажной основе, обеспечивающие измерение отраженного от них света. Бумажный оптод обладает пористой и неровной поверхностью, что приводит к ухудшению его оптических характеристик.

Решение, предложенное в [2], основано на использовании в качестве оптода целлюлозной матрицы с последующим измерением ее светопоглошения с помощью спектрофометра. Однако полученный оптический спектр может иметь сложный характер, что приводит к трудностям в его интерпретации.

В статье обсуждается возможность построения компактного переносимого программно-аппаратного комплекса на основе количественного цифрового цветометрического анализа (далее – ЦЦанализатор), в котором используются прозрачные оптоды. Предложены структурная схема приборной части анализатора и решения по реализации его программного обеспечения (ПО).

1. Полимерные оптоды и цветометрическая шкала

Используемые в работе оптоды вырабатываются из полимерного прозрачного материала, для получения которого научной группой под руководством Н.А. Гавриленко разработана специальная оригинальная технология и лабораторная установка [3, 4]. На установке осуществляется радикальная блочная полимеризация метакриловых мономеров в виде пластин толщиной 0,5...0,6 мм, которые затем разрезаются на пластины нужного размера.

В результате контакта оптода с раствором, содержащим определяемый компонент, в нем, при определенных значениях рН, образуется окрашенный координационно-насыщенный комплекс, цвет которого находится во взаимно-однозначном соответствии с содержанием С_i определяемого *i*-го компонента в пробе [3, 4]. Конкретный цвет зависит главным образом от реагента и определяемого компонента, а светлота – от его количества. Спектральное распределение интенсивности поглощения материала оптода характеризуется максимумом на длине волны λ_{max} . Для примера, в табл. 1 приведены некоторые металлы в качестве определяемых компонентов и соответствующие им аналитические реагенты, цвета оптодов и максимумы их спектров поглощения.

Таблица 1. Реагенты, иммобилизуемые в оптоды для определения металлов

			-
Металл	Реагент	Цвет оптода	$\lambda_{\rm max}$, нм
Co (II, III)	1-(2-пиридилазо)-	Зеленый	580, 620
Ni (II)	2-нафтол	Малиновый	525, 565
Cu(II)	Диэтилдитиокарба- минат свинца	Желто-коричневый	430
Ag(I)	Дитизон	Красно-фиолетовый	520
Fe(II,III)	2,2'-дипиридил	Красный	520
	1,10-фенантролин	Оранжевый	510

Разработанные оптоды апробированы в практических методиках обнаружения железа (II, III) в минеральной воде, Cu(II) и Ag(I) в питьевой воде, аскорбиновой кислоты в апельсиновых соках, хлоридов в минеральной воде, фторидов в зубной пасте и показали весьма удовлетворительные результаты [3-6].

Прозрачные полимерные оптоды с изменяющейся окраской могут применяться как в твердофазной спектрофотометрии, так и для визуального экспресс-определения состава веществ с использованием различных средств ввода цветных изображений в компьютер и их последующей цифровой обработки.

Для принятия решения о значении содержания, которое следует приписать данному определяемому компоненту (оптоду), необходимо иметь цветометрическую шкалу, представляющую собой набор опорных цветных образцов, светлота которых соответствует известным значениям концентрации $C_k, k=1,...,n$, где n — количество опорных образцов. Такие шкалы можно получить путем оцифровки опорных образцов, полученных для построения *градуировочных зависимостей* при твердофазном спектрофотометрическом определении.

Формальная постановка задачи цифрового цветометрического анализа приведена в [7] и заключается в нахождении функции расстояния $D(a,a_{xi})$ между цветами опорного образца и исследуемого оптода соответственно. Способ расчета $D(a,a_{xi})$ зависит от выбранной системы представления цвета и последующей обработки. Отметим, что в колориметрии цвет может быть представлен в различных моделях представления цвета: RGB, XYZ, CIELab, HSL и др. [8-10]. Авторами статьи ранее были выявлены преимущества RGB-модели [7] для использования в аналитических измерениях, что согласуется с работами других авторов, см., например, [11]. В качестве функции расстояния $D(a, a_{xi})$ воспользуемся цветовой разницей dE_i , определяемой по формуле

$$dE_i = ((R_0 - R_i)^2 + (G_0 - G_i)^2 + (B_0 - B_i)^2)^{1/2},$$

где R_0 , G_0 , B_0 и R_i , G_i , B_i – цветовые координаты, соответствующие нулевому ($C_0=0$ мг/л) и *i*-му содержанию определяемого вещества.

Для исследуемого вещества строится соответствующая цветометрической шкале градуировочная зависимость, которая обычно аппроксимируется прямой линией:

$$dE_i = aC_{X_i} + b,$$

где *а* и *b* – коэффициенты линейной аппроксимации.

Содержание исследуемого вещества рассчитывается по формуле

$$C_{X_i} = \frac{dE_i - b}{a}$$

2. Структурная схема аппаратно-программного комплекса

Для реализации измерительного комплекса использована оценочная плата MTCS-ME1-modEVA компании MAZeT GmbH (Йена, Германия) [12], рис. 1. На плате установлена измерительная головка с полупроводниковым RGB-датчиком типа MCS3AS (рис. 2) [12]. Соответствующие фототоки преобразуются в напряжения по трем каналам. Эти сигналы далее представляются в цифровом коде RGB.



Рис. 1. Оценочная плата для определения цветовых координат



Рис. 2. Измерительная головка с RGB-датчиком

Структурная схема ЦЦ-анализатора приведена на рис. 3.

Задача оцифровки цвета датчика возложена на микроконтроллер (MK) AVR ATmega 128, который содержит аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) и ОЗУ. Он также выполняет функцию управляемого генератора напряжения для четырех светодиодов белого свечения, расположенных в измерительной головке. Анализатор подключается к ноутбуку через USB-интерфейс с использованием микросхемы FT232RL.

Процедура измерения с использованием ЦЦанализатора состоит из следующих шагов:

- Инициализируется интерфейс программы управления. При необходимости, проводится калибровка RGB-датчика и калибровочная таблица записывается в ОЗУ МК.
- Позиционируется исследуемый оптод с соблюдением условий:
 - оптод помещается на подложку матового белого цвета под измерительную головку;
 - расстояние между RGB-датчиком и оптодом должно быть не менее 19,25 мм и не более 22,75 мм;
 - геометрический центр оптода должен совпадать с оптической осью RGB-датчика;
 - следует минимизировать влияние внешнего светового излучения на результаты измерения.
- По команде с компьютера МК выдает питающее напряжение для работы светодиодов белого свечения на промежуток времени от 20 до 30 мс.
- 4. Оптическое излучение, проходя через оптод, воспринимается RGB-датчиком.
- Сигнал с RGB-датчика, преобразованный в напряжение, поступает на АЦП МК, где оцифровывается и программно переводится в 24-битовые RGB-координаты.



Рис. 3. Структурная схема ЦЦ-анализатора

 Полученные коды через USB-порт передаются в компьютер для хранения и дальнейшего анализа.

3. Программное обеспечение

Программное обеспечение ЦЦ-анализатора разработано в графической среде программирования LabVIEW 2009 компании National Instruments. Обработка результатов измерений проводится виртуальным прибором (ВП) «Цифровой анализатор», рис. 4.

Ввод необходимых для работы анализатора колориметрических данных может осуществляться в двух режимах:

 загрузка данных из файлов (этот режим представлен на рис. 4 и описан ниже); при этом все поля ввода информации недоступны оператору для внесения в них каких-либо изменений; заполнение оператором соответствующих полей, которые становятся доступными при переключении тумблера «Выбор способа ввода». Последовательность действий при работе

с ВП в режиме ввода данных из файла выглядит следующим образом:

- Нажав кнопку «Выбор шкалы измеряемого вещества», оператор выбирает из базы данных файл с координатами опорных образцов и соответствующими им значениями концентрации исследуемого элемента (например, кобальта). Эти данные отображаются в окне «Цветометрическая шкала».
- 2. По введенным данным автоматически вычисляются параметры градуировочной зависимости *dE*=*f*(*C*) и строится график этой зависимо-



Рис. 4. ВП «Цифровой анализатор». Ввод данных из файла

сти, отображаемой в соответствующем окне «Точки шкалы» и на графическом мониторе.

- Оператор имеет возможность выбрать степень полинома для аппроксимации градуировочной зависимости, вводя соответствующее целое число (1,2,...) в окне «Степень полинома». Если степень полинома равна 1, аппроксимация будет линейной. Отметим, что степень полинома не может превышать количество оцифрованных точек выбранной шкалы.
- 4. Ввод координат конкретного исследуемого оптода осуществляется после загрузки файла с координатами цвета набора оптодов. Элемент управления «Выбор номера образца» позволяет выбрать исследуемый оптод по его номеру. Координаты выбранного оптода отображаются в окне «Цветовые координаты выбранного образца».
- 5. Цветовая разница рассчитывается автоматически и результат выводится в окно «Цветовая разница выбранного образца, *dE*».
- 6. Если оператор считает, что все действия завершены, то он нажимает кнопку «Расчет концентрации» и результат отображается в окне «Концентрация *C*, мг/л».
- 7. Сохранение данных в файл проводится по двум вариантам:
 - концентрация вещества и координаты RGB датчика — кнопка «Сохранить все данные в файл»;
 - концентрация определяемого вещества для выбранного оптода – кнопка «Сохранить только концентрацию».

Обработка результатов измерений проводится в дополнительно разработанном ВП «Статистическая обработка результатов измерений» (рис. 5), вызов которого происходит по нажатию кнопки «Статистика». Это приложение позволяет провести математическую обработку и сделать вывод о правильности и точности полученных результатов согласно РМГ 61-2003 [13]. Нажатием кнопки «Обработка изображений» запускается ВП для работы с отсканированными изображениями оптодов.

4. Практическое применение ЦЦ-анализатора на примере определения кобальта

Для демонстрации работоспособности разработанного ЦЦ-анализатора в табл. 2 приведены результаты определения кобальта в растворах, изготовленных с использованием стандартных образцов № 7784-2000 производства ООО «Экоаналитика». Результаты были получены двумя методами: твердофазной спектрофотомерии (ТСФ) с помощью спектрофотометра Spekol 21 (производства компании Карл Цейс) и цифрового цветометрического анализа с помощью MTCS-ME1-modEVA и программного обеспечения.

Таблица 2. Определение Со в стандартных образцах (количество образцов 3, доверительная вероятность P=0.95)

Кон- центра- ция Со, мг/л	Анали- тиче- ский метод	Найдено Со, мг/л	Среднее квадратиче- ское откло- нение, %		Оценка, %	
			σ	относи- тельное $\sigma_{_{ m OTH}}$	точно- сти $\sigma(\Delta)$	правиль- ности $\sigma(\Delta_{ ext{C}})$
0,08	ЦЦ- анализ	0,078±0,012	0,6	7,3	8,1	3,6
	ΤСΦ	0,090±0,010	0,5	5,2	5,8	2,6
0,30	ЦЦ- анализ	0,33±0,04	1,6	4,9	5,5	2,4
	ΤСΦ	0,29±0,04	1,6	5,5	6,5	2,8

Показатели точности $\sigma(\Delta)$ и правильности $\sigma(\Delta_c)$ в табл. 2 рассчитаны согласно стандарту РМГ 61-2003 [13]. Из табл. 2 видно, что значения метрологических характеристик цифрового цветометрического анализа соответствуют уровню, достигнутому твердофазной спектрофотометрией.



Рис. 5. ВП «Статистическая обработка результатов измерений»

Более подробные экспериментальные данные представлены в [14].

Градуировочные зависимости, по которым проводился расчет содержания Со, а также соответствующие уравнения и значения коэффициентов достоверности аппроксимации *R*² приведены на рис. 6 и 7.



Рис. 6. Градуировочная кривая для определения кобальта (1) и её линейная аппроксимация (2) для данных, полученных спектрофотометром Spekol 21 (А₆₂₀ – оптическая плотность на длине волны 620 нм)



Рис. 7. Градуировочная кривая для определения кобальта (1) и её полиномиальная аппроксимация (2) для данных, полученных ЦЦ-анализатором

На рисунках видно, что градуировочная зависимость для определения кобальта имеет нелинейный характер, ярко выраженный в конце диапазона определения (от 0,70 до 1,00 мг/л). Часто в ана-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hirayama E., Sugiyama T., Hisamoto H., Suzuki K. Visual and colorimetric lithium ion sensing based on digital color analysis // Analytical Chemistry. – 2000. – V. 72. – № 3. – P. 465–474.
- Амелин В.Г., Николаев Ю.Н., Ломоносов И.А., Алешин Н.С. Твердофазно-спектрофотометрический анализ природных вод с одновременной пробоподготовкой и динамическим концентрированием определяемых компонентов на реагентных целлюлозных матрицах // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65. – № 5. – С. 460–469.
- Индикаторный чувствительный материал для определения микроколичеств веществ: пат. 2272284 Рос. Федерация № 2004125304/04; заявл. 18.08.04; опубл. 20.03.06, Бюл. № 8. – 9 с.
- Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Мокроусов Г.М. Чувствительный оптический элемент на Hg (II) // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – № 9. – С. 923–926.

литических исследованиях от участков нелинейности стараются избавиться, для расчетов используют лишь часть градуировочной кривой, которая аппроксимируется *прямой линией* при $R^2 \approx 1$, что приводит к сужению диапазона определения исследуемых веществ.

Программное обеспечение ЦЦ-анализатора позволяет применять аппроксимацию градуировочной зависимости полиномами любой степени. В случае определения кобальта эта возможность оказалась весьма полезной. Кривая на рис. 7 аппроксимирована полиномом второй степени, что позволило использовать весь диапазон определения и улучшить метрологические характеристики цифрового цветометрического анализа (см. табл. 2).

Заключение

Разработан цифровой цветометрический анализатор, обладающий преимуществами по сравнению с традиционными методами и средствами измерений:

- цветометрический сигнал появляется после непродолжительного контакта полимерного оптода с анализируемым объектом (от 5 до 30 мин в зависимости от концентрации вещества) и сохраняется длительное время (не менее 1 года);
- цветометрическая информация от сенсора для анализа состава веществ подвергается математической и статистической обработке;
- массогабаритные показатели анализатора резко снижаются (от 5...8 до 1,5...2,0 кг) при сохранении технических и метрологических характеристик.

Предлагаемый анализатор благодаря оптимальному соотношению «цена/качество (метрологические характеристики)» может найти широкое применение в системах экологического мониторинга, в том числе удаленного с использованием сенсорных сетей и мобильных распределенных систем; в контроле качества и состава веществ в производственных и технологических процессах; в прецизионном биометрическом и биомедицинском анализе как в лабораторных, так и в бытовых условиях.

- Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В. Твердофазная экстракция и спектрофотометрическое определение меди (II) с использованием полиметакрилатной матрицы // Заводская лаборатория. – 2008. – № 1. – С. 15–17.
- Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В. Аналитические свойства 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 3. – С. 243–247.
- Muravyov S.V., Gavrilenko N.A., Spiridonova A.S., Silushkin S.V. Digital color analysis for chemical measurements based on transparent polymeric optodes // Proc. of the 9th Intern. Symp. on Measurement Technology and Intelligent Instruments (ISMTII-2009), Saint-Petersburg, Russia, 29 June–2 July 2009. – Saint-Petersburg, 2009. – P. 138–142.
- Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. М.: Мир, 1978. – 592 с.

- Pascale D. A review of RGB color spaces...from xyY to R'G'B'. Montreal: BabelColor Company, 2003. – 35 p.
- Sharma G. (ed.) Digital Color Imaging Handbook. Boca Raton: CRC Press, 2003. – 764 p.
- Байдичева О.В. Определение биологически активных веществ и контроль качества продукции методами, основанными на цифровом видеосигнале: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Воронеж: ВГУ, 2009. – 18 с.
- MTCS-ME1 modEVA-Kit with JENCOLOR Sensors. Technical Documentation. V 1.67 Jena, Germany, MAZeT GmbH, 2008. – 25 p.
- РМГ 61–2003. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 51 с.
- Muravyov S.V., Gavrilenko N.A., Spiridonova A.S., Silushkin S.V., Ovchinnikov P.G. Colorimetric scales for chemical analysis on the basis of transparent polymeric sensors // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – V. 238. – № 1. – P. 012051. – 6 p.

Поступила 09.03.2011 г.

УДК 537.1:537.3

РАСШИРЕННЫЙ МЕТОД ЭКВИВАЛЕНТНОГО ГЕНЕРАТОРА ПРИ ПОСТОЯННЫХ ТОКАХ

Г.В. Носов, Е.О. Кулешова

Томский политехнический университет E-mail: nosov@tpu.ru

Приведен расширенный метод эквивалентного генератора, позволяющий определить ток в нагрузке и мощность в исходной цепи. Предложена схема замещения активного двухполюсника эквивалентным генератором и приведены расчетные формулы определения ее параметров.

Ключевые слова:

Метод эквивалентного генератора, активный двухполюсник, напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, мощность. *Кеу words:*

Method of the equivalent generator, active two-pole, pressure of idling, short circuit current, power.

Метод эквивалентного генератора (метод активного двухполюсника) [1–3] применяют при определении тока, напряжения или мощности в одной из ветвей линейной электрической цепи. Сущность этого метода заключается в том, что по отношению к выделенной ветви с сопротивлением $R_{\rm H}$ вся остальная часть сложной цепи, содержащая источники ЭДС и источники тока, может быть заменена одним эквивалентным генератором с ЭДС E_{Γ} и внутренним сопротивлением $R_{\rm H}$ сохраняется, а мощность, вырабатываемая и потребляемая в исходной схеме, при переходе к эквивалентному генератору не сохраняется.



Рис. 1. Схема эквивалентного генератора: А – активный двухполюсник; U_H и I_H – напряжение и ток в нагрузке

Очевидно, что в схеме эквивалентного генератора (рис. 1) в режиме холостого хода ($I_{\rm H}$ =0) вырабатываемая мощность равна нулю независимо от того, какое значение она принимает в исходной схеме в этом же режиме. В остальных режимах ра-

боты вырабатываемая мощность в исходной схеме и в схеме по методу эквивалентного генератора отличаются друг от друга. Чтобы в этом убедиться, достаточно рассмотреть любую схему. В качестве примера рассмотрим схему, рис. 2.



Рис. 2. Схема цепи с параметрами: E₁=150 B, E₂=200 B, E₃=150 B, J=1 A, R₁=70 Ом, R₂=20 Ом, R₃=40 Ом, R₄=10 Ом

Параметры схемы эквивалентного генератора будут равны: E_{Γ} =148,46 В, R_{Γ} =26,92 Ом.

Как известно, ток в исходной схеме (рис. 2) и ток в схеме эквивалентного генератора (рис. 1) совпадают. Определим вырабатываемую мощность $P_1=P(R_H)$ в исходной схеме, изменяя сопротивление нагрузки R_H от 0 до ∞ , когда $P_{K3}=P(0)$ и $P_{XX}=P(\infty)$, и сравним ее с вырабатываемой мощностью P_2 в схеме эквивалентного генератора. Все