

На правах рукописи

Силушкин Станислав Владимирович

**ЦИФРОВОЙ ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ВЕЩЕСТВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ОПТОДОВ**

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2011

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Муравьев Сергей Васильевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Капранов Борис Иванович

кандидат технических наук
Иванов Юрий Алексеевич

Ведущая организация: Институт оптики атмосферы СО РАН,
г. Томск

Защита состоится «13» декабря 2011 г. в 15.00 часов на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.09 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: Россия, 634028, г. Томск, ул. Савиных, 7, ауд. 215 (актовый зал).

С диссертационной работой можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан «___» ноября 2011 г.

Ученый секретарь Совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций,
кандидат технических наук, доцент

Б.Б. Винокуров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Оперативный контроль состава веществ требуется в различных производственных процессах (например, водоочистка и водоподготовка), в экологическом мониторинге, в биометрическом и биомедицинском анализе (например, анализ крови на содержание ионов лития, специфических белков, витаминов). Для этих целей, как правило, используются оптические методы определения количеств веществ, имеющие наиболее широкое применение.

Наибольшее распространение получил спектрофотометрический метод количественного химического анализа, при котором определяется оптическая плотность исследуемых образцов с последующим их пересчетом в значения концентрации анализируемых компонентов. При таком методе получаемый оптический спектр может иметь сложный характер, что усложняет интерпретацию измеренных данных. Традиционные спектрофотометры обычно предназначены для химического анализа веществ в жидкой фазе и требуют обязательной пробоподготовки, а также высокой квалификации персонала. Эти приборы обладают неудовлетворительными габаритными размерами и массой (5-8 кг), что ограничивает их применение для организации экспресс-анализа, в частности, в полевых условиях.

Использование цветометрической информации в химическом анализе началось в 1960-е годы, когда были предложены индикаторы, изменяющие цвет в зависимости от присутствия того или иного вещества, например, индикаторы концентрации водородных ионов или индикаторы металлов. Однако эти аналитические методы по существу были и остаются качественными, а не количественными.

В последние десятилетия получил распространение новый оптический аналитический метод – цифровой цветометрический анализ (ЦЦА), в котором в качестве чувствительных элементов используются не кюветы с раствором, а химические сенсоры (хемосенсоры) в виде мембран, созданных из реагентов, иммобилизованных на твердых полимерных матрицах. Иммобилизованные реагенты, взаимодействуя с определяемым компонентом, изменяют цвет твердой матрицы. Это изменение цвета после проведения реакции сохраняется достаточно долгое время и указывает на присутствие определяемого компонента. Полученное цветовое различие может быть измерено любым недорогим компактным цифровым цветометрическим анализатором (ЦЦ-анализатор), которые используются в полиграфии или в производстве цветных мониторов. ЦЦ-анализатор преобразует цветовую информацию в числовые значения, которые затем трактуются как аналитическая информация. Таким образом, ЦЦ-анализатор работает подобно человеческому глазу, который довольно точно распознает различие цветов, несмотря на возможную спектральную сложность оптического сигнала.

Развитие методов ЦЦА применительно к химическому анализу в настоящее время сдерживается отсутствием приемлемой по стоимости и эффективности аппаратно-программной реализации, а также метрологической проработкой этих технических решений. Возможность для этого обеспечивается применением в качестве оптода в ЦЦА мембран на основе оптически прозрачных полимеров. Использование прозрачных мембран и регистрации не отражения, а пропускания позволяет достигать большей чувствительности при малых поглощениях светового

потока, что обеспечивает эффективность цветометрических измерений во всем динамическом диапазоне.

Тема диссертационной работы разрабатывалась в рамках одного из основных направлений научной деятельности Томского политехнического университета "Методы и технические средства измерения и контроля физических величин на основе новых эффектов и информационных технологий".

Целью диссертационной работы является разработка, аппаратно-программная реализация и экспериментальная апробация метода цифрового цветометрического анализа для определения количества вещества по цветовой шкале на основе прозрачных полимерных оптических сенсоров (оптодов).

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие **задачи исследования**:

1. Разработка метода определения количества анализируемого вещества по цветовой шкале с применением оптодов на основе анализа оптических методов количественного химического анализа.
2. Выбор цветовой координатной системы для описания связи меры цветового различия оптодов с концентрацией вещества в объекте исследования.
3. Разработка аппаратно-программного обеспечения мобильного цветометрического комплекса для экспресс-анализа веществ и апробация его на примере определения содержания серебра (Ag) и кобальта (Co) в экспериментальных образцах.
4. Оценка метрологических характеристик разработанного цифрового цветометрического анализатора и их сравнение с характеристиками традиционных спектрофотометров.

Методы исследования. При исследовании цветовых характеристик оптодов применены инструментальные методы получения анализируемого сигнала, методы цифровой обработки сигналов, теория цветового зрения и представление сигнала с оптодов в различных системах цветовых координат, методы статистической обработки результатов измерений. Обработка экспериментальных данных проводилась на ЭВМ с помощью специализированных программных пакетов Statistica, MatchCAD, Adobe Photoshop и Microsoft Excel.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась сопоставлением результатов измерений, полученных с помощью разработанного анализатора с результатами, полученными с применением спектрофотометра Spekol 21. Для проверки правильности разработанного метода были использованы стандартные образцы. Обработка результатов измерений проводилась с помощью стандартизированных методик статистической обработки результатов химического анализа.

Научная новизна работы:

1. Предложен метод определения количества анализируемого вещества по цветовой шкале, основанный на преобразовании цвета оптода в аналоговый сиг-

нал, оцифровке изображения цветовой шкалы в виде параметров стандартной колориметрической системы RGB и расчете цветового различия между элементом цветовой шкалы и исследуемым образцом, позволяющий повысить метрологические характеристики химического количественного анализа (защищен патентом РФ № 2428663).

2. Разработан и экспериментально апробирован аппаратно-программный мобильный цветометрический комплекс, обеспечивающий эффективную компьютерную реализацию предложенного метода анализа состава веществ, обработку и визуализацию результатов измерений, снижение весогабаритных параметров в сравнении с характеристиками спектрофотометров.
3. Разработана и экспериментально проверена процедура оценивания метрологических характеристик разработанного мобильного цветометрического комплекса.

Практическая ценность работы. Разработанный в ходе диссертационных исследований цифровой цветометрический анализатор, благодаря благоприятному 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 различных производственных и технологических процессах; в прецизионном биометрическом и биомедицинском анализе как в лабораторных, так и в бытовых условиях.

Реализация и внедрение результатов работы. Результаты работы используются:

- в лаборатории химической экологии химического факультета Томского государственного университета для определения цветовых координат пленок полимерных материалов;
- в ООО НПП «Томьяналит» для определения содержания ионов металлов в водных объектах и фармакологических препаратах.

Акты внедрения приложены к диссертационной работе.

Положения, выносимые на защиту:

1. Использование зависимости цветового различия от концентрации вещества в оптодах позволяет повысить точность определения концентрации вещества, снизить предел обнаружения, расширить диапазон определяемых концентраций и сократить время получения аналитического сигнала.
2. Использование RGB-датчика в мобильном цветометрическом комплексе позволяет получать результаты определения концентраций веществ с высокой точностью, сопоставимой с твердофазной спектрофотометрией.
3. Метод оценивания метрологических характеристик разработанного мобильного цветометрического комплекса позволяет определить характеристики точности, правильности и прецизионности полученных значений концентрации, предел обнаружения и диапазон определяемых содержаний для широкого спектра определяемых компонентов.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

- IX Международный симпозиум по измерительной технике и интеллектуальным приборам (ISMTII 2009) Международного комитета по измерениям и приборостроению (ICMI), Санкт-Петербург, 2009 г.;
- XVI Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии СТТ`2010», г. Томск, 2010 г.;
- XIII Международный симпозиум ИМЕКО ТК1-ТК7, Лондон, 2010 г.;
- Девятая Международная научно-практическая конференция «Образовательные, научные и инженерные приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments», Россия, г. Москва, 2010 г.;
- XVII Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии СТТ`2011», г. Томск, 2011 г.;
- IX Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Молодежь и современные информационные технологии МСИТ`2011», г. Томск, 2011 г.

Цифровой цветометрический анализатор экспонировался на Сибирско-тайваньском инновационно-технологическом форуме, Тайвань, Тайбэй, 2011 г.

Публикации. Основные результаты исследований отражены в 9 публикациях: две статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендуемых ВАК; патент РФ на изобретение; шесть статей в сборниках трудов международных и российских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и электронных ресурсов из 151 библиографической ссылки и приложений. Работа содержит 124 страницы основного текста, включая 34 рисунка и 20 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении: обоснована актуальность исследуемой проблемы; сформулированы цель исследований и основные положения, выносимые на защиту; определены решаемые задачи; указаны научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе «Состояние проблемы цифрового цветометрического анализа (ЦЦА)» представлен аналитический обзор существующих в настоящее время оптических методов химического количественного анализа в видимом диапазоне спектра – традиционных спектрофотометрии и колориметрии, а также основ цифровой цветометрии.

Спектрофотометрический метод определения количеств веществ основан на измерении оптической плотности исследуемых образцов с последующей математической обработкой полученных спектральных данных. В этом методе спектро-

фотометром измеряются два световых потока: прошедший через образец (Φ_1) и падающий на него (Φ_0). Эти потоки, попадая на матрицу фотодиодов, преобразуются в токи, которые в свою очередь усиливаются и преобразуются в напряжения U_1 и U_0 . Спектральный коэффициент пропускания определяется по формуле:

$$\tau(\lambda) = \frac{U_1 - U_T}{U_0 - U_T}, \quad (1)$$

где U_T – напряжение, соответствующее темновому току фотоматрицы, λ – длина волны светового излучения, проходящего через исследуемый образец.

Оптическая плотность A образца определяется следующей формулой:

$$A = -\lg \tau(\lambda). \quad (2)$$

Определение концентрации вещества в образце может проводиться путем сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого образца, либо построением градуировочного графика $A_i = f(C_i)$, пример которого показан на рис. 1.

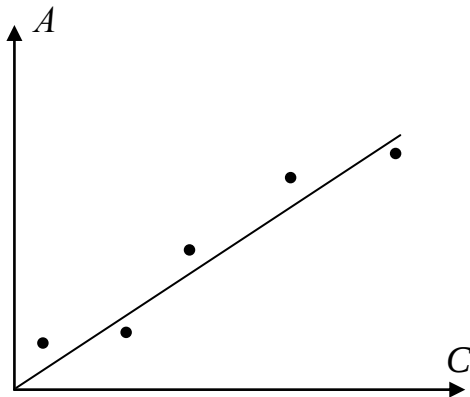


Рис. 1. Градуировочный график
 $A_i = f(C_i)$

Колориметрические методы анализа основаны на измерении поглощения света окрашенными образцами в видимой части спектра путем сравнения интенсивности окраски стандартных и исследуемых образцов как визуальными, так и фотоколориметрическими методами. Визуальное

сравнение интенсивности окрашивания образцов осуществляется невооруженным глазом. Возникающая при этом субъективная составляющая погрешности, связанная с индивидуальными особенностями глаза человека, устраняется применением колориметров. Колориметрические методы часто применяют для анализа малых количеств веществ и следов металлов. Преимуществами этих методов являются простота, высокая производительность, чувствительность и точность, портативность оборудования. Основным недостатком заключается в невозможности параллельного определения содержания разных веществ в одном образце.

В цифровом цветометрическом анализе для определения концентрации веществ используется представление цвета исследуемого образца в виде координат цвета в одной из стандартных цветовых координатных систем, например, RGB, XYZ или CIELab. Варианты этого метода основываются на получении аналитического сигнала от оптических химических сенсоров, которые сорбируют определяемый компонент из исследуемой среды, изменяя при этом свой цвет. Это изменение цвета указывает на присутствие определяемого компонента, а интенсивность окраски сенсора зависит от его количества. Цвет оптических сенсоров преобразуется в числовые значения цветовых координат, которые и трактуются как аналитическая информация. Для определения содержания анализируемых компонентов в веществе используются сравнение цветов стандартных и исследуемого образцов или построение градуировочного графика по каждой цветовой координате с последующим расчетом. Для получения цветовой информации с оптических сенсоров и ввода ее в компьютер могут использоваться фото- и видеокамеры, ска-

неры и RGB-датчики. Указанные устройства позволяют не только оцифровывать цвет оптических сенсоров, но и выводить их в виде изображений на экран монитора, а также сохранять информацию в памяти компьютера для дальнейшей обработки.

Проведенный обзор состояния проблемы цифрового цветометрического химического анализа показывает, что он обеспечивает уменьшение габаритов средств измерений и сокращение времени получения результата измерения при сохранении метрологических характеристик. Новые оптические химические сенсоры, изготавливаемые из прозрачных полимерных материалов, могут обеспечить повышение метрологических характеристик цифровой цветометрии. Развитие этого подхода сдерживается отсутствием соответствующей методической и приборной (аппаратно-программной) базы.

Разработка и экспериментальная апробация метода ЦЦА для определения количества вещества по цветовой шкале на основе прозрачных полимерных оптодов должны быть проведены в ходе диссертационной работы.

Во второй главе «Реализация ЦЦА с применением прозрачных полимерных оптодов» рассматривается принцип построения цветовой шкалы на основе оптодов и обсуждается предлагаемый метод количественного определения содержаний веществ на их основе.

Для получения *оптодов*, представляющих собой полимерный прозрачный материал, содержащий функциональные группы, способные сорбировать и экстрагировать аналитические реагенты, а также определяемые вещества, Н.А. Гавриленко и ее сотрудниками разработана специальная оригинальная технология и лабораторная установка. На установке осуществляется радикальная блочная полимеризация метакриловых мономеров в виде пластин толщиной 0,5...0,6 мм, которые затем разрезаются на пластины нужного размера. Каждая пластина представляет собой полиметакрилатную матрицу (ПММ).

Далее (см. рис. 2) осуществляется иммобилизация аналитических реагентов в статическом режиме, когда ПММ выдерживается в водных, водно-органических или органических растворах реагентов от 5 до 15 минут. Матрица после иммобилизации реагента остается прозрачной и неокрашенной.

В результате контакта оптода с раствором, содержащим определяемый компонент, в нем, при определенных значениях pH, образуется окрашенный координационно-насыщенный комплекс, цвет которого находится во взаимно-однозначном соответствии с содержанием C_i определяемого i -го компонента в пробе. Конкретный цвет зависит главным образом от реагента и определяемого компонента, а светлота – от его количества. На спектре поглощения матрицы наблюдается максимум, соответствующий длине волны $\lambda_{\max}$, определяющей ее цвет. Для примера, в табл. 1 приведены некоторые металлы в качестве определяемых компонентов и соответствующие им аналитические реагенты, цвета оптодов и максимумы их спектров поглощения.

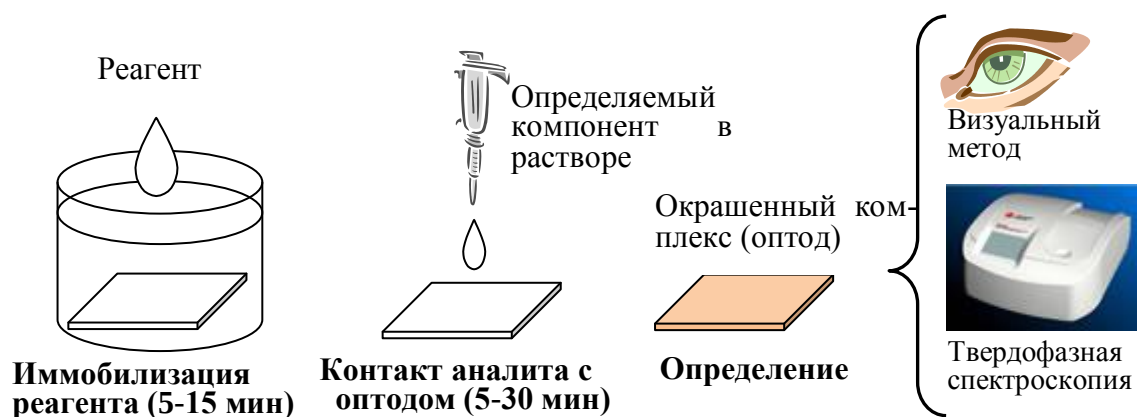


Рис. 2. Последовательность получения и применение полимерных оптодов

Таблица 1. Реагенты, иммобилизуемые в оптоды для определения металлов

Металл	Реагент	Цвет оптода	λ_{max} , нм
Кобальт, Со	1-(2-пиридилазо)-2-нафтол	зеленый	580, 620
Никель, Ni (II)		малиновый	525, 565
Медь, Cu (II)	диэтилдитиокарбаминат свинца	желто-коричневый	430
Серебро, Ag (I)	дитизон	красно-фиолетовый	520
Железо, Fe (II,III)	2,2'-дипиридил	красный	520
	1,10-фенантролин	оранжевый	510

Для получения шкалы готовятся стандартные образцы (растворы) с заданной концентрацией исследуемого вещества, затем в них помещаются оптоды. Полученная цветовая шкала представляет собой набор опорных цветных образцов, светлота которых соответствует известным значениям концентрации. Оптоды могут быть оцифрованы с помощью сканера или датчика цвета и сохранены в памяти компьютера в виде изображений или трехмерных координат цвета в одной из выбранных моделей представления цвета. Дальнейшая обработка полученных результатов зависит от выбора метода анализа.

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 цветовую шкалу, представляющую собой набор опорных цветных образцов, светлота которых соответствует известным значениям концентрации C_k , $k = 1, \dots, n$, 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 ЦЦА выглядит следующим образом. Пусть $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$ – множество значений координат, описывающих цвет опорного цветного образца (в выбранной системе представления цвета), $C = \{c_1, c_2, \dots, c_n\}$ – множество значений содержания определяемого компонента, приписанных опор-

ным цветным образцам, n – количество опорных образцов. Цветовой шкалой будем называть отображение

$$S = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \dots & a_n \\ c_1 & c_2 & \dots & c_n \end{pmatrix} \quad a \in A, c \in C. \quad (3)$$

Пусть x_i – определяемый компонент ($i = 1, \dots, m$, где m – общее число определяемых компонентов), C_{x_i} – его содержание. Тогда можно записать

$$C_{x_i} = f(S_i, R_i, Y_i), \quad (4)$$

где S_i – цветовая шкала; R_i – реагент; Y_i – цвет оптода.

Следовательно, задача ЦЦА заключается в нахождении ближайшего по цвету опорного образца шкалы к данному оптоду, то есть

$$C_{x_i} = \arg \min_{a \in A} D(a, a_{x_i}), \quad (5)$$

где $D(a, a_{x_i})$ – функция расстояния между цветами оптода и опорного образца.

Способ расчета $D(a, a_{x_i})$ зависит от выбранной системы представления цвета и последующей обработки. Отметим, что цвет может быть представлен в различных стандартизованных моделях: RGB, XYZ, CIE Lab, HSL и др. В работе показано, что для целей ЦЦА наиболее предпочтительной является RGB-модель, так как, во-первых, это представление, как правило, является неотъемлемой частью интерфейса средств ввода цветовой информации в компьютер, во-вторых, RGB-представление обеспечивает более линейный характер градуировочной зависимости по сравнению с другими моделями.

В качестве функции расстояния $D(a, a_{x_i})$ воспользуемся *цветовым различием* ΔE_i , определяемой по формуле:

$$\Delta E_i = ((R_0 - R_i)^2 + (G_0 - G_i)^2 + (B_0 - B_i)^2)^{1/2}, \quad (6)$$

где R_0, G_0, B_0 – цветовые координаты оптода с нулевым содержанием определяемого вещества ($C = 0$ мг/л); R_i, G_i, B_i – цветовые координаты i -го определяемого оптода.

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

$$\Delta E_i = a \cdot C_{x_i} + b, \quad (7)$$

где a и b – коэффициенты линейной аппроксимации.

Содержание исследуемого вещества рассчитывается по формуле:

$$C_{x_i} = \frac{\Delta E_i - b}{a}. \quad (8)$$

В диссертационной работе описана процедура решения задачи ЦЦА как способ определения количества анализируемого вещества по цветовой шкале, для чего используют оптоды, иммобилизованные реагентом, который взаимодействует с анализируемым веществом. После взаимодействия получают цветовую шкалу, по которой строят градуировочную зависимость аналитического сигнала от концентрации анализируемого вещества. Аналоговый сигнал цветного изображения шкалы преобразуют в цифровой сигнал, по которому определяют цветовые координаты колориметрической системы для каждого оптода. Далее определяют цветовые различия оптодов, необхо-

димые для построения градуировочной зависимости цветового различия от концентрации анализируемого вещества. Затем получают раствор пробы изучаемого объекта, в который помещают оптод. После изменения цвета оптода при этом взаимодействии преобразуют аналоговый сигнал цветового изображения оптода в цифровой сигнал, по которому определяют его цветовые координаты колориметрической системы. Далее определяют цветовое различие для этого оптода и по параметрам полученной ранее градуировочной зависимости цветового различия от концентрации определяют количество анализируемого вещества в пробе изучаемого объекта.

Описанный способ определения количества анализируемого вещества по цветовой шкале защищен патентом РФ № 2428663.

В третьей главе «Мобильный цветометрический комплекс для измерения состава веществ» приведено описание разработки аппаратного и программного обеспечения ЦЦ-анализатора, реализующего предложенный во второй главе метод ЦЦА с применением прозрачных полимерных оптодов.

Предварительная проверка принципов и схемных решений для реализации ЦЦ-анализатора была проведена с использованием оценочной платы MTCS-ME1-modEVA и измерительного блока с полупроводниковым RGB-датчиком типа MCS3AS (производство компании MAZeT GmbH, Йена, Германия). Результаты прототипирования позволили предложить структурную схему анализатора на основе микроконтроллера с использованием того же измерительного блока в качестве первичного измерительного преобразователя (рис. 3).

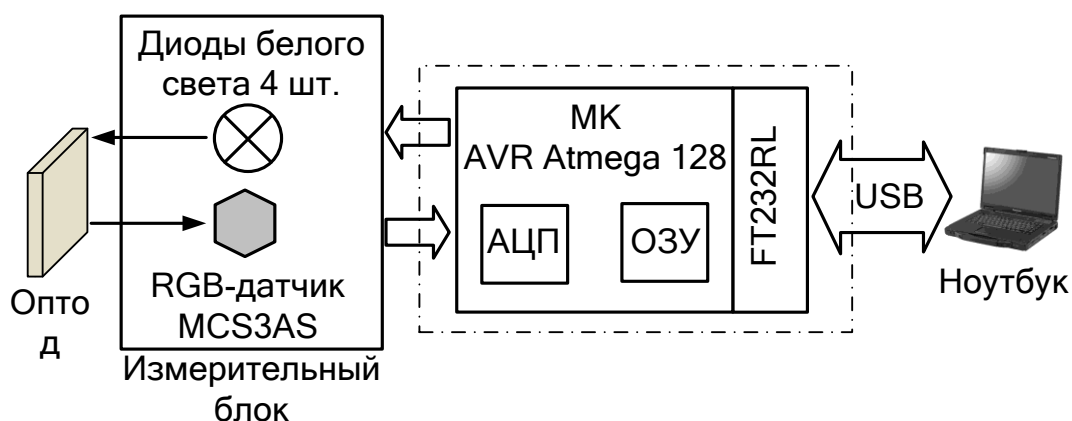


Рис. 3. Структурная схема ЦЦ-анализатора

В измерительном блоке используются диоды белого света (источник D65 с цветовой температурой 6500 К, стандарт CIE 1965 г., ГОСТ 7721-89), которые обеспечивают засветку исследуемого оптода стандартным белым светом. Цветовой сигнал оптода преобразуется датчиком MCS3AS в фототоки и затем в напряжения по трем каналам R (красный), G (зеленый) и B (синий). Эти сигналы далее представляются в цифровом 24-разрядном коде в микроконтроллере (МК) AVR ATmega 128, который содержит аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) и ОЗУ. Он также выполняет функцию управляемого генератора напряжения для светодиодов белого свечения. Анализатор подключается к переносному персональному компьютеру через USB-интерфейс с использованием микросхемы

FT232RL. На рис. 4 приведен внешний вид экспериментального образца ЦЦ-анализатора.

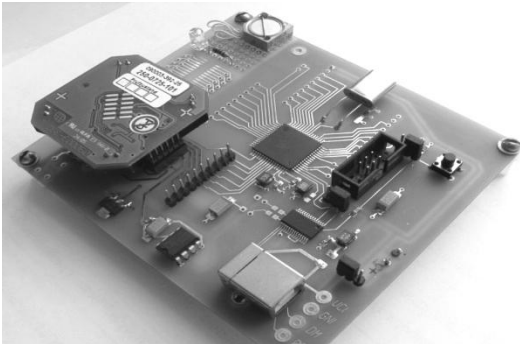


Рис. 4. Экспериментальный образец ЦЦ-анализатора

Нормирование выходных сигналов RGB-датчика путем привязки к XYZ-координатам осуществляется в соответствии с уравнением:

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix}, \quad (9)$$

где столбец XYZ представляет собой стандартные значения координат цвета для 24-цветной мишени Манселла; столбец RGB – значения выходных сигналов датчика цвета; a_{ij} , $i, j = 1, 2, 3$ – коэффициенты, определяемые в процессе калибровки датчика. Калибровочные коэффициенты сохраняются в ОЗУ МК и/или в памяти компьютера.

Для управления аппаратной частью ЦЦ-анализатора и дальнейшей обработки цветовой информации в графической среде программирования LabVIEW 2009 разработано программное обеспечение, которое состоит из нескольких самостоятельных подпрограмм.

Получение и обработка результатов измерений проводится виртуальным прибором (ВП) «Цифровой анализатор», лицевая панель которого приведена на рис. 5.



Рис. 5. ВП «Цифровой анализатор». Ввод данных из файла

Для ввода необходимых для работы анализатора колориметрических данных оператор может выбрать один из двух режимов: загрузка данных из файлов; заполнение оператором соответствующих полей. При работе с ВП в режиме ввода данных из файла имеются следующие возможности: выбор из базы данных файла с координатами опорных образцов и соответствующими им значениями концен-

трации исследуемого элемента (например, кобальта); эти данные отображаются в окне «Цветовая шкала»; автоматическое вычисление параметров градуировочной зависимости $dE = f(C)$, отображаемой в соответствующем окне «Точки шкалы» и на графическом мониторе; выбор степени полинома для аппроксимации градуировочной зависимости; выбор исследуемого оптода по его номеру; координаты выбранного оптода отображаются в окне «Цветовые координаты выбранного образца»; автоматический расчет цветового различия и концентрации.

Обработка полученных результатов проводится в ВП «Статистическая обработка результатов измерений», вызов которого происходит по нажатию кнопки «Статистика» (рис. 5). Это приложение позволяет провести математическую обработку результатов измерений и рассчитать показатели правильности и точности полученных результатов согласно РМГ 61-2003 "Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки". ВП может также применяться как самостоятельный программный продукт для обработки результатов химических анализов.

В четвертой главе «Экспериментальные исследования ЦЦА с применением прозрачных полимерных оптодов» приведены результаты практического применения разработанного метода для определения содержания серебра (Ag) и кобальта (Co) в экспериментальных образцах.

Определение содержания серебра в медицинском препарате (антисептическом креме) Аргосульфан. Цветовая шкала была построена с применением стандартного образца № 7782-2000 (производитель ОАО "Экоаналитика") (см. таблицу 2).

Таблица 2. Цветовая шкала для определения серебра

Опорные оптоды									
C, мг/л	0,000	0,024	0,050	0,074	0,100	0,124	0,150	0,174	0,200

Были получены несколько экземпляров исследуемых оптодов для пробы Аргосульфана без добавки и с добавкой 0,04 мг/л (см. таблицу 3).

Таблица 3. Исследуемые оптоды для определения серебра в Аргосульфане методом добавки

Исследуемые оптоды	Без добавки			Со стандартной добавкой 0,04 мг/л		
						
C, мг/л	0,119	0,113	0,107	0,163	0,153	0,158

Калибровочные кривые были получены двумя методами: с помощью твердофазной спектрофотометрии, когда оптическая плотность оптода измерялась при максимуме спектра поглощения $\lambda_{\max} = 520$ нм с использованием спектрофотометра Spekol 21; и с помощью ЦЦА и вычисления цветового различия ΔE по формуле

(8). Полученные соответствующие метрологические характеристики методов определения серебра приведены в таблице 4. Из таблицы видно, что предложенный метод ЦЦА обладает лучшими характеристиками по сравнению с методом спектрофотометрии.

Таблица 4. Метрологические характеристики методов определения серебра

Измеряемая величина	Уравнение калибровочной кривой	Коэффициент корреляции ρ	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Предел обнаружения, мг/л
Цветовое различие ΔE	$\Delta E = -1,2 + 233,7 \cdot C_{Ag}$	0,998	0,02–0,20	0,015
Оптическая плотность A_{520}	$A_{520} = 0,06 + 0,43 \cdot C_{Ag}$	0,999	0,03–0,20	0,030

Был проведен анализ точности Δ , правильности σ_c и прецизионности σ_r определения серебра методом стандартной добавки 0,04 мг/л в соответствии с требованиями стандарта РМГ 61-2003, результаты которого демонстрируют преимущества ЦЦА по сравнению со спектрофотометрией (см. таблицу 5).

Таблица 5. Оценивание точности Δ , правильности σ_c и прецизионности σ_r определения серебра методом стандартной добавки 0,04 мг/л

Измеряемая величина	Без добавки, мг/л	С добавкой, мг/л	Найдено, мг/л	Характеристики, %		
				σ_r	σ_c	Δ
Цветовое различие ΔE ($n = 5, P = 0.95$)	0,113	0,172	0,059	6,0	6,8	9,0
	0,119	0,163	0,045			
	0,094	0,146	0,052			
	0,113	0,153	0,040			
	0,107	0,158	0,052			
Оптическая плотность A_{520} ($n = 3, P = 0.95$)	0,090	0,131	0,040	10,6	9,5	13,5
	0,085	0,143	0,059			
	0,091	0,154	0,063			

Определение содержания кобальта в медицинском препарате (витаминах В₁₂) Цианокобаламин и в питьевой воде. Цветовая шкала построена с применением стандартного образца № 7784-2000 (производитель ОАО "Экоаналитика") (см. таблицу 6).

Таблица 6. Цветовая шкала для определения кобальта

Опорные оптоды					
$C, \text{ мг/л}$	0,00	0,05	0,10	0,25	0,50

Как и в предыдущем случае, калибровочные кривые были получены с помощью твердофазной спектрофотометрии ($\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ нм}$) и ЦЦА. Полученные метрологические характеристики методов определения кобальта сведены в таблицу 7, из которой видно, что, как и ранее, метод ЦЦА обладает более низким пределом обнаружения по сравнению с методом спектрофотометрии. Однако диапазон определяемых содержаний оказался более узким у метода ЦЦА, что объясня-

ется нелинейностью калибровочной зависимости (решение проблемы обсуждается ниже, см. рис. 6 и 7).

Таблица 7. Метрологические характеристики методов определения кобальта

Измеряемая величина	Уравнение калибровочной кривой	Коэффициент корреляции ρ	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Предел обнаружения, мг/л
Цветовое различие ΔE	$\Delta E = 2,11 + 338,10 \cdot C_{Co}$	0,986	0,05–0,25	0,02
Оптическая плотность A_{620}	$A_{620} = 0,03 + 0,40 \cdot C_{Co}$	0,999	0,05–0,50	0,03

Был проведен анализ точности, правильности и прецизионности определения кобальта (см. таблицу 8), из которой видно, что в начале диапазона измерений показатели качества ЦЦА несколько хуже (в среднем на 30 %), чем у спектрофотометрии, однако в верхней части диапазона ситуация меняется диаметрально.

Таблица 8. Оценивание точности Δ , правильности σ_c и прецизионности σ_r определения кобальта с помощью стандартных образцов ($n = 4$; $P = 0,95$)

Стандартный образец C_0 , мг/л	Измеряемая величина	Найдено, мг/л	Среднее значение $\bar{x}$, мг/л	Характеристики, %		
				σ_r	σ_c	Δ
0.080	ΔE	0,0806; 0,0912; 0,0783; 0,0881;	0,0846	7,2	8,7	11,3
	A_{620}	0,0832; 0,0922; 0,0937; 0,0913	0,0901	5,2	6,3	8,2
0.300	ΔE	0,3014; 0,2928; 0,3159; 0,2986	0,3022	3,2	3,9	5,1
	A_{620}	0,2917; 0,2852; 0,3148; 0,2773	0,2922	5,5	6,6	9,1

Были получены три экземпляра исследуемых оптодов для пробы Цианокобаламина. Для образцов питьевой воды были получены три оптода с нулевым содержанием кобальта и три оптода с добавкой (см. таблицу 9).

Таблица 9. Определение кобальта в Цианокобаламине и питьевой воде ($n = 3$, $P = 0,95$)

Объект исследования	Содержание кобальта в образце, мг/л	Измеряемая величина	Добавка, мг/л	Найдено, мг/л	Стандартное отклонение σ , %
Цианокобаламин	21.7	ΔE	-	$21,9 \pm 1,3$	3,7
		A_{620}		21 ± 3	10,2
Питьевая вода	-	ΔE	0,25	$0,26 \pm 0,02$	3,4
		A_{620}		$0,25 \pm 0,05$	7,6

Из таблицы 9 видно, что метод ЦЦА, при определении кобальта в Цианокобаламине и питьевой воде более, чем в два раза превосходит по точности спектрофотометрию.

Проблема сужения диапазона определения ЦЦА из-за нелинейности калибровочной зависимости (см. таблицу 7 и рис. 6) в верхней части диапазона (от 0,50 до 1,00 мг/л) может быть решена заменой линейной аппроксимации на аппроксимацию полиномом второй степени. В этом случае используется вся цветовая шкала и диапазон определения становится равным 0,05–0,8 мг/л.

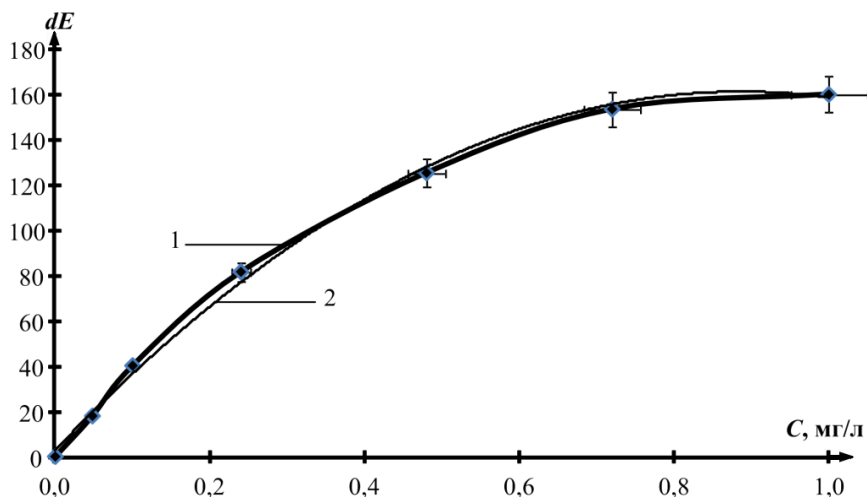


Рис. 6. Калибровочная кривая для определения кобальта (1) и её полиномиальная аппроксимация (2) для данных, полученных ЦЦ-анализатором, $\rho = 0,997$

Была проведена оценка инструментальной погрешности ЦЦ-анализатора. По данным производителя погрешность RGB-датчика MCS3AS составляет не более 1 %. Поскольку погрешность 10-ти разрядного АЦП, включающая погрешность квантования и погрешность нелинейности, составляет 0,2 %, итоговая инструментальная погрешность не превышает ± 1 %.

В приложении диссертации приведены акты внедрения результатов кандидатской диссертации в лаборатории химической экологии химического факультета ТГУ и в ООО НПП «Томьаналит».

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан метод определения количества анализируемого вещества по цветовой шкале, основанный на преобразовании цвета оптода в аналоговый сигнал, оцифровке изображения цветовой шкалы в виде параметров стандартной колориметрической системы RGB и расчете цветового различия между элементом цветовой шкалы и исследуемым образцом, позволяющий повысить метрологические характеристики химического количественного анализа (защищен патентом РФ № 2428663).
2. Разработан и экспериментально апробирован аппаратно-программный мобильный цветометрический комплекс, обеспечивающий эффективную компьютерную реализацию предложенного метода анализа состава веществ, обработку и визуализацию результатов измерений, снижение весогабаритных параметров в сравнении с характеристиками спектрофотометров.

3. Разработана и экспериментально проверена процедура оценивания метрологических характеристик разработанного мобильного цветометрического комплекса. Диапазон определяемых содержаний и предел обнаружения для серебра составили соответственно 0,02–0,20 и 0,015 мг/л, а для кобальта – 0,05–0,8 и 0,02 мг/л. Эти характеристики в среднем на 50 % лучше характеристик спектрофотометрического метода.
4. Экспериментальные исследования разработанного ЦЦ-анализатора проведены для определения серебра в медицинском препарате Аргосульфам и кобальта в медицинском препарате Цианокобаламин и в питьевой воде. Проведен анализ точности, правильности и прецизионности определения серебра в соответствии с требованиями стандарта РМГ 61-2003, результаты которого демонстрируют превышение характеристик ЦЦА в среднем на 40-50 % по сравнению с характеристиками традиционной твердофазной спектрофотометрии.
5. Результаты работы применены для создания мобильного цветометрического комплекса для экспресс-анализа веществ с применением оптодов, который используется в лаборатории химической экологии химического факультета Томского государственного университета для определения цветовых координат пленок полимерных материалов, в ООО НПП «Томьяналит» для определения содержания ионов металлов в водных объектах и фармакологических препаратах.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. 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. – Vol. 238. – No. 1. – P. 012051.
2. Муравьев С.В., Гавриленко Н.А., Силушкин С.В., Овчинников П.Г. Мобильный цветометрический комплекс для измерения состава веществ на основе полимерных оптодов. // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 4. – С. 68–73.
3. 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.
4. Muravyov S.V., Gavrilenko N.A., Spiridonova A.S., Silushkin S.V. Digital color analysis for chemical measurements based on transparent polymeric optodes // Proceedings of the 9th International Symposium on Measurement Technology and Intelligent Instruments, ISMTII-2009. – Saint-Petersburg, Russia, 29 June-2 July 2009. – Vol. 3, D.S. Rozdestvensky Optical Society, Saint-Petersburg. – P. 138–142.
5. Силушкин С.В., Овчинников П.Г., Спиридонова А.С. Система цифрового цве-

- тометрического анализа // Современные техника и технологии: сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, ТПУ, 12–16 апреля 2010. – Томск: Изд. ТПУ – Т. 1. – С. 243–244.
6. Силушкин С.В. Измерение микроколичеств вещества на базе полимерных оптодов с использованием метода цветовой разницы // Образовательные, научные и инженерные приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments: Десятая Международная научно-практическая конференция. Сборник трудов конференции. – Москва, 3–4 декабря 2010. – Москва: РУДН, 2010. – С. 441–442.
 7. Силушкин С.В., Овчинников П.Г., Спиридонова А.С. Виртуальный прибор для измерения цветковых координат оптических датчиков // Молодежь и современные информационные технологии. Сборник трудов IX Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и современные информационные технологии». – Томск, ТПУ, 11–13 мая 2011 г. – Томск: Изд-во СПб Графикас, 2011г. – Ч. 2. – С. 262–263.
 8. Силушкин С.В., Овчинников П.Г. Виртуальный прибор для определения микроколичеств веществ с применением оптических датчиков // Современные техника и технологии. Сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, ТПУ, 18–22 апреля 2011. – Томск: Изд. ТПУ, 2011. – Т. 1. – С. 233–234.
 9. Силушкин С.В., Овчинников П.Г. Виртуальный прибор обработки результатов измерения химического количественного цифрового цветометрического анализа // Современные техника и технологии: сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в 3-х томах. – Томск, ТПУ, 18–22 апреля 2011. – Томск: Изд. ТПУ, 2011. – Т. 2. – С. 398–399.

Подписано к печати . .2011. Формат 60х84/18. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл.печ.л. 1. Уч.-изд.л. 1.

Заказ . Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета
сертифицирована



NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000

ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.