Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Мельниченко Дмитро Сергійович

УДК 621.31:006.9

ДИСЕРТАЦІЯ
ІНФОРМАЦІЙНО - ВИМІРЮВАЛЬНА СИСТЕМА ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКОСТІ НІТРАТІВ В РОЗЧИНАХ ЕКСПРЕС - МЕТОДОМ

152 – «Метрологія та інформаційно вимірювальна техніка»
15 – Автоматизація та приладобудування

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Мельниченко Д.С

Науковий керівник Защепкіна Наталія Миколаївна, доктор технічних наук, професор.

Київ - 2026

АНОТАЦІЯ

Мельниченко Д.С. Інформаційно-вимірювальна система визначення нітратів в рідинах експрес методом. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 152 «Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка» – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2026.

Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 та ДСТУ 7525:2014, гранично допустима концентрація (ГДК) нітратів у питній воді становить 50 мг/л , документів, що встановленімДирективою Радою 91/676/ЕЕС (Нітратна директива ЄС) та стандартами EPA (Сполучені Штати Америки), ліміт встановлено на рівні 10 мг/л за азотом, що еквівалентно 45 мг/л за нітрат-іоном. Забезпечення виконання цих вимог потребує постійного та оперативного моніторингу водного середовища.

Існуючі лабораторні методи контролю потребують складної пробопідготовки, що унеможливлює їх використання для експрес-аналізу в польових умовах. Саме оптичні методи, зокрема УФ-спектрофотометрія, є перспективною альтернативою.

Тому актуальним науково-прикладним завданням є розробка інформаційно-вимірювальної системи, що базується на нових методах компенсації матричних завад і здатна забезпечити точний експрес-контроль якості води безпосередньо на місці відбору проб, що є метою даної дисертації.

Напрямок досліджень дисертаційної роботи пов'язаний з науковою тематикою і темами навчального процесу кафедри інформаційно-вимірювальних технологій факультету робототехніки та приладобудування Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Дослідження виконувалися в рамках теми: «Розробка програмного додатку для агрегації даних спектрометричних вимірювань та оптимізація методик його застосування у складі спектрометричного вимірювального

комплексу» Державний реєстраційний номер: 0121U112816, у якій автор брав участь у постановці задачі досліджень, розробки програмного додатку для агрегації даних спектрометричних вимірювань та оптимізація методик його застосування у складі спектрометричного вимірювального комплексу.

Робота також включена в тематику: «Застосування інформаційних вимірювальних технологій визначення властивостей матеріалів» Державний реєстраційний номер: 0126U002284, Код за ЄДРПОУ: 02070921, 2026р..

У науковій роботі розглянуто методи визначення нітратів у водному середовищі, наданий їх порівняльний та метрологічний аналіз; наведено фізико-хімічні засади оптичного поглинання нітратів, теоретичні моделі оптичної взаємодії випромінювання з багатокомпонентними рідкими середовищами, представлені результати проєктування інформаційно-вимірювальної системи та розглянуті важливі аспекти підвищення селективності оптичних методів аналізу.

Методи аналізу спектральної кривизни та алгоритмічної корекції матричних завад дають змогу забезпечити необхідні характеристики точності таких засобів, що в свою чергу розширює галузь їх використання, зокрема, для автономного екологічного моніторингу в реальному часі.

Інформаційно-вимірювальні системи експрес-аналізу можуть бути долучені до складу стаціонарних та мобільних станцій контролю якості води для забезпечення безперервного вимірювання концентрації нітратів без використання витратних хімічних реагентів. Такі системи призначені для оперативного виявлення залпових забруднень річок та озер, контролю стічних вод агропромислових комплексів та інших областей, де потрібне швидке та точне вимірювання вмісту забруднюючих речовин.

Оптичні сенсори на основі УФ-спектрофотометрії відіграють незамінну роль у формуванні масивів даних щодо екологічного стану водних об'єктів, проте їх точність суттєво обмежується впливом розчиненої органічної речовини та каламутності.

У роботі доведено, що наявність органічної матриці створює як адитивні (зміщення нуля), так і мультиплікативні (екранування сигналу) похибки, які

унеможливлюють використання класичних фотометричних методів. У такому комплексі точність виділення корисного сигналу нітратів на фоні широкосмугових завад має першорядне значення, оскільки навіть незначні спектральні накладання можуть призвести до хибних результатів, що перевищують гранично допустимі концентрації.

З огляду на важливість та актуальність зазначених вище сфер застосування експрес-методів, попри складнощі, пов’язані з нелінійністю оптичних характеристик природних вод, переваги, які пропонує розроблена система щодо оперативності та вартості вимірювань, є незаперечними.

Відсутність універсальних алгоритмів компенсації впливу матриці потребує залучення додаткових математичних рішень та засобів при проєктуванні вимірювальних перетворювачів.

Одним із таких рішень є використання методу аналізу спектральної кривизни (другої похідної) за трьома аналітичними довжинами хвиль (265, 310, 365 нм). Такий метод дає змогу математично відфільтрувати вплив органічного фону та виділити вузькосмуговий пік поглинання нітратів.

Запропоновані в науковій роботі методи побудови вимірювального тракту з використанням процедури локального обнулення (Local Blank) дають змогу виконати коригування адитивної складової похибки для кожної конкретної проби води та покращити загальну стабільність і точність вихідної величини за рахунок використання універсального коефіцієнта чутливості (K=0.00174).

Запропонована методика дає змогу відокремити та компенсувати похибки, спричинені зміною оптичної густини середовища, що загалом підвищує метрологічну надійність системи.

В основу розробленої системи було покладено досягнення метрологічних характеристик, необхідних для локальних моніторингових постів, у діапазоні концентрацій 0–100 мг/л.

У цій системі вирішено проблему досягнення лінійності перетворювальної характеристики в умовах сильного оптичного поглинання, характерного для забруднених поверхневих вод.

Під час виконання роботи було проведено комп’ютерне моделювання та експериментальний аналіз спектральних характеристик водних матриць різного складу («Річка 1:1», «Річка 0:3»).

Розглянуто переваги та недоліки існуючих методів оптичної компенсації та детально висвітлено проблеми їх реалізації.

На основі проведеного аналізу визначено джерела невизначеності та складено модель формування вихідного сигналу. Запропоновано технічні методи для мінімізації впливу дрейфу джерел випромінювання та забруднення оптичних вікон.

Експериментальні дослідження довели, що отримані похибки вимірювання концентрації нітратів (середня абсолютна похибка 0.50 мг/л для помірно забруднених вод) у кілька разів менші, ніж похибки при використанні традиційних двохвильових методів, та відповідають вимогам до засобів екологічного моніторингу.

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає в розв’язанні науково-прикладної проблеми підвищення точності визначення концентрації нітратів на основі аналізу спектральної кривизни за трьома точками - 265, 310, 365 шляхом удосконалення теоретичних моделей оптичної взаємодії випромінювання з багатокомпонентними рідкими середовищами, розробці нових методів визначення обробки спектральної інформації для забезпечення високої селективності безреагентного аналізу, що реалізовано в отриманні наступних наукових результатів:

1. вперше запропоновано метод визначення концентрації нітратів на основі аналізу спектральної кривизни за трьома довжинами хвиль 265, 310, 365 нм, що забезпечує інваріантність до лінійного нахилу спектрів органічних домішок;
2. удосконалено процедуру калібрування шляхом впровадження методу локального обнулення, що дозволяє виконувати індивідуальну корекцію адитивної похибки для кожної проби;

3. обґрунтовано використання універсального коефіцієнта чутливості K=0.00174, що забезпечує метрологічну простежуваність вимірювань у різних типах поверхневих вод без індивідуального градуювання.

Практичне значення роботи полягає у створенні науково обґрунтованих технічних рішень для реалізації портативних засобів експрес-контролю якості води.

Розроблено прототип інформаційно-вимірювальної системи та програмне забезпечення, що дозволяють здійснювати оперативний моніторинг вмісту нітратів у діапазоні 0–100 мг/л з абсолютною похибкою ±0.5 мг/л для помірно забруднених вод. Це дозволяє суттєво зменшити часові та фінансові витрати на проведення аналізів порівняно з лабораторними методами, а також підвищити оперативність реагування на екологічні ризики.

Дисертація є завершеною науковою працею автора. Основні наукові ідеї, обґрунтування методу спектральної кривизни, результати теоретичних та експериментальних досліджень, а також розробка апаратного та програмного забезпечення системи виконані автором особисто.

Основні положення та отримані наукові результати доповідались та обговорювались на Міжнародній та Всеукраїнській наукових конференціях та опубліковані у фахових виданнях України категорії «Б» для даної спеціальності.

Ключові слова: інформаційно-вимірювальна система, експрес-метод, нітрати, УФ-спектрофотометрія, спектральна кривизна, завади, моніторинг, якість води, точність, оптичний сенсор, контроль.

ABSTRACT

Melnychenko D.S. Information and measurement system for determining nitrates in liquids by an express method. – Qualifying scientific work as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 152 "Metrology and Information and Measurement Technique" – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2026.

According to DSanPiN 2.2.4-171-10 and DSTU 7525:2014, the maximum allowable concentration (MAC) of nitrates in drinking water is 50 mg/L. According to documents established by Council Directive 91/676/EEC (the EU Nitrates Directive) and EPA (United States Environmental Protection Agency) standards, the limit is set at 10 mg/L for nitrogen, which is equivalent to 45 mg/L for the nitrate ion. Ensuring compliance with these requirements necessitates continuous and prompt monitoring of the aquatic environment.

Existing laboratory control methods require complex sample preparation, making their use impossible for express analysis in field conditions. It is optical methods, specifically UV spectrophotometry, that represent a promising alternative.

Therefore, a relevant scientific and applied task is the development of an information and measurement system based on new methods of matrix interference compensation, capable of providing accurate express control of water quality directly at the sampling site, which is the aim of this dissertation.

The research direction of the dissertation is related to the scientific themes and the educational process of the Department of Information and Measurement Technologies of the Faculty of Robotics and Instrumentation at the National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute". The research was carried out within the framework of the theme: "Development of a software application for the aggregation of spectrometric measurement data and optimization of methods for its application as part of a spectrometric measurement complex," State Registration

Number: 0121U112816, in which the author participated in formulating the research problem, developing the software application for aggregating spectrometric measurement data, and optimizing methods for its application as part of a spectrometric measurement complex.

The work is also included in the theme: "Application of information measurement technologies for determining the properties of materials," State Registration Number: 0126U002284, EDRPOU Code: 02070921, 2026.

The scientific work considers methods for determining nitrates in the aquatic environment and provides their comparative and metrological analysis; it presents the physicochemical principles of optical absorption of nitrates, theoretical models of the optical interaction of radiation with multicomponent liquid media, presents the results of designing an information and measurement system, and considers important aspects of increasing the selectivity of optical analysis methods.

Methods of spectral curvature analysis and algorithmic correction of matrix interferences make it possible to ensure the necessary accuracy characteristics of such instruments, which in turn expands their field of application, in particular, for autonomous real-time environmental monitoring.

Information and measurement systems for express analysis can be integrated into stationary and mobile water quality control stations to ensure continuous measurement of nitrate concentration without the use of consumable chemical reagents. Such systems are designed for the rapid detection of sudden pollution discharges in rivers and lakes, the control of wastewater from agro-industrial complexes, and other areas requiring fast and accurate measurement of pollutant content.

Optical sensors based on UV spectrophotometry play an indispensable role in forming data arrays regarding the ecological state of water bodies; however, their accuracy is significantly limited by the influence of dissolved organic matter and turbidity.

The work proves that the presence of an organic matrix creates both additive (zero shift) and multiplicative (signal screening) errors, which make it impossible to use classical photometric methods. In such a complex environment, the accuracy of

extracting the useful nitrate signal against the background of broadband interferences is of paramount importance, since even minor spectral overlaps can lead to false results exceeding the maximum allowable concentrations.

Given the importance and relevance of the aforementioned application areas for express methods, despite the difficulties associated with the nonlinearity of the optical characteristics of natural waters, the advantages offered by the developed system in terms of the speed and cost of measurements are undeniable.

The lack of universal algorithms for compensating for the matrix influence requires the involvement of additional mathematical solutions and tools when designing measuring transducers.

One such solution is the use of the spectral curvature (second derivative) analysis method at three analytical wavelengths (265, 310, 365 nm). This method allows mathematically filtering out the influence of the organic background and isolating the narrowband absorption peak of nitrates.

The methods proposed in the scientific work for constructing a measuring path using the Local Blank procedure allow correcting the additive error component for each specific water sample and improving the overall stability and accuracy of the output value by using a universal sensitivity coefficient (K=0.00174).

The proposed methodology makes it possible to separate and compensate for errors caused by changes in the optical density of the medium, which generally increases the metrological reliability of the system.

The developed system was based on achieving the metrological characteristics necessary for local monitoring posts in the concentration range of 0–100 mg/L.

In this system, the problem of achieving the linearity of the transformation characteristic under conditions of strong optical absorption, typical for polluted surface waters, is solved.

During the work, computer modeling and experimental analysis of the spectral characteristics of water matrices of various compositions ("River 1:1", "River 0:3") were carried out.

The advantages and disadvantages of existing optical compensation methods are considered, and the problems of their implementation are highlighted in detail.

Based on the analysis conducted, the sources of uncertainty were identified, and a model for the formation of the output signal was compiled. Technical methods for minimizing the influence of radiation source drift and optical window contamination are proposed.

Experimental studies have proven that the obtained errors in measuring nitrate concentration (average absolute error of 0.50 mg/L for moderately polluted waters) are several times smaller than the errors when using traditional two-wavelength methods and meet the requirements for environmental monitoring instruments.

The scientific novelty of the dissertation lies in solving the scientific and applied problem of increasing the accuracy of determining nitrate concentration based on the analysis of spectral curvature at three points (265, 310, 365 nm) by improving theoretical models of optical interaction of radiation with multicomponent liquid media, and developing new methods for processing spectral information to ensure high selectivity of reagent-free analysis, which is realized by obtaining the following scientific results:

- For the first time, a method for determining nitrate concentration based on spectral curvature analysis at three wavelengths of 265, 310, and 365 nm is proposed, providing invariance to the linear slope of organic impurity spectra;
- The calibration procedure is improved by implementing the local blank method, which allows for individual correction of the additive error for each sample;
- The use of a universal sensitivity coefficient K=0.00174 is justified, ensuring metrological traceability of measurements in different types of surface waters without individual calibration.

The practical significance of the work lies in the creation of scientifically grounded technical solutions for the implementation of portable instruments for express water quality control.

A prototype of an information and measurement system and software have been developed, allowing for rapid monitoring of nitrate content in the range of 0–100 mg/L

with an absolute error of ±0.5 mg/L for moderately polluted waters. This makes it possible to significantly reduce the time and financial costs of conducting analyses compared to laboratory methods, as well as to increase the promptness of response to environmental risks.

The dissertation is a completed scientific work of the author. The main scientific ideas, the justification of the spectral curvature method, the results of theoretical and experimental studies, as well as the development of the system's hardware and software, were carried out by the author personally.

The main provisions and obtained scientific results were reported and discussed at International and All-Ukrainian scientific conferences and published in specialized professional journals of Ukraine of category "B" for this specialty.

Keywords: information and measurement system, express method, nitrates, UV spectrophotometry, spectral curvature, interferences, monitoring, water quality, accuracy, optical sensor, control.

Список публікацій здобувача за темою дисертації.

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

1. Защепкіна Н., Мельниченко Д. Розробка стійкої спектральної ознаки для безреагентного моніторингу нітратів у складних матрицях [Електронний ресурс] Measuring and Computing Devices in Technological Processes. 2025. Vol. 84, No 4. P. 95–98. – Режим доступу: https://doi.org/10.31891/2219-9365-2025-84-11 (фахове видання, ISSN 2219-9365)

   Особистий внесок здобувача: постановка задачі, аналіз моніторингу нітратів в рідинах та розробка спектральної ознаки для вимірювання нітратів у воді експрес-методом.

   Особистий внесок наукового керівника у визначенні методології, контролю виконання моніторингу, перевірці наукової статті та наданні фінального висновку про наукову новизну та практичне значення роботи.

2. Защепкіна Н., Мельниченко Д. Визначення концентрації нітратів у воді методом багатоканального УФ-аналізу [Електронний ресурс] Вісник Київського політехнічного інституту. Серія Приладобудування. 2025. Вип. 69(1). С. 23–29. – Режим доступу: https://doi.org/10.20535/1970.69(1).2025.331822 (фахове видання, ISSN 0321-2211)

   Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення дослідження та обробка результатів визначення концентрації нітратів у воді методом багатоканального УФ-аналізу.

   Особистий внесок наукового керівника у визначенні методології визначення нітратів, контролі виконання, перевірці наукової статті та наданні фінального висновку про наукову новизну та практичне значення роботи.

3. Защепкіна Н., Мельниченко Д. Автономна спектрофотометрична система для аналізу нітратів і нітритів у воді [Електронний ресурс] Measuring and Computing Devices in Technological Processes. 2024. No 3. P. 29–33. – Режим доступу: https://doi.org/10.31891/2219-9365-2024-79-3 (фахове видання, ISSN 2219-9365)

   Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розробка та апробація автономної спектрофотометричної системи для аналізу нітратів і нітритів у воді.

   Особистий внесок наукового керівника у контролі виконання автономної спектрофотометричної системи для аналізу нітратів і нітритів у воді, наданні фінального висновку значення роботи.

4. Защепкіна Н., Мельниченко Д. Розробка прототипу інформаційно-вимірювальної системи для експрес-вимірювання нітратів в рідинах [Електронний ресурс] Measuring and Computing Devices in Technological Processes. 2023. No 3. P. 57–63. – Режим доступу: https://doi.org/10.31891/2219-9365-2023-75-6 (фахове видання, ISSN 2219-9365)

   Особистий внесок здобувача: постановка задачі, аналіз та проведення дослідження щодо інформаційно-вимірювальної системи для експрес-вимірювання нітратів в рідинах.

   Особистий внесок наукового керівника у загальному керівництві у контролі виконання гарантії якості дослідження, допомоги з апробацією результатів роботи.

Наукові праці,, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

5. Защепкіна Н. М., Мельниченко Д. С. Перспективи впровадження системи для визначення нітратів і нітритів [Електронний ресурс]. Збірка праць XIX

Міжнародної наукової конференції «Наука та освіта» (м. Хайдусобосло, Угорщина, 15–22 січня 2025 р.). Хмельницький: ХНУ, 2025. С. 145–149. – Режим доступу: https://iftomm.ho.ua/pages/se-2025_1.php?link29_clicked=true

6. Защепкіна Н. М., Мельниченко Д. С., Наконечний О. А. Визначення дисперсності розчинів за допомогою розробленого програмного додатку [Електронний ресурс]. Збірка праць XVIII Міжнародної наукової конференції «Наука та освіта» (м. Хайдусобосло, Угорщина, 4–11 січня 2024 р.). Хмельницький: ХНУ, 2023. С. 68–72. – Режим доступу: https://iftomm.ho.ua/pages/se-2024_1.php?link14_clicked=true
7. Петров М. В., Мельниченко Д. С., Меркулов А., Таранов В. В. Моніторинг водного середовища з передачею даних на віддалений комп’ютер [Електронний ресурс]. Збірник матеріалів XXII Міжнародної науково-технічної конференції «Приладобудування: стан і перспективи» (м. Київ, 16–17 травня 2023 р.). Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. – Режим доступу: https://ela.kpi.ua/server/api/core/bitstreams/36765809-6370-473f-8f5a-9edb29d09acd/content
8. Мельниченко Д. С. Інформаційно-вимірювальна система експрес-контролю нітратів у рідинах [Електронний ресурс]. XI Фестиваль інноваційних проєктів «Sikorsky Challenge 2022» (м. Київ, жовтень 2022 р.). – Режим доступу: https://ivt.kpi.ua/sikorsky-challenge-2022/

ЗМІСТ

ВСТУП.....17
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....22
1.1. Метрологічний аналіз факторів впливу на точність УФ-спектрометричного методу.....27
1.2. Порівняльний аналіз методів визначення концентрації нітратів.....30
1.3. Фізико-хімічні засади оптичного поглинання нітратів.....40
Висновки до розділу 1.....49
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1.....51
РОЗДІЛ 2 МОДЕЛЮВАННЯ ТА АНАЛІЗ ВИМОГ ДО ІНФОРМАЦІЙНО ВИМІРЮВАЛЬНОЇ СИСТЕМИ.....58
2.1 Базова модель формування оптичного сигналу.....58
2.2. Моделювання вектора ознак та декомпозиція оптичних завад.....61
Висновки до розділу 2.....67
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2.....69
РОЗДІЛ 3 РОЗРОБКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ ІНФОРМАЦІЙНО ВИМІРЮВАЛЬНОЇ СИСТЕМИ.....71
3.1. Фотоприймальний тракт.....72
3.2. Блок випромінювання.....80
3.3. Блок живлення та керування.....84
3.4. Фізична конструкція кювети.....89
3.5. Алгоритм вимірювання та обробки.....91
Висновки до розділу 3.....99
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3.....101
РОЗДІЛ 4 ОТРИМАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ ТА ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДУ СПЕКТРАЛЬНОЇ КРИВИЗНИ.....103
4.1. Калібрування на базовій матриці.....104
4.2. Аналіз калібрувальних залежностей у базовій конфігурації.....105
4.3. Оптимізація оптичного тракту та оцінка ефективності колімації.....109
4.4. Побудова калібрувальних моделей та оцінка базових метрологічних характеристик.....113
4.5. Аналіз фонового поглинання.....119
4.6. Базовий спектральний відгук у еталонному середовищі.....122
4.7. Аналіз матричних ефектів у середовищі.....124
4.8. Валідація методу Спектральної Кривизни.....129

4.9. Оцінка метрологічної точності відновлення концентрації..... 134
Висновки до розділу 4..... 138
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4..... 140
ВИСНОВКИ..... 141
ДОДАТОК А НАБІР ДАНИХ СЕНСОРА ДИСТИЛЬОВАНА ВОДА..... 144
ДОДАТОК Б НАБІР ДАНИХ СЕНСОРА РІЧКА ДНІПРО РОЗВЕДЕНА ДИСТИЛЯТОМ В ПРОПОРЦІЇ 1 ДО 1..... 148
ДОДАТОК В НАБІР ДАНИХ СЕНСОРА РІЧКА ДНІПРО..... 152
ДОДАТОК Г ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ..... 157

ВСТУП

Вміст нітратів у водних екосистемах є одним із ключових індикаторів санітарного стану довкілля. Надмірне застосування азотних добрив, неконтрольовані скиди стічних вод та збільшення антропогенного навантаження призвели до того, що нітратне забруднення набуло глобальних масштабів, створюючи загрозу для здоров'я населення та біорізноманіття водойм.

Актуальність теми. Нормативна база України, Європейського Союзу та США демонструє єдиний підхід до жорсткого регулювання цього показника. Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 та ДСТУ 7525:2014, гранично допустима концентрація (ГДК) нітратів у питній воді становить 50 мг/л. Аналогічні вимоги висуваються Директивою Ради 91/676/ЕЕС (Нітратна директива ЄС) та стандартами EPA (Сполучені Штати Америки), де ліміт встановлено на рівні 10 мг/л за азотом, що еквівалентно 45 мг/л за нітрат-іоном. Забезпечення виконання цих вимог неможливе без постійного та оперативного моніторингу водного середовища.

Водночас існуючі лабораторні методи контролю є тривалими, коштовними та потребують складної пробопідготовки, що унеможливлює їх використання для експрес-аналізу в польових умовах.

Оптичні методи, зокрема УФ-спектрофотометрія, є перспективною альтернативою, проте їх широке впровадження стримується низькою селективністю в умовах присутності органічних домішок та каламутності природних вод.

Тому актуальним науково-прикладним завданням є розробка інформаційно-вимірювальної системи, що базується на нових методах компенсації матричних завад і здатна забезпечити точний експрес-контроль якості води безпосередньо на місці відбору проб.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка інформаційно -вимірювальної системи, яка забезпечить підвищення точності та оперативності

вимірювання концентрації нітратів у водних середовищах шляхом удосконалення методу ультрафіолетової спектрометрії з використанням алгоритмів аналізу спектральної кривизни для компенсації впливу матричних завад. Відповідно до поставленої мети сформульовано такі основні завдання досліджень:

1. Систематизувати методи визначення нітратів, проаналізувати джерела похибок оптичних вимірювань та обґрунтувати переваги використання диференціальних спектральних методів для складних рідинних середовищ.
2. Розробити математичну модель оптичного поглинання у спектральному діапазоні 200–400 нм, яка забезпечує розділення внеску нітрат-іонів та фонових компонентів.
3. Обґрунтувати метод аналізу спектральної кривизни за аналітичними довжинами хвиль 265, 310 та 365 нм та визначити універсальний коефіцієнт чутливості для перерахунку кривизни в концентрацію.
4. Розробити структурну схему та апаратну реалізацію портативної інформаційно-вимірювальної системи.
5. Експериментально дослідити метрологічні характеристики розробленої системи шляхом порівняння на зразках води з різним рівнем забруднення та оцінити невизначеність вимірювань.

Об’єкт дослідження – процес кількісного визначення концентрації нітратів у багатокомпонентних рідких середовищах методами абсорбційної спектроскопії.

Предмет дослідження – методи та засоби підвищення точності та завадостійкості вимірювання концентрації нітратів на основі багатохвильового ультрафіолетового аналізу з алгоритмічною компенсацією впливу матриці.

Методи дослідження. Для розв’язання поставлених завдань використано комплексний підхід, що включає:

– методи математичного моделювання – для розрахунку параметрів оптичного поглинання сумішей та побудови компенсаційних залежностей;
– методи диференціальної спектроскопії – для виділення корисного сигналу нітратів на фоні широкосмугових завад;
– методи схемотехнічного проєктування – при розробці апаратної частини

вимірювального перетворювача;

– методи математичної статистики – для обробки експериментальних даних, оцінки похибок та перевірки адекватності моделі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Напрямок досліджень пов'язаний з науковою тематикою і темами навчального процесу кафедри інформаційно-вимірювальних технологій факультету робототехніки та приладобудування Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Дослідження виконувалися в рамках теми: «Розробка програмного додатку для агрегації даних спектрометричних вимірювань та оптимізація методик його застосування у складі спектрометричного вимірювального комплексу» Державний реєстраційний номер: 0121U112816, у якій автор брав участь у постановці задачі досліджень, розробки програмного додатку для агрегації даних спектрометричних вимірювань та оптимізація методик його застосування у складі спектрометричного вимірювального комплексу. Робота також включена в тематику: «Застосування інформаційних вимірювальних технологій визначення властивостей матеріалів» Державний реєстраційний номер: 0126U002284, Код за ЄДРПОУ: 02070921, 2026р..

Наукова новизна одержаних результатів. В дисертаційній роботі розв’язано науково-прикладну проблему підвищення точності визначення концентрації нітратів на основі аналізу спектральної кривизни за трьома точками - 265, 310, 365 шляхом вдосконалення теоретичних моделей оптичної взаємодії випромінювання з багатокомпонентними рідкими середовищами, розробці нових методів визначення обробки спектральної інформації для забезпечення високої селективності безреагентного аналізу, що реалізовано в отриманні наступних наукових результатів:

- вперше запропоновано метод визначення концентрації нітратів на основі аналізу спектральної кривизни за трьома довжинами хвиль 265, 310, 365 нм, що забезпечує інваріантність до лінійного нахилу спектрів органічних домішок;

- удосконалено процедуру калібрування шляхом впровадження методу локального обнулення, що дозволяє виконувати індивідуальну корекцію адитивної похибки для кожної проби;
- обґрунтовано використання універсального коефіцієнта чутливості K=0.00174, що забезпечує метрологічну простежуваність вимірювань у різних типах поверхневих вод без індивідуального градуювання.

Практичне значення одержаних результатів. Практичне значення роботи полягає у створенні науково обґрунтованих технічних рішень для реалізації портативних засобів експрес-контролю якості води. Розроблено прототип інформаційно-вимірювальної системи та програмне забезпечення, що дозволяють здійснювати оперативний моніторинг вмісту нітратів у діапазоні 0–100 мг/л з абсолютною похибкою ±0.5 мг/л для помірно забруднених вод. Це дозволяє суттєво зменшити часові та фінансові витрати на проведення аналізів порівняно з лабораторними методами, а також підвищити оперативність реагування на екологічні ризики.

Особистий внесок здобувача. Дисертація є завершеною науковою працею автора. Основні наукові ідеї, обґрунтування методу спектральної кривизни, результати теоретичних та експериментальних досліджень, а також розробка апаратного та програмного забезпечення системи виконані автором особисто.

У публікаціях, написаних у співавторстві, здобувачу належить провідна роль у постановці завдань, проведенні експериментів, аналізі даних та формулюванні висновків.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та отримані наукові результати доповідались та обговорювались на: XIX Міжнародній науковій конференції «Наука та освіта» (м. Хайдусобосло, Угорщина, 15–22 січня 2025 р.); XVIII Міжнародній науковій конференції «Наука та освіта» (м. Хайдусобосло, Угорщина, 4–11 січня 2024 р.); XXII Міжнародній науково-технічній конференції «Приладобудування: стан і перспективи» (м. Київ, 16–17 травня 2023 р.); XI Фестивалі інноваційних проєктів «Sikorsky Challenge 2022» (м. Київ, 2022 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 8 наукових праць, з них 4 статті у фахових виданнях України, та 4 тези доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Структура та об'єм. Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Матеріал роботи викладено на 157 сторінках, з яких 20 сторінок займають ілюстрації, таблиці, список використаних джерел зі 74 найменувань та 4 додатків.

РОЗДІЛ 1
АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

Надмірне накопичення нітратів у природних водах має чіткі антропогенні причини. Водночас із селітрантами та органічними добривами вноситься основна частина доступних сполук азоту, при цьому до половини внесеного азоту не засвоюється рослинами і вимивається з полів, а також викидається в атмосферу, звідки повертається у вигляді кислотних опадів.

Світове споживання азотних добрив зросло майже з 1,3 мільйонів тонн у 1930 році до приблизно 80 мільйонів тонн наприкінці 1980-х років і тільки після 1988 року зростання стабілізувалося. Виробництво аміаку за процесом Габера–Боша, заміна природних екосистем на азотофіксуючі культури і спалювання викопного палива подвоїли глобальний рівень антропогенного внесення азоту до середини XX століття. У 2018 році експерти МОЗ Сполучених Штатів Америки (США) підкреслювали, що нитратні концентрації у ґрунтових водах сільськогосподарських регіонів приблизно втричі перевищують природний фон, а у 21 % приватних свердловин цих зон, вміст нітратів перевищує максимальну межу 10 мг/л за азотом (45 мг/л NO_3^-) [1].

За даними Продовольчої та сільськогосподарської організації ООН, лише половина азоту, внесеного добривами, поглинається рослинами, решта потрапляє у водойми та атмосферу, тому середня концентрація нітратів у ґрунтових водах ЄС практично не змінилася з 2000 р. і становить 21 мг/л; у період 2016-2019 рр. 14,1 % моніторингових станцій перевищували граничні 50 мг/л. Усі 27 держав-членів мали хоча б частину свердловин із перевищенням граничного значення. У Бельгії, Кіпрі, Німеччині, Люксембурзі, Мальті, Португалії та Іспанії більше 15 % станцій перебували в класі перевищень. Моніторинг поверхневих вод, проведений у межах Нітратної директиви ЄС, засвідчив, що 30 % річок, 32 % озер і понад 80 % морських вод залишаються перевантаженими азотовмісними сполуками. Схожа проблема характерна для інших регіонів світу: аналіз за участю Національної

водної оцінки США показав, що у 1994‑2009 рр. частка комунальних водопроводів, які порушують норматив для нітратів, зросла з 0,28 % до 0,42 %, разом з тим більшість випадків припадала на невеликі системи, що використовують ґрунтові води, тоді як 6 % приватних свердловин у країні та 21 % в зонах інтенсивного землеробства перевищують допустимі рівні [2, 3].

Підживлення полів мінеральними та органічними добривами не є єдиним джерелом нітратів. Вагомий внесок мають стічні води міст і тваринницьких комплексів, вилуговування з ґрунтів, відкладення атмосферних оксидів азоту та розкладання побутових відходів. Вже на початку 2000‑х років дослідники зазначали, що глобальні обсяги внесення азотних добрив майже потроїлися за попередні 50 років, тоді як коефіцієнт засвоєння добрив залишився на рівні 50 %. Надлишок азоту призводить до проникнення нітратів у підземні водоносні горизонти і до поверхневих вод, особливо після дощів чи танення снігу [3].

Водночас активне освоєння невологих земель, підвищення врожайності та скорочення посівних змін з бобовими культурами сприяють збільшенню потреби в додатковому мінеральному азоті. Темпи урбанізації й розвиток великих тваринницьких комплексів призводять до накопичення гною, який навіть у країнах із високою культурою землеробства часто зберігають без дотримання екологічних вимог.

Результатом є те, що чисельність населення, яке потенційно піддається гострим ризикам метгемоглобінемії через високий вміст нітратів у воді, зросла у світі від 6 млн людей у 1970 р до 60 млн у 2010 р. Кількість людей, що зазнають хронічного впливу підвищених концентрацій, збільшилася з 169 млн до 1 361 млн. Крім того, зміни клімату - чергування тривалих посух і короткочасних, але інтенсивних дощів - підсилюють вимивання сполук азоту з ґрунтів: Європейська комісія повідомляє, що посушливі 2018‑2019 рр. спричинили одночасне зниження урожайності та підвищення втрат азоту у водні системи [5, 6].

На національному та наднаціональному рівнях прийнято правові акти, спрямовані на обмеження внесення азотних добрив і мінімізацію втрат нітратів. Найповніше регулювання у Європейському союзі забезпечує Нітратна директива

91/676/ЄЕС, яка є частиною рамкової водної політики. Директива зобов’язує держави-члени визначати зони, вразливі до нітратів та застосовувати план дій: цей план включає коди належної сільськогосподарської практики, обмеження строків і умов внесення добрив, мінімальні вимоги до зберігання гною та нормування вмісту азоту. Зокрема, у вже забруднених районах застосування азоту з гною не повинно перевищувати 170 кг/га на рік. У разі обґрунтованої потреби держави можуть отримати часткове скасування нормативу, проте вони не скасовують вимоги щодо якості води. Виконання директиви контролюється через чотири річні звіти [6].

В Україні контроль за застосуванням добрив регулюється наказом Міністерства аграрної політики та продовольства № 382 від 24 листопада 2021 р. «Про затвердження Правил щодо забезпечення родючості ґрунтів і застосування окремих агрохімікатів». Правила забороняють розорювання крутих схилів і внесення добрив на замерзлих чи вкритих снігом ґрунтах. Вони визначають, що внесення добрив поблизу водних об’єктів має здійснюватись з дотриманням статей 80–90 Водного кодексу України, а для запобігання вимиванню сполук азоту необхідно дотримуватись режиму обмеженої господарської діяльності. Крім того, Правила передбачають обов’язок зберігати гній у спеціально облаштованих сховищах, щоб запобігти потраплянню органічних відходів у ґрунт і воду. Обмеження періодів застосування мінеральних і органічних добрив, норми внесення азотних добрив залежно від культури й стану ґрунту, а також вимоги до зберігання та обліку добрив наведені у численних додатках, їхні положення синхронізовано з вимогами Нітратної директиви у межах Угоди про асоціацію з ЄС. Державні санітарні норми України для питної води встановлюють граничну концентрацію нітратів 50 мг/л (за NO_3^-), що відповідає нормативам ВООЗ [4, 7-9].

У США федеральний Закон про безпечну питну воду встановлює обмеження 10 мг/л за азотом нітрату для громадських водопроводів, однак регулювання сільськогосподарського використання азоту здебільшого делеговано штатам. Наприклад, «Правило захисту ґрунтових вод Міннесоти», ухвалене у 2020 р., забороняє внесення азотних добрив восени та на мерзлі ґрунти в регіонах із

піщаними або карстовими ґрунтами чи у зонах, де рівень нітратів у питних свердловинах перевищує 5,4 мг/л, що свідчить про підвищений ризик забруднення. Правило дозволяє винятки лише для посівів озимини й багаторічних культур та невеликих доз стартового добрива [10].

Інші штати впроваджують аналогічні обмеження періодів внесення, максимальних доз та вимоги до розроблення планів управління поживними речовинами проте на національному рівні жорстких кількісних лімітів немає. Агентство з охорони довкілля США надає рекомендації щодо найкращих доступних методів та заходів, що передбачають внесення добрив у потрібний час, у потрібній кількості й з використанням буферних смуг, мульчування та контрольованого дренажу, аби скоротити втрати азоту у поверхневі й підземні води. Проте статистичні дані свідчать про недостатню ефективність цих заходів: за даними Національної системи моніторингу безпеки питної води, у період 1988-2015 рр. перевищення нормативу вмісту нітратів було зафіксовано у 2 % громадських і 6 % приватних свердловин, а в сільськогосподарських районах цей показник становив 21 % [3, 11].

Отже, головними джерелами нітратного навантаження, є надмірне та недбале застосування азотних добрив і гною, скиди побутових та промислових стоків, вилуговування ґрунтів і атмосферні викиди оксидів азоту. Зростання їх використання та зміна клімату спричинили істотне збільшення нітратного забруднення й евтрофікації водних екосистем. На рівні законодавства в Україні, Європейському Союзі та окремих штатах США впроваджені норми, що обмежують час, умови та кількість внесення азоту, встановлюють максимальні концентрації нітратів у воді та зобов’язують застосовувати добру сільськогосподарську практику. Проте дані моніторингу свідчать, що виконання цих вимог залишається фрагментарним: значна частина підземних та поверхневих вод в Європі, США й інших регіонах продовжує перевищувати нормативні пороги, а постійна адаптація нормативів до змін клімату та вдосконалення методів контролю вимагають нових технологічних рішень для швидкого та надійного визначення нітратів.

Попри наявність і формальне зближення міжнародних стандартів якості, реальний вміст NO_3^- у питній воді демонструє високу дисперсію між регіонами, типами джерел і рівнем моніторингу. На відміну від нітритів (NO_2^-), що мають короткочасну стабільність у водних системах і є складнішими для польового визначення, нітрати розглядаються як більш репрезентативний і стабільний індикатор хронічного азотного навантаження, тому саме вони стали об’єктом порівняльного аналізу.

Проведений аналітичний огляд відкритих публікацій підтвердив проблему що узгоджується з висновками EPA щодо масштабів і просторової неоднорідності перевищень нормативів у підземних і поверхневих водах, особливо у зонах інтенсивного землекористування [12-17].

Аналіз результатів досліджень у різних регіонах світу дозволяє виділити три ключові обставини, що визначають необхідність вдосконалення засобів контролю (рис.1.1).

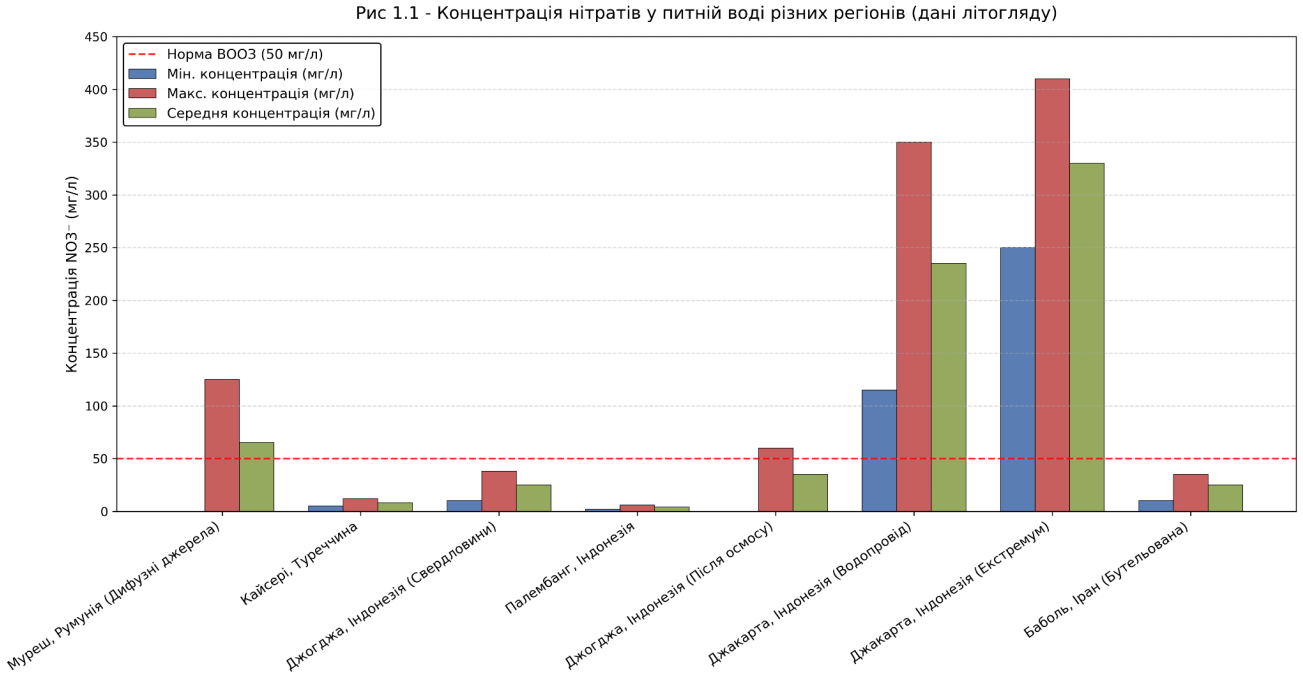

Рисунок 1.1 - Концентрація нітратів у питній воді в різних регіонах світу

По-перше, спостерігається значна просторова неоднорідність забруднення навіть у межах одного адміністративного регіону. Наприклад, у Повіті Муреш (Румунія) середні концентрації нітратів перевищують норму ВООЗ (50 мг/л) на

25%, що свідчить про наявність стійких дифузних джерел азотного навантаження, які важко локалізувати без щільної мережі датчиків.

По-друге, стан централізованих систем водопостачання мегаполісів (на прикладі м. Джакарта) демонструє, що за несприятливих гідрогеологічних умов та застарілої інфраструктури виникають екстремальні перевищення нормативів. Це створює критичні ризики для зон із високим демографічним тиском, де затримка у виявленні забруднення може мати масові наслідки для здоров'я населення.

По-третє, технічні засоби очищення, зокрема системи зворотного осмосу (на прикладі м. Джогджа), не гарантують повної безпеки у разі зношеності фільтраційних елементів або розгерметизації контурів. Фіксація значних концентрацій NO_3^- після очищення підтверджує необхідність регулярної валідації таких систем за допомогою оперативних референтних методик.

Таким чином, просторово-часова мінливість вмісту нітратів часто не охоплюється регламентними схемами лабораторного контролю. Це обґрунтовує потребу в автономних інструментах експрес-моніторингу, здатних працювати без реагентів в умовах обмеженого доступу до сертифікованих лабораторій. Багатоканальна УФ-спектроскопія з алгоритмічною компенсацією завад розглядається в цій роботі як найбільш перспективна технологічна основа для вирішення цієї проблеми.

1.1. Метрологічний аналіз факторів впливу на точність УФ-спектрометричного методу

Навіть за наявності міжнародних стандартів якості та розроблених аналітичних процедур, точне кількісне визначення вмісту NO_3^- у реальних зразках залишається складним науково-технічним завданням. Традиційні методи, такі як іонна хроматографія, використання електрохімічних сенсорів або колориметрія після хімічного відновлення, забезпечують високу чутливість у лабораторних умовах. Проте вони характеризуються високою трудомісткістю пробопідготовки, складністю апаратурної реалізації та потребою у токсичних реагентах, що суттєво

обмежує їх застосування у складі автономних інформаційно-вимірювальних систем (ІВС) для польового моніторингу. Пряме ультрафіолетове вимірювання, засноване на законі Бугера–Ламберта–Бера, забезпечує лінійну залежність поглинання від концентрації нітратів. Проте метрологічна надійність та відтворюваність результатів у реальних водних системах суттєво обмежена низкою методичних та інструментальних факторів, які потребують детального аналізу.

По-перше, природні води містять суміші органічних і неорганічних домішок, що мають власні спектральні особливості. У морській воді значні концентрації хлорид- та бромід-іонів які поглинають у тому ж діапазоні, що й NO_3^-, тому класичні методи, які використовують одну чи дві довжини хвилі, не спроможні усунути інтерференцію від морської солі й хромофорних розчинених органічних речовин (CDOM). У природних водних екосистемах CDOM становить від 10 % до 90 % розчиненого органічного вуглецю та має сильну експоненціальну криву поглинання у діапазоні 200–400 нм, що перекриває сигнал нітрату. Фактично це призводить до систематичного завищення концентрації навіть при невеликому вмісті гумінових речовин або фульватів [18].

У монографіях Американської асоціації громадського здоров’я для компенсації органічного фону рекомендують метод подвійного вимірювання: поглинання нітратів на 220 нм коригується за рахунок вимірювання на 275 нм, де нітрат має слабке поглинання. Схожі варіації використовують комбінації 205/300 нм або другі похідні спектрів, проте ці алгоритми припускають, що відношення $A_{(275)}/A_{(220)}$ не перевищує певного порогу, і вимагають попереднього знання або незалежного оцінювання концентрації органічних речовин, за їх відсутності результати сильно залежать від складу проби, а компенсаційні коефіцієнти необхідно визначати щоразу заново [19].

Крім органічного фону, на точність впливають інші компоненти. У кислих або безкисневих середовищах накопичується NO_2^-, спектр поглинання якого близький до спектра NO_3^-, тому класичні однохвильові прилади взагалі не можуть розрізнити ці іони [18].

Сульфіди, хромати та залізо у двовалентному стані також вносять вклад в діапазон 200–240 нм, особливо коли їх концентрація перевищує частки міліграмів на літр. Висока мутність та наявність колоїдних частинок спричиняють розсіювання світла, через що із зростанням концентрації нітратів спектрометр переходить в режим насичення. У таких умовах потрібні коротші оптичні кювети або спеціальні алгоритми які б дозволили компенсувати нелінійність показників.

Перспективним напрямом вважається застосування методу часткових найменших квадратів (PLS) та інших хемометричних підходів. Проте у традиційних реалізаціях вони дозволяють усунути ефект спектрального перекриття лише частково. Це зумовлено надмірним ускладненням моделі при збільшенні кількості змінних, а також зниженням її стійкості за умов дефіциту навчальних даних [19].

Для мінімізації похибки визначення нітратів у присутності розчиненої органіки обґрунтовано використання підходу, що базується на розрахунку еквівалентного зміщення концентрації, тобто оцінювати, наскільки органічні домішки зміщують прогнозовані значення, для розрахунку компенсації моделі. Такий підхід зменшив середню відносну помилку з 94,44 % до 3,36 %, але він вимагає попереднього калібрування для кожного набору умов і складний для польового впровадження [19].

При цьому навіть найкращі сучасні сенсори, які використовують багатоканальні вимірювання і PLS, змушені виключати з аналізу солоні чи сильно органічні зразки, оскільки не існує методів, що одночасно усувають інтерференцію від морської солі й CDOM [18].

Окрім спектральних інтерференцій, на відтворюваність результатів вимірювання суттєво впливають неспектральні чинники, зумовлені особливостями апаратної реалізації та зміною умов навколишнього середовища.

4. Часова нестабільність джерел випромінювання: інтенсивність напівпровідникових УФ-джерел має тенденцію до деградації з часом, що призводить до дрейфу нульової лінії та потреби у регулярній корекції випромінювальної здатності.

5. Інструментальна неідентичність: навіть при ідентичній процедурі градуювання різні екземпляри засобів вимірювальної техніки мають розбіжності в параметрах оптичного тракту, ширині апаратної функції спектральної смуги та геометрії вимірювальних кювет. Це унеможливлює пряме перенесення калібрувальних моделей між приладами без додаткової валідації.
6. Термозалежність параметрів: коливання температури досліджуваного середовища змінюють показник заломлення води та кінетику взаємодії домішок. Водночас температура впливає на стабільність спектральної щільності потужності джерел та чутливість фотоприймачів.

Зазначені фактори пояснюють, чому, попри численні дослідження, що демонструють лінійність функції поглинання нітратів у контрольованих лабораторних умовах, побудова універсальної системи з високою відтворюваністю результатів для реальних водних середовищ залишається складною та актуальною науково-технічною задачею.

Саме поєднання багатоканальної ультрафіолетової спектроскопії, адаптивних алгоритмів обробки та формування специфічних компенсаційних залежностей для різних типів матриць є необхідною умовою створення переносних безреагентних систем. Такий підхід забезпечує метрологічну адекватність вимірювань у складних хімічних композиціях і дозволяє дотримуватися міжнародних нормативів контролю якості води без залучення складного лабораторного обладнання.

1.2. Порівняльний аналіз методів визначення концентрації нітратів

Існує декілька аналітичних методів для визначення концентрації нітрат-іонів (NO_3^-) у воді, кожен із яких має свої принципи, обладнання та сферу застосування. Розглянемо три основні методи - іонну хроматографію, спектрофотометрію після хімічного відновлення та прямий УФ-метод - охарактеризувавши для кожного принцип дії, типове обладнання, межу виявлення (LOD), час аналізу та

придатність до експрес-вимірювань у польових умовах. Проведемо порівняльний аналіз їхніх переваг, обмежень і типових застосувань.

Іонна хроматографія - це метод, що базується на розділенні іонів за допомогою іонообмінної колонки з подальшим детектуванням, найчастіше кондуктометричним. Зразок води, що містить нітрати, вводиться в хроматограф і проходить через аніонну колонку, заповнену іонообмінним матеріалом. Нітрат-іони затримуються на колонці та вимиваються у порядку, згідно з їх афінністю до стаціонарної фази. Після виходу з колонки іони нітрату проходять через супресор, що підвищує чутливість кондуктометричного детектування. В результаті детектор реєструє провідність, викликану саме нітрат-іонами, і на хроматограмі з’являється пікова сигналізація концентрації нітратів [20, 21]. Цей підхід дозволяє високоселективно визначати нітрати навіть за присутності інших аніонів, оскільки кожен іон виходить із колонки в свій час утримання.

Типове обладнання: Сучасний іонний хроматограф – це складний прилад, що включає високоточний насос для подачі елюенту, систему введення проби, аналітичну колонку для аніонів, хімічний або електролітичний супресор та кондуктометричний детектор. Прикладом є системи Dionex або Metrohm, в яку входять: колонка для аніонів, супресор для пригнічення фонового сигналу і кондуктометр для реєстрації провідності. Обладнання також містить автометод для калібрування та обробки сигналу [21].

Іонна хроматографія визнана у світі як референтний метод аналізу аніонів у воді, оскільки одна процедура дозволяє замінити кілька окремих хімічних тестів на різні іони одним інструментальним вимірюванням. Крім нітратів, одночасно можна кількісно визначати такі іони, як нітрити, хлориди, сульфати, фосфати, що є перевагою для комплексного аналізу води [20].

Межі виявлення та час аналізу: «Іонна хроматографія» забезпечує дуже високу чутливість. У правильно налаштованій системі з супресованою кондуктометрією межа виявлення нітратів сягає порядку кількох десятків мікрограмів на літр. Зокрема, для нітрат-азоту (NO_3^-) у питній воді метод може

досягати мінімально детектованої концентрації (MDL) близько 0,008 мг/л N, що еквівалентно приблизно 0,035 мг/л нітрат-іону [21].

Таким чином, концентрації нітратів 0,03–0,05 мг/л надійно визначаються ІХ-методом. Діапазон вимірювання охоплює від кількох десятків мікрограмів до десятків міліграмів на літр, що достатньо для більшості природних і питних вод. Час аналізу одного запуску хроматографа становить близько 30 хвилин - це час необхідний для проходження елюенту через колонку та виходу всіх цільових іонів [21].

Стандартний метод EPA 300.1 рекомендує тривалість 25 хвилин на повний цикл аналізу для розділення базових аніонів у пробі води. За потреби обробити багато зразків, прилад може працювати з автосамплером послідовно, але сумарний час на кожен зразок все одно складає десятки хвилин, що слід враховувати [22].

Придатність до польових експрес-вимірювань: традиційні іонні хроматографи - це стаціонарні лабораторні установки, які мало придатні для польового застосування. Вони громіздкі, потребують стабільного електроживлення, чистих реагентів, калібрування і кваліфікованого обслуговування. Отже, для оперативного контроля нітратів безпосередньо на місці стандартний ІХ-метод не використовується. Натомість, даний метод доцільний у лабораторіях моніторингових центрів, водоканалів чи екологічних агенцій, коли необхідна максимальна точність і одночасне визначення кількох йонів. Варто зазначити, що останнім часом з’являються портативні іонні хроматографи та польові системи, проте вони все ще дорогі і складні, використовуються переважно в дослідницьких цілях або для спеціалізованого моніторингу, а не для рутинних швидких вимірювань.

Спектрофотометрія після хімічного відновлення – метод, який ґрунтується на перетворенні нітратів на іншу сполуку, яку легше виявити колориметрично. Найбільш поширеним є кадмій-редукційний варіант, нітрат-іони в пробі води пропускаються через колонку або реагують у розчині з гранульованим кадмієм у присутності іонів міді, внаслідок чого нітрати відновлюються до нітрит-іонів. Ця

реакція ефективно проходить на поверхні кадмію, який окиснюється, віддаючи електрони нітрату.

Далі утворені нітрити визначають колориметрично за методом Гріса. Нітрит-іон у кислому середовищі діазотує сульфаніламід з утворенням діазонієвої сполуки, яка потім азосполучається з N-етилендіаміном дигідрохлоридом (NED), утворюючи інтенсивно забарвлений пурпурно-рожевий азотний барвник.

Утворений барвник має характерний максимум поглинання 540 нм, а його оптична густина прямо пропорційна вмісту нітритів, а отже, й початкових нітратів у зразку. Якщо в воді спочатку присутні нітрити, їх вплив враховують або окремо визначають нітрит без стадії відновлення і потім виключають із загальної концентрації. Таким чином, у спектрофотометричному методі з кадмієвим відновленням визначають сумарний вміст нітрит- і нітрат-азоту у пробі [23].

Типове обладнання: Для виконання цього аналізу потрібен набір хімічних реактивів і простий спектрофотометр, фотоколориметр. У лабораторних умовах використовується кадмієва колона - трубка, заповнена гранулами мідно-кадмієвого редуктора, через яку пропускають профільтрований зразок. Альтернативно, існують порошкові реагенти, що додаються безпосередньо до проби, вони містять порошкоподібний кадмій або інший відновник і необхідні діазотуючі реагенти. Після додавання реагентів пробу витримують для завершення реакцій, після чого вимірюють її оптичну густину на фотометрі при довжині хвилі 540 нм. Типовий прилад - портативний фотометр або лабораторний спектрофотометр видимого діапазону з кюветою 1 см. Компанія Hach пропонує тест-набори на нітрати за кадмій-редукційним методом із діапазоном 0,01–0,50 мг/л, що відповідає 0,044–2,2 мг/л нітратів [24].

Необхідно зазначити, що кадмій є токсичним металом, тому його використання потребує обережного поводження та правильної утилізування відпрацьованих реагентів. У деяких модифікаціях кадмій замінюють менш токсичними відновниками такими як сплав Деварда або цинком, проте класичний метод використовує саме кадмій. Загалом обладнання для цього методу значно

дешевше і простіше, ніж іонний хроматограф, що робить метод доступним у багатьох лабораторіях і для польових наборів.

Межі виявлення та час аналізу: Спектрофотометричний метод після відновлення є досить чутливим і дозволяє визначати нітрати на рівні десятків мікрограмів на літрі. Нижня межа виявлення в стандартних протоколах становить близько 0,01 мг/л за азотом нітратів. Це означає, що концентрації 0,04–0,05 мг/л NO_3^- можна достовірно виміряти колориметрично [25]. Робочий діапазон методу знаходиться в діапазоні від 0,05 мг/л до 1 мг/л NO_3–N або 0,22–4,4 мг/л NO_3^- без розведення, відповідно до стандартних методик. При необхідності вимірювання вищих концентрацій зразки просто розбавляють водою [26].

Час аналізу одного зразка невеликий, реакції протікають швидко, але для повного розвитку кольору за протоколом чекають близько 5–10 хвилин. У ручному режимі, з урахуванням підготовки проби, фільтрації, додавання реагентів, перемішування та витримки, аналіз займає 10–15 хв на пробу. У портативних фотометрах необхідне перемішування реагентів і витримка 15 хв перед виміром. Продуктивність можна підвищити за допомогою автоматизації, існують автоматичні проточні аналізатори на базі проточно-інжекційного аналізу (FIA), які самі змішують реагенти зі зразками. Такі системи здатні опрацьовувати від 30 проб за годину, що підходить для великих серій вимірювань. Отже, метод є досить швидким у порівнянні з хроматографією, кілька зразків можна проаналізувати протягом однієї години в ручному режимі [27].

Придатність до польових експрес-вимірювань: Колориметричний метод після відновлення широко використовується для експрес-аналізу і є добре придатним для польових умов. Завдяки відносно простому обладнанню і компактним наборам реагентів, вимірювання нітратів можна виконувати безпосередньо на місці відбору проби будь то фермерських угіддях чи станція водоочистки.

Багато виробників пропонують портативні тест-комплекти: достатньо мати фільтр для проб, декілька реактивів та невеликий фотометр. Такі системи легкі й дозволяють отримати результат вже через 10–15 хвилин після відбору води. Таким

чином, спектрофотометричний метод після відновлення кадмієм є золотою серединою між точністю та оперативністю: він достатньо чутливий і селективний для більшості завдань контролю води, але при цьому портативний і відносно швидкий.

Проте метод має і суттєві обмеження. Через токсичність кадмію колонки й реактиви потребують обережного поводження та коректної утилізації, матричні чинники такі як природне забарвлення, каламутність, іони Fe/Mn, ПАР чи нафтопродукти здатні спотворювати оптичний сигнал також на результати впливають окисники на кшталт вільного хлору, а також температура та час інкубації, що в полі часто важко стабілізувати [27].

Межі виявлення портативних наборів зазвичай вищі за лабораторну іонну хроматографію, а реагенти чутливі до зберігання та термостресу. Тест-смужки, які часто базуються на реакції Гріса з вбудованим відновником, за своєю природою дають радше напів кількісну оцінку і залежать від умов освітлення та суб’єктивного зчитування. Для зменшення ризику, доцільно фільтрувати проби 0,45 мкм, перед аналізом де хлорувати воду, працювати з бланком матриці, суворо дотримуватися часу й температури реакції.

Прямий «Ультрафіолетовий метод» - визначення нітратів базується на здатності нітрат-іону поглинати ультрафіолетове випромінювання. Нітрати мають інтенсивну смугу поглинання в УФ-діапазоні на довжині хвилі 220 нм. Вимірюючи оптичну густину водного зразка при 220 нм, можна судити про концентрацію нітратів за законом Бугера-Ламберта-Бера. Однак у природних водах часто присутні розчинені органічні речовини, які також поглинають УФ-світло на близьких довжинах хвиль. Тому типовою практикою є двохвильовий метод. Одночасно вимірюють оптичне поглинання на довжині хвилі 220 нм, яке фіксує вклад нітратів і органіки та при 275 нм, де нітрат-іони вже майже не поглинають, проте поглинають органічні сполуки. Віднявши подвоєне значення абсорбції на довжині хвилі 275 нм від абсорбції на 220 нм, отримують скоригований сигнал, пропорційний саме вмісту нітратів. Така емпірична поправка враховує фонове поглинання органіки в конкретній пробі.

Метод прямого вимірювання УФ-поглинання добре працює на чистих водах з низьким вмістом органічних домішок. У випадку коли вода сильно забарвлена органікою або містить інші УФ-поглинаючі домішки, точність суттєво знижується - в таких випадках цей метод не рекомендований для кількісного аналізу без додаткових методів очищення чи поправок.

Іншими факторами, що можуть заважати, є каламутність, через яку частинки розсіюють УФ-випромінювання та присутність нітритів чи хлоратів, які теж мають поглинання в УФ-діапазоні. Тому перед вимірюванням зразок води обов'язково фільтрують через 0,45 мкм мембрану, щоб прибрати зважені частки, а за потреби підкислюють для мінімізації впливу бікарбонату та гідроксид-іонів. Після такої підготовки пряма УФ-спектрофотометрія дозволяє швидко просканувати зразок на нітрати без застосування хімічних реактивів [28].

Типове обладнання: головний інструмент – це ультрафіолетовий спектрофотометр з можливістю вимірювати поглинання на 220 нм. У лабораторії використовують стандартні УФ-Vis спектрофотометри з кюветами з кварцового скла з довжиною оптичного шляху 1 см чи більше. Для підвищення чутливості застосовують кювети 5 чи 10 см, але для дуже чистих вод, щоб повністю заповнити їх без значного власного поглинання.

У польових умовах і для онлайн-моніторингу існують спеціальні датчики нітратів на основі УФ-абсорбції. Це занурювані проби або проточні камери з УФ-джерелом та фото детектором. Вони постійно реєструють поглинання води на двох довжинах хвиль і обчислюють концентрацію нітратів за вбудованим алгоритмом.

Представниками такого типу обладнання є датчики типу Hach Nitratax, YSI NitraVis. Такі прилади мають фіксовану оптичну довжину шляху і забезпечують різну чутливість залежно від довжини кювети та чистоти зразка. Основна перевага обладнання для прямого УФ-методу – відсутність реагентів, що спрощує експлуатацію і дозволяє автоматизувати безперервний контроль [29-32].

Межі виявлення та час аналізу: чутливість прямого УФ-методу дещо поступається хроматографії та відновному колориметричному методу, особливо у

звичайних кюветах 1 сантиметр. Як правило, LOD складає близько 0.1 мг/л. Типова оцінка межі виявлення для спектрофотометричного вимірювання при 220 нм - приблизно 0,5 мг/л нітратів. При використанні довших кювет та якісної корекції фону, вдається знизити LOD до 0,1 мг/л. Згідно з даними, УФ-сенсори можуть покривати діапазон від 0,01 до 1,0 мг/л залежно від моделі та налаштувань. При використанні кювети з довжиною шляху 50 – 100 мм у чистих пробах можна забезпечити LOD на рівні 0,022 мг/л NO_3^-, що порівнянно з хроматографічною чутливістю. Однак у реальних природних водах ключовою завадою є органічний фон, в зв'язку з цим практична межа виявлення часто значно вища [31].

Швидкість аналізу - це одна з головних переваг прямого УФ-методу. Вимірювання оптичної густини триває лічені секунди, тому метод фактично миттєвий. Щойно підготовлений зразок можна відразу помістити у спектрофотометр і отримати результат. Для неперервного моніторингу датчики можуть реєструвати показники з інтервалом в секунди або хвилини. Напряму у водоймі можливо отримувати оновлення концентрації нітратів кожні 1-60 с залежно від пристрою. Таким чином, УФ-метод придатний там, де потрібен оперативний контроль в реальному часі – жоден інший метод не може змагатися з ним за швидкістю відгуку. Придатність до польових експрес-вимірювань: метод прямої УФ-спектрометрії демонструє високу ефективність при проведенні польових та безперервних вимірювань у реальному часі, проте критичною умовою його застосування є відповідність оптичних властивостей води робочому діапазону приладу.

У підземних водах, водопровідній воді або попередньо відфільтрованих природних зразках із низьким вмістом органічних речовин метод дозволяє миттєво оцінити концентрацію нітратів безпосередньо на місці контролю. Сучасні портативні спектрометри та занурювальні датчики придатні для встановлення безпосередньо у потік. Основним експлуатаційним обмеженням у польових умовах є необхідність регламентного обслуговування, оскільки оптичні вікна датчиків схильні до забруднення та обростання біоплівкою.

Крім того, при суттєвій зміні хімічного складу води функція перетворення може спотворюватися, що вимагає проведення рекалібрування або валідації результатів референтним лабораторним методом. Підсумовуючи, слід зазначити, що попри визначені експлуатаційні обмеження, метод прямої УФ-спектрометрії є найбільш доцільним для реалізації систем експрес-контролю, забезпечуючи отримання результатів у реальному часі з метрологічними характеристиками, що задовольняють вимоги скринінгового моніторингу.

Для обґрунтованого вибору методу вимірювання необхідно проаналізувати дві групи характеристик: аналітичні, що визначають метрологічну якість такі як швидкість, чутливість, селективність, стійкість до завад, та операційні, що характеризують економічну та експлуатаційну доцільність такі як придатність до польових умов, вимоги до кваліфікації персоналу, вартість одного аналізу (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 - Ключові аналітичні характеристики методів визначення нітратів

Метод	Час до результату (на зразок)	Границя виявлення (LOD), мг/л	Лінійний діапазон, мг/л	Селективність до NO_3^-	Чутливість до матриці
Іонна хроматографія (ІХ)	20–30 хв	LOD/MDL < 0,05	0,03–50	Висока (хром. розділення)	Низька–середня
Колориметрія після відновлення (Cd → Грісс)	10–15 хв	LOD 0,04 (MDL залежить від набору)	0,05–20	Середня (потрібне окреме NO_2^-)	Середня–висока (колір, каламутність, Fe/Cu)
Прямий УФ (без реагентів)	Секунди	0,1 (залежить від кювети, оптики)	0,1–50	Низька–середня (потрібні корекції)	Висока (Органіка/колір, мутність, солоність)

Як видно з таблиці 1.1, іонна хроматографія характеризується найвищою селективністю та найнижчими межами виявлення, тому вона є референтним

методом для лабораторного аналізу складних проб. Колориметрія за чутливістю наближається до хроматографії, однак поступається в селективності, що робить її оптимальною для планових перевірок.

Прямий ультрафіолетовий метод є найшвидшим і не потребує витратних матеріалів, що робить його придатним для дослідження динаміки процесів у реальному часі, проте він характеризується високою невизначеністю вимірювань у забруднених середовищах без застосування спеціальних алгоритмів корекції.

Операційні характеристики методів визначення нітратів наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 - Операційні характеристики методів визначення нітратів

Метод	Придатність до польових умов	Вимоги до кваліфікації	Капітальні витрати	Експлуатаційні витрати	Рівень автоматизації	Екологічна безпека
ІХ	Низька (стаціонарно)	Висока	Високий	Середній	Висока	Елюенти/стандарти, без токс. металів
Колориметрія	Наявні портативні набори	Середня	Низький	Низький	Середня (Проточні аналізатори)	Складна утилізація
Прямий УФ	Висока (онлайн/датчики)	Низька	Середні (для польових датчиків)	Дуже низький	Дуже висока (реальний час)	Безреагентний (обслуговування оптики)

Аналіз даних таблиці 1.2 дозволяє зробити висновок, що для періодичних виїзних вимірювань доцільним є використання портативної колориметрії. Водночас для задач безперервного моніторингу безальтернативним є прямий ультрафіолетовий метод, він забезпечує мінімальну вартість одиничного вимірювання та підтримує повну автоматизацію процесу.

Проведений порівняльний аналіз засвідчує відсутність універсального методу, який би одночасно задовольняв вимоги щодо точності, селективності та оперативності. Оскільки для задач екологічного моніторингу критичними є

параметри швидкодії та автономності, найбільш перспективним є метод прямої УФ-спектрометрії.

Виходячи з основних переваг кожного методу, обґрунтовано комплексний підхід до моніторингу азотного складу водних систем:

1. Ультрафіолетовий датчик використовується для безперервного моніторингу, оперативного виявлення змін та автоматичної генерації сповіщень при відхиленні стану середовища від норми.
2. Портативна колориметрія застосовується за при спрацюванні сигнальної події або під час планових перевірок на місці відбору для швидкого підтвердження результатів за стандартизованою процедурою з урахуванням матричних ефектів.
3. Іонна хроматографія використовується у лабораторних умовах для забезпечення метрологічної простежуваності, роботи зі складними матрицями та уточнення слідових концентрацій.

За частотою застосування доцільно використовувати: постійну ультрафіолетову спектроскопію - у режимі реального часу, колориметрію - за подіями та під час виїздів, іонну хроматографію - за графіком валідації та у спірних випадках. Саме поєднання оперативності та потенціалу до повної автономності робить прямий УФ-метод пріоритетним для задач експрес-контролю, за умови вирішення проблеми селективності у реальних складних матрицях. Це обумовлює необхідність детального аналізу фізико-хімічних засад оптичного поглинання та характеру спектральних інтерференцій. Подальший розгляд спрямовано на обґрунтування вибору робочих довжин хвиль у діапазоні 200–400 нм та розробку багатоканальних схем, здатних ефективно розділяти внески нітрату, органічного фону, солоності та мутності.

1.3. Фізико-хімічні засади оптичного поглинання нітратів

Спектральний аналіз водних розчинів нітратів базується на реєстрації вибіркового поглинання оптичного випромінювання аніоном NO_3^-. З фізичної

точки зору, спектр поглинання нітрат-іона в ультрафіолетовій області формується двома типами електронних переходів:

1. Основна смуга (Дальній УФ): інтенсивний пік поглинання з максимумом у діапазоні 200–210 нм. Ця смуга обумовлена високоенергетичним дозволеним переходом електронів, що характеризується великим молярним коефіцієнтом поглинання. Саме цей фізичний ефект забезпечує високу чутливість методу на низьких концентраціях з мінімальною межею виявлення близькою до 0,1 мг/л.
2. Вторинна смуга (Ближній УФ): значно слабша смуга поглинання з розмитим максимумом у діапазоні 300–310 нм. Ця смуга відповідає низькоенергетичному переходу незв'язуючих електронів, який є забороненим за правилами відбору, а тому має на порядки меншу інтенсивність. Проте цей діапазон є критично важливим для вимірювання високих концентрацій нітратів, коли основний канал входить у режим насичення.

Таким чином, корисний сигнал нітрат-іона охоплює широкий діапазон від 200 до 350 нм, що створює фізичні передумови для реалізації багатоканальних методів вимірювання (рис.1.2) [33, 34].

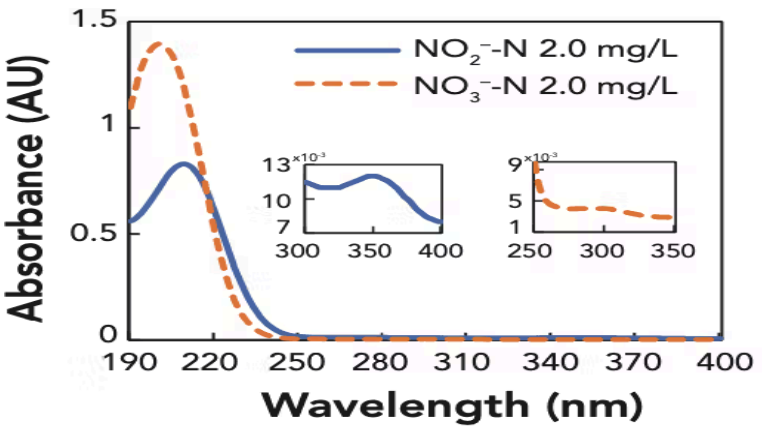

Рисунок 1.2 - Типовий спектр поглинання NO_3^- та NO_2^- в УФ діапазоні

Нітрит-іон (NO_2^-) має власний піковий максимум поглинання поблизу 210 нм, і його присутність накладається на корисний сигнал нітрату, спричиняючи адитивну похибку. Водночас важливою особливістю є те, що нітрити мають вторинну смугу поглинання в близькому ультрафіолеті. У практичних системах

цю властивість використовують для спектрального розділення компонентів: вимірювання на довжині хвилі 360 нм дозволяє оцінити вміст нітрит-іону і компенсувати його внесок у сумарний сигнал [34].

Прямий УФ-метод є достатньо чутливим, але його точність залежить від низки факторів. Типова межа виявлення сучасних сенсорів нітрату на рівні 0,6 мг/л NO_3^-. Водночас у природних водах виникають перешкоди, що погіршують вимір [35].

Основні чинники похибок:

- Колоїдно-органічні домішки (CDOM). Розчинені гумусові та фульвокислоти сильно поглинають УФ (особливо 220–300 нм), що спотворює спектр нітрату. Навіть при багатоканальних підходах помилки від органіки можуть сягати більше 10 %. Для зменшення впливу CDOM використовують компенсаційні канали: наприклад, методи подвійної довжини хвилі (220/275 нм) або багатофакторні моделі [33].
- Хлорид та броміди. Іони Cl^-, Br^- у морській воді мають суттєве УФ-поглинання у діапазоні нітратного сигналу. Тому у таких умовах необхідно застосовувати багатохвильове калібрування або хіміко-статистичні методи для розділення спектрів нітрату й сольових домішок [36].
- Нітрит (NO_2^-). Нітритний іон має свій максимум поглинання 210 нм. Отже за присутності NO_2^-, це призводить до завищення сигналу нітрату при вимірі на на довжинах хвиль 200–220 нм [33].
- Мутність. Зважені частинки викликають розсіювання УФ-променя і додаткові похибки. Цей шум, пов’язаний із колоїдами та зваженим осадом, може значно змінювати пропущену інтенсивність, особливо при одноканальному методі [37].
- Температура. Зміни температури води змінюють константи поглинання і показник заломлення, тому сучасні прилади зазвичай містять термокомпенсацію. Наприклад, математичні моделі враховують температурний вплив на поглинання нітрату та інших іонів у спектрі [38].

У комплексі ці фактори визначають реальну точність методу. Згідно з даними досліджень, за правильного калібрування та компенсації інтерференцій експериментальна точність прямого УФ-методу дозволяє досягти похибки виміру на рівні одиниць міліграм на літр у чистих розчинах, а у природних водах - близько 5–15 % при належному обліку завад. Для мінімізації цієї похибки та розробки ефективних алгоритмів компенсації критично важливим є детальний аналіз спектральних характеристик основних інтерферентів, що спотворюють корисний сигнал у робочому діапазоні [35-38].

Згідно зазначеному списку завад необхідно розглянути всі чинники які впливають на вимірювання нітратів в реальних водних системах в усьому діапазоні довжин хвиль які використовуються.

Гумінові та фульвові кислоти. Природні гумусові речовини дають дуже широкі ультрафіолетові спектри з експоненційним спадом поглинання при зростанні довжини хвилі (рис. 1.3).

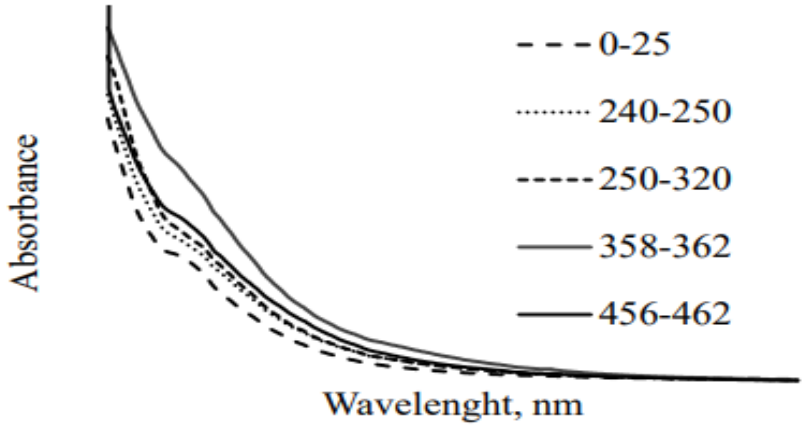

Рисунок 1.3 - Типовий спектр поглинання Гумінові та фульвові кислоти в УФ діапазоні

Вони мають піки близько 180 нм і додаткові смуги в області 205–250 нм. В даному оптичному діапазоні гуміни поглинають інтенсивно, що суттєво заважає визначенню NO_3^- у цій області оскільки вони створюють високий органічний фон. Натомість на 310 нм гумус майже прозорий його спектр у цій області дуже низький, тому вплив на цьому каналі мінімальний. Зазвичай фоновий внесок

органіки коригують подвійним вимірюванням: за стандартом АРНА сигнал на 220 нм коригувати значенням на 275 нм де NO_3^- майже не поглинає [39, 40].

Нітрит (NO_2^-). Нітрит має максимум поглинання близько 354 нм, віддалений від характерної смуги нітрату. Разом з тим у короткохвильовий ділянці ультрафіолету нижче 230 нм поглинання Нітриту є дуже інтенсивним, а в зоні 230–250 нм хоч і зменшується проте все ще залишається помітним, що може завищувати оцінку концентрації нітрату. На 310 нм внесок нітриту зазвичай менший, ніж у короткохвильовий частині спектра, тому сильне поглинання спостерігається саме поблизу 220–230 нм. Канал 275 нм мало чутливий до нітриту, але його поглинання не дорівнює нулю. На 365 нм поглинання нітриту слабке, однак належить до довгохвильового діапазону його смуги, тож повністю ігнорувати цей внесок не можна [33, 41].

Феноли та фенольні сполуки. Багато фенольних органічних забруднювачів мають піки поглинання у ближньому ультрафіолеті. Наприклад, фенол має сильный максимум близько 270 нм. У смузі 220–250 нм поглинання поступово зменшується від цього максимуму, але залишається помітним. Таким чином феноли також додають поглинання у 220–250 нм, створюючи сигнали нітрату. На 310 нм феноли майже не поглинають, тому їхній внесок на цьому каналі мінімальний. Компенсацію фенольного фону здійснюють через додатковий канал 275 нм, який фіксує сильний сигнал фенолу [42].

Поліфеноли рослинного походження мають спектри з двома піками близько 214 нм і 271 нм. Пік на 271 нм майже накладається на смугу 220–250 нм, тому дають дуже сильне поглинання в цій області. На 310 нм не впливають їхні смуги зникають вище 300 нм (рис.1.4)[43].

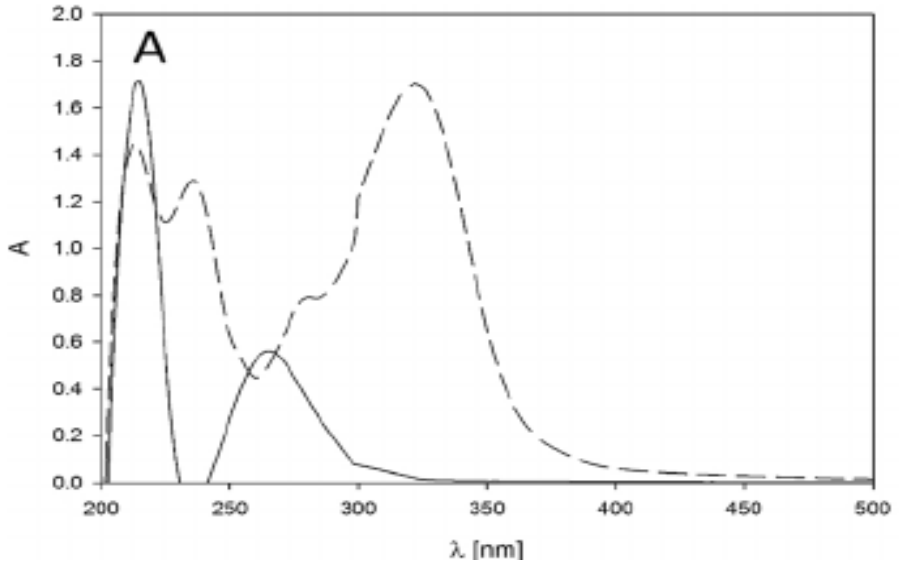

Рисунок 1.4 - Типовий спектр поглинання Танінової кислоти в УФ діапазоні

Довжина хвилі 275 нм охоплює їхній піковий максимум і дозволяє зареєструвати вплив поліфенолів. Таким чином таніни суттєво заважають на 220–250 нм, майже не заважають на 310 нм, а компенсація можлива через 275 нм канал.

Хлориди (Cl^-). Іони хлориду в діапазоні 200–400 нм практично не поглинають світло. Згідно зі стандартами, Cl^- абсолютно не мають смуг у 250–290 нм і навіть ближче до 220 нм їхнє поглинання нехтувано мале. Тому присутність Cl^- не створює жодної перешкоди ні на 220–250 нм, ні на 310 нм. Компенсація не потрібна – на каналах 275 та 365 нм сигнал хлориду також відсутн. [44].

Сульфати (SO_4^{2-}). Сульфатні іони аналогічно прозорі в ультрафіолетовому діапазоні понад 200 нм. Вони мають сильні смуги в глибокому ультрафіолетовому нижче 200 нм, але вище 200 нм їхній спектр плоский, а поглинання близьке до нуля. Отже на 220–250 нм і 310 нм SO_4^{2-} генерує сигнал близький до нуля. Їх не треба компенсувати – на 275 та 365 нм їхній внесок також нульовий. У природних концентраціях сульфати не створюють відчутних артефактів в УФ-аналізі нітрат. [45].

Залізо (Fe^{3+}). У воді залізо формується у гідроксокомплексах, які мають широкий ультрафіолетовий спектр. Наприклад, комплекс $Fe(OH)^{2+}$ має максимум

300 нм, що тягнеться до 400 нм. Це означає, що залізо дуже сильно поглинає 300–400 нм, зокрема на 310 нм його вплив буде суттєвим. У діапазоні 220–250 нм Fe^{3+} також має деяке поглинання, хоч і менш інтенсивне. Отже Fe^{3+} додає фон і у 220–250 нм, і особливо на 310 нм. Канал 275 нм фіксує частину його смуги, а на 365 нм його сигнал майже відсутній. Тому вплив Fe^{3+} коригувати через сигнал на довжині хвилі 275 нм [46].

Карбонати та гідроксид ($OH^-/CO_3^{2-}/HCO_3^-$). Аніони карбонатів і бікарбонатів мають сильне поглинання тільки в глибокому ультрафіолеті близько 200–220 нм. Без підкислення вони дають фон на 220 нм. Тому в методах УФ-аналізу воду підкислюють через що CO_3^{2-} конвертується в CO_2, OH^- нейтралізується, і їхній вплив усувається. На 310 нм ці іони не поглинають взагалі ихній вплив дорівнює нулю. На каналах 275 та 365 нм їхнього сигналу також немає [44].

Хромати ($CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-}$). Іони хромату, дихромату дають жовто-оранжевий розчин завдяки сильному поглинанню 350–400 нм. Частина їхнього спектра заходить і в ультрафіолет.

При наявності Cr(VI) на 310 нм спостерігається дуже сильне поглинання, що серйозно спотворює результат нітрату. У діапазоні 220–250 нм також помітне їх поглинання, яке дає додатковий фон на 220 нм.

Канал 275 нм фіксує частину їхньої смуги нижче основного піку, а на довжині хвилі 365 нм відповідає основному максимуму. Для компенсації впливу Cr(VI) використовують порівняння сигналів 275/365 нм, але повністю усунути його ефект у безреагентних системах важко [47].

Ароматичні сполуки. Багато органічних токсикантів нафтові ароматичні вуглеводні, ароматичні пестициди, азотовмісні ароматичні сполуки мають кон’юговані π-системи з максимумами поглинання у 220–300 нм.

Зазвичай вони дають піки 254–270 нм тому вони суттєво поглинають у смузі 220–250 нм, створюючи додаткове поглинання на цьому каналі. На 310 нм їхній ефект мінімальний.

Для компенсації ароматичних органіки також застосовують 275 нм та 365 нм [48]. Для систематизації виявлених спектральних закономірностей та оцінки

їхнього впливу на точність багатоканального методу, характеристики основних інтерферентів зведено в таблицю 1.3.

Проведений аналіз показав, що спектральне середовище природних вод є принципово неоднорідним і породжує різні за фізичною природою завади прямому УФ-визначенню нітратів.

Найбільш системний внесок формує хромофорна розчинена органічна речовина, яка істотно підвищує фон у ділянці 220–250 нм.

Таблиця 1.3 - Характеристика основних спектральних інтерферентів при визначенні нітратів

Інтерферент	Спектральна характеристика	Вплив на вимірювання
Гумінові та фульвокислоти	Мають експоненціальний спад поглинання. Інтенсивно поглинають у зоні 200–250 нм, майже прозорі на 310 нм.	Створюють сильний органічний фон, що адитивно маскує сигнал нітрату, викликаючи систематичну позитивну похибку.
Нітрити	Мають виражені піки поглинання поблизу 210 нм та 354 нм. Спектр частково перекривається з нітратами.	Призводять до завищення результатів на аналітичному каналі 310 нм через накладання довгохвильової частини спектра.
Залізо	Гідроксокомплекси заліза формують широкий пік поглинання в області 300–400 нм.	Суттєво поглинають на основній аналітичній довжині хвилі 310 нм, спотворюючи результат вимірювання.
Каламутність	Не селективне розсіювання світла зваженими частками по всьому діапазону. Інтенсивність спадає зі зростанням довжини хвилі.	Створює хибне поглинання, що імітує наявність нітратів. Вимагає компенсації через референтні канали.

Феноли та ароматика	Мають локальні максимуми поглинання в діапазоні 254–270 нм.	Створюють додатковий фон у зоні 220–250 нм, впливаючи на роботу алгоритмів компенсації органіки.
Хлориди та Сульфати	Практично прозорі у діапазоні вище 230 нм.	Не впливають на вимірювання у запропонованому методі на відміну від методів далекого УФ < 220 нм.

Саме тому використання довжин хвиль поблизу 266–275 нм як індикаторів органічного фону є обґрунтованим і технологічно доцільним. На противагу цьому, основні неорганічні аніони хлориди та сульфати вище 230 нм практично прозорі, тож їхній вплив на 310 нм є нехтувано малим. Критичними інтерферентами залишаються нітрити, що поглинають як у короткохвильовій ділянці, так і поблизу 350–360 нм, а також гідроксокомплекси Fe(III) та сполуки хрому (VI) з інтенсивними смугами у ближньому УФ-діапазоні. Узагальнення цих закономірностей безпосередньо визначає архітектуру безреагентної вимірювальної системи:

- аналітичний канал 310 нм забезпечує реєстрацію нітрату, але потребує корекції впливу NO_2^- та Fe(III);
- компенсувальні канали 265–275 нм надають інформацію про органічний фон.
- Ділянка 360–370 нм слугує для оцінювання розсіювання та виявлення довгохвильових інтерферентів;
- канали 390–400 нм використовуються як референт для контролю стабільності оптичного тракту та врахування некорельованих збурень.

У поєднанні з регресійними моделями таке багатоканальне зондування дозволяє розділити внески компонентів матриці та забезпечити відтворюваність вимірювань у складних матрицях без застосування реагентів.

Таким чином, встановлена спектральна неоднорідність природних вод та виявлені закономірності накладання інтерферуючих смуг визначають

пріоритетність розробки вимірювальних систем, заснованих на багатоканальному зондуванні. Такий підхід створює необхідні передумови для реалізації методів адаптивної компенсації завад, що є ключовим фактором забезпечення метрологічної надійності безреагентного аналізу нітратів у складних гідрохімічних середовищах. Виходячи з цього, насамперед необхідно формалізувати фізичні засади формування вимірювального сигналу, оскільки саме вони визначають вимоги до оптичного тракту, електроніки та алгоритмів обробки даних.

Висновки до розділу 1

Встановлено, що нітратне забруднення водних об’єктів є глобальною екологічною проблемою, спричиненою інтенсифікацією сільського господарства, урбанізацією та змінами клімату, що призводить до зростання ризиків для здоров'я населення та деградації екосистем. Сучасна нормативна база України та ЄС вимагає жорсткого контролю вмісту нітратів на рівні 50 мг/л, проте просторова неоднорідність забруднення та динаміка залпових скидів часто залишаються поза межами регламентного лабораторного контролю.

Проведений порівняльний аналіз методів кількісного визначення нітратів показав, що референтні методи забезпечують високу точність, але є тривалими, коштовними та потребують складної пробопідготовки з використанням токсичних реагентів, що унеможливлює їхнє широке застосування в автономних системах реального часу. Прямий метод УФ-спектрофотометрії визначено як найбільш перспективну технологічну основу для побудови інформаційно-вимірювальних систем експрес-контролю завдяки його швидкодії, безреагентності та потенціалу до повної автоматизації.

Метрологічний аналіз факторів впливу засвідчив, що головною перешкодою для широкого впровадження безреагентних оптичних сенсорів є низька селективність в умовах складних природних матриць. Доведено, що розчинена органічна речовина та каламутність створюють як адитивні, так і

мультиплікативні похибки, які можуть призводити до хибних результатів, що у кілька разів перевищують гранично допустимі концентрації.

На основі аналізу фізико-хімічних засад оптичного поглинання нітрат-іонів обґрунтовано вибір робочого спектрального діапазону 200–400 нм. Виявлено, що використання основної смуги поглинання 200–220 нм є обмеженим через сильне накладання спектрів нітритів, хлоридів та органіки, тоді як вторинна смуга поблизу 310 нм є більш придатною для вимірювання високих концентрацій у забруднених поверхневих водах за умови належної алгоритмічної компенсації.

Встановлено спектральну неоднорідність впливу основних інтерферентів: гумінових речовин, нітритів, комплексів заліза, що дозволило науково обґрунтувати архітектуру багатоканальної ІВС. Визначено функціональну роль спектральних каналів: канал 310 нм – аналітичний, канали 265–275 нм – індикатори органічного фону, 365 нм – контроль розсіяння та каламутності, 405 нм – референтний канал для моніторингу апаратної стабільності та дрейфу.

Таким чином, результати аналізу літературних джерел підтверджують актуальність розробки ІВС визначення нітратів, яка поєднує багатоканальне УФ-зондування з удосконаленими алгоритмами обробки спектральної інформації для забезпечення метрологічної надійності експрес-контролю у складних водних середовищах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Frink, C. R., Waggoner, P. E., & Ausubel, J. H. (1999). Nitrogen fertilizer: Retrospect and prospect. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 96(4), 1175-1180. doi: 10.1073/pnas.96.4.1175.
2. European Environment Agency. (2023). Nitrate in groundwater. Отримано з https://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/nitrate-in-groundwater-8th-eap (дата звернення: 13.02.2026).
3. Ward, M. H., Jones, R. R., Brender, J. D., de Kok, T. M., Weyer, P. J., Nolan, B. T., Villanueva, C. M., & van Breda, S. G. (2018). Drinking Water Nitrate and Human Health: An Updated Review. International Journal of Environmental Research and Public Health, 15(7), 1557. doi: 10.3390/ijerph15071557.
4. Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України. (2021). Про затвердження Правил охорони поверхневих та підземних вод від забруднення нітратами із сільськогосподарських джерел (Наказ № 809, 6 грудня). Отримано з https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0034-22 (дата звернення: 13.02.2026).
5. Wang, J., Liu, X., Beusen, A. H. W., & Middelburg, J. J. (2023). Surface-water nitrate exposure to world populations has expanded and intensified during 1970–2010. Environmental Science & Technology, 57(48), 19395-19406. doi: 10.1021/acs.est.3c06150.
6. Council of the European Communities. (1991). Council Directive 91/676/EEC of 12 December 1991 concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources. Отримано з https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:01991L0676-20081211 (дата звернення: 13.02.2026).
7. Угода про асоціацію між Україною, з однієї сторони, та Європейським Союзом, Європейським співтовариством з атомної енергії і їхніми державами-членами, з іншої сторони (2014, 27 червня). Отримано з

https://www.kmu.gov.ua/storage/app/sites/1/ugoda-pro-asociaciyu/00ukraine-euassociationagreementbody.pdf (дата звернення: 13.02.2026).

8. Bulana, O., Diachenko, S., Melnyk, V., & Naumenko, D. (2024). Institutional model of EU accession negotiation: lessons for Ukraine. Отримано з https://ucep.org.ua/wp-content/uploads/2024/11/eng_institutional-model-of-eu-accession-negotiation-lessons-for-ukraine_web.pdf
9. Міністерство охорони здоров'я України. (2010). Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною (Державні санітарні норми та правила ДСанПіН 2.2.4-171-10, Наказ № 400, 12 травня). Отримано з https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10 (дата звернення: 13.02.2026).
10. Becker, T., & Klinger, G. (2024). What you should know about Minnesota's nitrogen fertilizer application restrictions. Minnesota Crop News. Отримано з https://blog-crop-news.extension.umn.edu/2020/08/minnesotas-nitrogen-fertilizer.html (дата звернення: 13.02.2026).
11. United States Environmental Protection Agency. (2025). Sources and solutions: Agriculture. Отримано з https://www.epa.gov/nutrientpollution/sources-and-solutions-agriculture (дата звернення: 13.02.2026).
12. Fogarasi, E., Fülöp, I., Marcu, E., & Croitoru, M. D. (2016). Presence of nitrate and nitrite in well water in Mureş County. Acta Medica Marisiensis, 62(1), 78-81. doi: 10.1515/amma-2015-0063.
13. Setiowati, Roto, & Wahyuni, E. T. (2016). Monitoring kadar nitrit dan nitrat pada air sumur di daerah Catur Tunggal Yogyakarta dengan metode spektrofotometri UV-VIS. Jurnal Manusia dan Lingkungan, 23(2), 143-148. doi: 10.22146/jml.18784.
14. Sukar, A. T., Tligaswati, I., & Inswiasri. (1991). Evaluasi pencemaran nitrat-nitrit pada air minum PDAM di DKI Jakarta. Buletin Penelitian Kesehatan, 19(2), 31-35. Отримано з https://media.neliti.com/media/publications-test/20537-evaluasi-pencemaran-nitrat-nitrit-pada-a-0afff482.pdf. (дата звернення: 13.02.2026).

15. Amouei, A., Mohammadi, A. A., Koshki, Z., Asgharnia, H. A., Fallah, S. H., & Tabarinia, H. (2011). Nitrate and nitrite in available bottled water in Babol (Mazandaran Iran) in summer 2010. Majallah-i Dānishgāh-i ʻUlūm-i Pizishkī-i Bābul, 14(1), 64-70. Отримано з http://jbums.org/index.php?slc_lang=en&sid=1 (дата звернення: 13.02.2026).
16. Sipahi, H., Charehsaz, M., Ölçek, R. C., Atakci, S., & Aydın, A. (2016). Total nitrite and nitrate levels in public water supplies of Istanbul city. Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences, 13(2), 167-172. doi: 10.5505/tjps.2016.09797.
17. Ovez, B., Yuksel, M., Saglam, M., Alyanak, I., & Türkman, A. (2002). Monitoring of nitrate and pesticide concentration in water supplies of the Agean region. In D. Camarda & L. Grassini (Eds.), Coastal zone management in the Mediterranean region (pp. 65-70). CIHEAM. Отримано з http://om.ciheam.org/article.php?IDPDF=3001733 (дата звернення: 13.02.2026).
18. Wang, H., Ju, A., & Wang, L. (2021). Ultraviolet spectroscopic detection of nitrate and nitrite in seawater simultaneously based on partial least squares. Molecules, 26(12), 3685. doi: 10.3390/molecules26123685.
19. Dong, J., Tang, J., Wu, G., Xin, Y., Li, R., & Li, Y. (2024). Effective correction of dissolved organic carbon interference in nitrate detection using ultraviolet spectroscopy combined with the equivalent concentration offset method. RSC Advances, 14(8), 5370-5379. doi: 10.1039/d3ra08000e.
20. Michalski, R. (2018). Ion chromatography applications in wastewater analysis. *Separations, 5*(1), 16. doi: 10.3390/separations5010016.
21. United States Environmental Protection Agency. Determination of inorganic anions by ion chromatography (EPA Method 300.1). 1997. URL: https://19january2021snapshot.epa.gov/sites/static/files/2015-08/documents/method_300-1_1997.pdf (дата звернення: 14.02.2026).
22. United States Environmental Protection Agency. Determination of Nitrate-Nitrite Nitrogen by Automated Colorimetry (EPA Method 353.2). Revision 2.0. 1993. URL:

https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/method_353-2_1993.pdf (дата звернення: 14.02.2026).

23. NEMI (National Environmental Methods Index). Method Summary 5251: Nitrate by Cadmium Reduction. URL: https://www.nemi.gov/methods/method_summary/5251 (дата звернення: 14.02.2026).
24. Hach Company. Nitrate Reagent Set, Cadmium Reduction, Low Range. Product No. 2429800. URL: https://www.hach.com/p-nitrogen-nitrate-reagent-set-lr-10-ml-cadmium-reduction/2429800 (дата звернення: 14.02.2026).
25. NEMI (National Environmental Methods Index). Method Summary 4708: 4500-NO_3^- E. Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method. 2017. URL: https://www.nemi.gov/methods/method_summary/4708/ (дата звернення: 14.02.2026).
26. American Public Health Association. Method 4500-NO_3^- E: Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd Edition. 2017. URL: https://www.standardmethods.org/doi/10.2105/SMWW.2882.089 (дата звернення: 14.02.2026).
27. YSI (Xylem Inc.). Nitrate Measurement by Direct Optical Sensing. URL: https://www.ysi.com/parameters/nitrate (дата звернення: 14.02.2026).
28. Truman State University, ChemLab. Environmental Chemistry Methods: Nitrate/Nitrite by UV Absorption. 2015. URL: https://chemlab.truman.edu/files/2015/07/Environmental-Chem-Methods.pdf (дата звернення: 14.02.2026).
29. Hach. NT3100sc UV Nitrate Sensors. URL: https://uk.hach.com/p-nt3100sc-uv-nitrate-sensors/LXV448.99.11001 (дата звернення: 14.02.2026).

30. Hach. Nitratax clear sc Nitrate Sensor. URL: https://uk.hach.com/p-nitratax-clear-sc-nitrate-sensor/LXV420.99.50001 (дата звернення: 14.02.2026).
31. Snazelle T. T. The Effect of Suspended Sediment and Color on Ultraviolet Spectrophotometric Nitrate Sensors : U.S. Geological Survey Open-File Report 2016–1014. Reston, Virginia : U.S. Geological Survey, 2016. 10 p. URL: https://pubs.usgs.gov/of/2016/1014/ofr20161014.pdf (дата звернення: 14.02.2026).
32. YSI (Xylem Inc.). NitraVis UV Nitrate Sensors. URL: https://www.ysi.com/nitravis (дата звернення: 14.02.2026).
33. Zhang H., Wu Q., Li Y. Simultaneous Detection of Nitrate and Nitrite Based on UV Absorption Spectroscopy and Machine Learning. Spectroscopy Supplements (Advances in UV-vis-NIR Spectroscopy). 2021. Vol. 36, Iss. S12. URL: https://www.spectroscopyonline.com/view/simultaneous-detection-of-nitrate-and-nitrite-based-on-uv-absorption-spectroscopy-and-machine-learning (дата звернення: 14.02.2026).
34. TriOS Mess- und Datentechnik GmbH. OPUS : Operating Instructions. 2025. 72 p. URL: https://trios.de/wp-content/uploads/2025/05/D01-049en202504-OPUS-Manual.pdf (дата звернення: 14.02.2026).
35. YSI (Xylem Inc.). EXO NitraLED UV Nitrate Sensor. URL: https://www.ysi.com/exo/nitraled (дата звернення: 13.02.2026).
36. Wang H., Ju A., Wang L. Ultraviolet Spectroscopic Detection of Nitrate and Nitrite in Seawater Simultaneously Based on Partial Least Squares. Molecules. 2021. Vol. 26, Iss. 12. Art. 3685. doi: 10.3390/molecules26123685
37. Защепкіна Н., Мельниченко Д. Визначення концентрації нітратів у воді методом багатоканального УФ-аналізу [Електронний ресурс] Вісник Київського політехнічного інституту. Серія Приладобудування. 2025. Вип. 69(1). С. 23–29. – Режим доступу:

https://doi.org/10.20535/1970.69(1).2025.331822 (фахове видання, ISSN 0321-2211)

38. Arai R., Sakai T., Nishida Y., Inada M. In situ temperature-compensated ultraviolet spectrophotometry to estimate nitrate and chloride concentrations in estuarine seawater with different salinity and composition. Journal of Environmental Management. 2023. Vol. 344. Art. 118689. doi: 10.1016/j.jenvman.2023.118689.
39. Purmalis O., Klavins M. Comparative study of peat humic acids by using UV spectroscopy. Proceedings of the 1st Annual International Interdisciplinary Conference, AIIC 2013 (24–26 April 2013, Azores, Portugal). Azores, 2013. P. 857–866. URL: https://eujournal.org/index.php/esj/article/view/1527/1536 (дата звернення: 14.02.2026)
40. Dong J., Tang J., Wu G. [et al.]. Effective correction of dissolved organic carbon interference in nitrate detection using ultraviolet spectroscopy combined with the equivalent concentration offset method. RSC Advances. 2024. Vol. 14, Iss. 8. P. 5370–5379. doi: 10.1039/D3RA08000E.
41. Jankowski J. J., Kieber D. J., Mopper K. Nitrate and Nitrite Ultraviolet Actinometers. Photochemistry and Photobiology. 1999. Vol. 70, Iss. 3. P. 319–328. URL: https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=6e5548e43c21ce141b72dad231bc430826e50e44 (дата звернення: 14.02.2026).
42. Loughrey S., Matlock B. Acclaro phenol contaminant ID : Detection of phenol in nucleic acid samples using the NanoDrop One spectrophotometer. Technical Note: 52918. Thermo Fisher Scientific, 2017. 6 p. URL: https://www.mgp.cz/wp-content/uploads/2020/03/Acclaro_fenol_ID.pdf (дата звернення: 14.02.2026).
43. Barbasz A., Oćwieja M., Barbasz J. Cytotoxic Activity of Highly Purified Silver Nanoparticles Sol Against Cells of Human Immune System. Applied Biochemistry and Biotechnology. 2015. Vol. 176. P. 817–834. doi: 10.1007/s12010-015-1613-3.

44. Truman State University, ChemLab. Environmental Chemistry Methods: Nitrate/Nitrite by UV Absorption. 2015. 21 p. URL: https://chemlab.truman.edu/files/2015/07/Environmental-Chem-Methods.pdf (дата звернення: 14.02.2026).
45. Labsphere, Inc. Reflectance Coatings and Materials : Technical Guide. 2024. URL: https://www.labsphere.com/wp-content/uploads/2024/05/ReflectanceCoatingsMaterialsTechGuideRev04.pdf (дата звернення: 14.02.2026).
46. Loures C. C. A., Alcântara M. A. K., Izário Filho H. J. [et al.]. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. International Review of Chemical Engineering (IRECHE). 2013. Vol. 5, No. 2. P. 102–120. doi: 10.15866/ireche.v5i2.6909
47. Burke R. W., Mavrodineanu R. Acidic Potassium Dichromate Solutions as Ultraviolet Absorbance Standards. Journal of Research of the National Bureau of Standards — A. Physics and Chemistry. 1976. Vol. 80A, No. 4. P. 631–636. doi: 10.6028/jres.080A.062
48. Cieslewicz J., Gonet S. S., Marszelewski W. Differences in the properties of the bottom sediments in the system of Wdzydze Lakes (Northern Poland). Soil and Water Research. 2008. Vol. 3, Iss. 1. P. 21–30. doi: 10.17221/2095-SWR.

РОЗДІЛ 2
МОДЕЛЮВАННЯ ТА АНАЛІЗ ВИМОГ ДО ІНФОРМАЦІЙНО ВИМІРЮВАЛЬНОЇ СИСТЕМИ

Метод оперативного вимірювання концентрації нітрат-іонів у водному середовищі заснований на функціональній залежності поглинання ультрафіолетового випромінювання водною матрицею від концентрації розчинених нітратів. Провівши вимірювання інтенсивності ультрафіолетового випромінювання, яке пройшло крізь дослідний зразок води, та порівнявши його з інтенсивністю випромінювання, яке падає на розчин, за відповідною функціональною залежністю визначається шукана концентрація цільового компонента.

2.1 Базова модель формування оптичного сигналу

Розглянемо теоретичні засади запропонованого оптичного методу оперативного вимірювання концентрації нітратів. Ослаблення монохроматичного випромінювання речовиною визначається законом Бугера-Ламберта-Бера, який зв’язує вихідну та вхідну інтенсивність оптичного випромінювання, при його проходженні через речовину:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-k(\lambda)Cl,} \qquad (2.1)$$

де $I_0(\lambda)$ - інтенсивність випромінювання, яке падає на речовину, l - довжина оптичного шляху, C - концентрація речовини,

$k(\lambda)$ - натуральний коефіцієнт поглинання речовини.

Закон Бугера-Ламберта-Бера може бути записаний з використанням десяткових логарифмів:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot 10^{-\varepsilon(\lambda)Cl}, \quad (2.2)$$

де λ - довжина хвилі оптичного випромінювання;

ε(λ) - коефіцієнт екстинкції, який є функцією довжини хвилі оптичного випромінювання [1].

Пропускання речовиною випромінювання характеризується коефіцієнтом пропускання, який визначається як:

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}. \quad (2.3)$$

Важливою характеристикою речовини є її оптична густина, яка визначається за виразом:

$$A(\lambda) = -\ lgT(\lambda) = \varepsilon(\lambda)Cl. \quad (2.4)$$

Проходячи через розчин з n компонентів, випромінювання кожним з них поглинається по-різному.

Результуюче поглинання отримується адитивним накладенням окремих компонентів. Відповідно, оптична густина n-компонентної суміші визначається за виразом:

$$A(\lambda) = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i(\lambda) C_i l, \quad (2.5)$$

де $\varepsilon_i(\lambda)$ - коефіцієнт екстинкції і-того компоненту суміші,

C_i - концентрація і-того компоненту суміші [2].

Для реального водного середовища, відповідно, його оптична густина визначається за виразом:

$$A(\lambda) = \varepsilon_{NO3}(\lambda) C_{NO3} l + \varepsilon_{CDOM}(\lambda) C_{CDOM} l + S(\lambda) + B(\lambda), \quad (2.6)$$

де $\varepsilon_{NO3}(\lambda)$ - коефіцієнт екстинкції нітрат-іонів, $C_{NO3} l$ - концентрація нітрат-іонів у розчині, $\varepsilon_{CDOM}(\lambda)$ - коефіцієнт екстинкції розчиненої органічної речовини, C_{CDOM} -

еквівалентна концентрація органіки, $S(\lambda)$ - складова оптичної густини, зумовлена розсіянням на мікрочастинках, $B(\lambda)$ - адитивна складова апаратного дрейфу [3].

Оскільки для забезпечення селективності вимірювання проводяться на декількох фіксованих довжинах хвиль, а саме:

$\lambda_1 = 265, \lambda_2 = 310, \lambda_3 = 365, \lambda_4 = 405$ нм, розгорнута система рівнянь у матричній формі набуває вигляду:

$$\begin{bmatrix} A(\lambda_1) \\ A(\lambda_2) \\ A(\lambda_3) \\ A(\lambda_4) \end{bmatrix} = l \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_{NO_3}(\lambda_1) & \varepsilon_{CDOM}(\lambda_1) \\ \varepsilon_{NO_3}(\lambda_2) & \varepsilon_{CDOM}(\lambda_2) \\ \varepsilon_{NO_3}(\lambda_3) & \varepsilon_{CDOM}(\lambda_3) \\ \varepsilon_{NO_3}(\lambda_4) & \varepsilon_{CDOM}(\lambda_4) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} C_{NO_3} \\ C_{CDOM} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} S(\lambda_1) \\ S(\lambda_2) \\ S(\lambda_3) \\ S(\lambda_4) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} B(\lambda_1) \\ B(\lambda_2) \\ B(\lambda_3) \\ B(\lambda_4) \end{bmatrix}. \quad (2.7)$$

Вираз (2.7) є математичною моделлю поглинання оптичного випромінювання багатокомпонентним водним розчином. Цей вираз зв’язує інтенсивність оптичного випромінювання, що проходить крізь розчин, з концентрацією нітратів та фонових домішок у розчині.

При використанні фотоприймача на основі пари фотодіод – операційний підсилювач, його вихідна напруга, у першому наближенні, зв’язана з інтенсивністю випромінювання співвідношенням:

$$U_F(\lambda) = S_I(\lambda) S_F R_{OS} I(\lambda) + U_{dark}, \quad (2.6)$$

де $S_I(\lambda)$ - інтегральна струмова чутливість фотодіоду, S_F - площа фоточутливого шару фотодіоду, що освітлюється, R_{OS} - опір в колі зворотного зв’язку операційного підсилювача, U_{dark} - напруга, зумовлена наявністю темнового струму детектора.

Після алгоритмічного віднімання темнової складової U_{dark}, підставимо (2.2) до (2.8) та отримаємо залежність вихідної напруги фотоприймача на основі пари фотодіод – операційний підсилювач від концентрації досліджуваних компонентів у водному середовищі:

$$U_F(\lambda) = S_I(\lambda) S_F R_{OS} I_0(\lambda) \cdot 10^{-(\varepsilon_{NO3}(\lambda) C_{NO3} l + \varepsilon_{CDOM}(\lambda) C_{CDOM} l + S(\lambda) + B(\lambda))}. \quad (2.9)$$

Отримане рівняння (2.9) являє собою повну математичну модель вимірювального каналу ІВС, яка встановлює аналітичний зв'язок між первинним електричним сигналом на виході фото приймального тракту та фізико-хімічними параметрами досліджуваного водного середовища [4].

Як видно з виразу, корисний інформаційний параметр - концентрація нітрат-іонів C_{NO3} - знаходиться у показнику степеня і зазнає експоненційного впливу як з боку мультиплікативних апаратних коефіцієнтів, так і з боку спектральних завад: органічного фону C_{CDOM}, неселективного розсіяння $S(\lambda)$ та аппаратного дрейфу B(λ).

Розв'язання рівняння (2.9) відносно цільового параметра C_{NO3} при використанні лише однієї робочої довжини хвилі є математично недовизначеною задачею, оскільки кількість невідомих факторів впливу значно перевищує кількість вимірювальних каналів.

Саме тому для забезпечення необхідної селективності та інваріантності вимірювань до впливу неконтрольованих матричних завад виникає фундаментальна потреба у застосуванні багато хвильового зондування.

Попереднє алгоритмічне логарифмування сигналів (2.4) дозволяє лінеаризувати експоненційну модель, а перехід до векторного простору ознак на чотирьох фіксованих довжинах хвиль створює необхідну інформаційну надлишковість. Це формує теоретичне підґрунтя для подальшої математичної декомпозиції сумарного оптичного сигналу та розробки методів спектральної компенсації, що детально розглядається у наступному підрозділі.

2.2. Моделювання вектора ознак та декомпозиція оптичних завад

Для визначення концентрації нітрат-іонів за допомогою отриманої математичної моделі вимірювального каналу необхідно забезпечити селективність вимірювання. У реальному водному середовищі завжди присутні неконтрольовані фонові складові: розчинена органічна речовина (CDOM), мутність та апаратний дрейф базової лінії.

З метою виділення корисного сигналу на фоні цих завад, вимірювальний контроль оптичної густини здійснюється на декількох фіксованих довжинах хвиль.

Як було встановлено за результатами аналізу фізико-хімічних засад оптичного поглинання (підрозділ 1.3, рис. 1.2 та рис. 1.3), аналітичний сигнал нітрат-іонів має виражений локальний екстремум в області 300–310 нм. Разом з тим, сумарний виміряний сигнал суттєво спотворюється внаслідок накладання поглинання CDOM, яке домінує в короткохвильовій ділянці спектра, та неселективного розсіяння, яке формує широкосмуговий зсув у всьому досліджуваному діапазоні. Відповідно до цього, для побудови математичної моделі сформовано інформативний вектор з трьох робочих довжин хвиль: $\lambda_1 = 265$ нм, $\lambda_2 = 310$ нм та $\lambda_3 = 365$ нм.

Для усунення впливу нестабільності параметрів вимірювального тракту та компенсації темнового струму U_{dark}, алгоритм первинної обробки ІВС передбачає формування референсних значень бланка $U_B(\lambda_i)$ на деіонізованій воді. Нормоване значення оптичної густини $A(\lambda_i)$ для кожного і-го спектрального каналу визначається за виразом:

$$A(\lambda_i) = -\ lg\frac{U_s(\lambda_i)-U_{dark}}{U_B(\lambda_i)-U_{dark}}, \qquad (2.10)$$

де $U_S(\lambda_i)$ – напруга сигналу на виході фотоприймача під час вимірювання досліджуваної проби на і-тій довжині хвилі.

Підставивши нормоване значення (2.10) у базову адитивну модель, отримаємо загальний вираз оптичної густини для будь-якого з обраних спектральних каналів:

$$A(\lambda_i) = \varepsilon_{NO3}(\lambda_i)C_{NO3}l + \varepsilon_{CDOM}(\lambda_i)C_{CDOM}l + S(\lambda_i) + B(\lambda_i), \qquad (2.11)$$

де $S(\lambda_i)$ та $B(\lambda_i)$ - еквівалентні значення втрат на розсіяння та апаратного дрейфу на відповідній довжині хвилі.

Для обраного вектора з трьох спектральних каналів розгорнута математична модель у вигляді системи рівнянь набуває вигляду:

$$\begin{cases} A(265) = \varepsilon_{NO_3}(265)C_{NO_3}l + \varepsilon_{CDOM}(265)C_{CDOM}l + S(265) + B(265) \\ A(310) = \varepsilon_{NO_3}(310)C_{NO_3}l + \varepsilon_{CDOM}(310)C_{CDOM}l + S(310) + B(310) \\ A(365) = \varepsilon_{NO_3}(365)C_{NO_3}l + \varepsilon_{CDOM}(365)C_{CDOM}l + S(365) + B(365). \end{cases} \qquad (2.12)$$

Згідно з проаналізованими у першому розділі спектральними характеристиками (рис. 1.2, рис. 1.3), в області довжин хвиль понад 360 нм власне поглинання нітратів та органічної речовини практично відсутнє, тобто коефіцієнти екстинкції ε_{NO3} та ε_{CDOM} прямують до нуля. Завдяки цій властивості, третє рівняння системи (2.12) для довгохвильового каналу суттєво спрощується і трансформується у скалярний вираз:

$$A(365) = S(365) + B(365). \qquad (2.13)$$

Таке представлення дозволяє перевести складні мультиплікативні впливи вимірювального тракту у простір адитивних ознак, що є необхідною умовою для подальшого застосування методів спектральної компенсації [4, 5].

Для виділення корисного аналітичного сигналу, пропорційного концентрації нітрат-іонів C_{NO3}, із загальної системи рівнянь (2.12) виникає необхідність застосування спеціалізованих алгоритмів спектральної компенсації матричних завад. Математичне обґрунтування цих алгоритмів базується на алгебраїчних перетвореннях сформованого вектора ознак.

Метод диференційної компенсації адитивних завад. Неселективне розсіяння на мікрочастинках та апаратний дрейф базової лінії формують широкосмуговий фон. У вузькому спектральному діапазоні між основним аналітичним λ_2 = 310 нм та λ_3 = 365 нм каналами цей фон змінюється повільно.

Для побудови моделі компенсації приймається припущення про квазістаціонарність сумарної завади на сусідніх довжинах хвиль, що математично описується наближеною рівністю:

$$S(310) + B(310) \approx S(365) + B(365). \quad (2.14)$$

Враховуючи умову (2.14), розроблено метод диференційної компенсації. Диференційна ознака обчислюється шляхом віднімання рівняння (2.13) від другого рівняння системи (2.12):

$$\Delta A_{310-365} = A_{310} - A_{365} \approx \varepsilon_{NO3}(310) C_{NO3} l + \varepsilon_{CDOM}(310) C_{CDOM} l. \quad (2.15)$$

Отриманий вираз (2.15) математично доводить, що диференційна операція з використанням довгохвильового референтного каналу дозволяє повністю усунути постійний адитивний зсув базової лінії, викликаний мутністю, зберігаючи при цьому корисний сигнал нітрат-іонів та залишковий вплив органіки. Аналогічним чином, різницева ознака $\triangle A_{310\text{-}365}$ може застосовуватися для часткового пригнічення експоненційного внеску органічної речовини [3].

Метод локальної спектральної кривизни. За наявності складної водної матриці, що поєднує одночасний вплив розчиненої органіки та мутності, сумарний спектр завад у діапазоні 265–365 нм можна з достатньою точністю апроксимувати лінійною функцією. Оскільки спектр поглинання нітрат-іонів має яскраво виражений екстремум, розроблено метод виділення цього аналітичного піку за допомогою обчислення дискретної локальної спектральної кривизни K.

Для обраної тріади довжин хвиль (265, 310 та 365 нм) кривизна формалізується виразом:

$$K = 2 \cdot A(310) - (A(265) + A(365)). \quad (2.16)$$

Підставивши відповідні елементи системи (2.12) у вираз (2.16) та враховуючи властивість лінійності сумарного фону, а також нульове поглинання нітратів на 365 нм, отримуємо результуюче рівняння:

$$K = 2 \cdot \varepsilon_{NO3}(310) C_{NO3} l - \varepsilon_{NO3}(265) C_{NO3} l. \quad (2.17)$$

Аналіз виразу (2.17) показує, що ознака спектральної кривизни K є прямо пропорційною виключно концентрації нітрат-іонів C_{NO3}.

Цей метод забезпечує математичну інваріантність процесу вимірювання до будь-яких матричних завад, що мають плавний лінійний спектральний нахил [5].

Метод діагностичних спектральних відношень

Для автоматичної класифікації домінуючого типу завади у досліджуваній пробі та адаптивного вибору алгоритму обробки, розроблено підхід із застосуванням нелінійних відносних ознак:

$$R_{org} = \frac{A(310)}{A(265)}, \; R_{turb} = \frac{A(310)}{A(365)} . \quad (2.18)$$

Зменшення безрозмірного параметра R_{org} свідчить про домінування органічного фону у досліджуваному розчині, тоді як стабілізація відношення R_{turb} вказує на переважання неселективного розсіяння.

У розробленій ІВС ці відношення (2.18) виконують роль об'єктивних діагностичних критеріїв якості вимірювання, що дозволяють відбраковувати недостовірні результати ще до етапу розрахунку концентрації.

Таким чином, розроблена математична модель формування вектора ознак та обґрунтовані алгоритми алгебраїчної спектральної компенсації (2.14 – 2.18) створюють цілісне теоретичне підґрунтя.

Запропонований математичний апарат дозволяє перейти від первинних спотворених апаратних сигналів до скоригованих величин, що забезпечує високу достовірність визначення концентрації нітрат-іонів.

Отримані результати є алгоритмічною базою для проектування програмного забезпечення мікроконтролера вимірювальної системи.

Для кількісної перевірки розроблених методів спектральної компенсації, валідації інформативних ознак та побудови регресійних залежностей використовується спеціалізоване програмне забезпечення на базі мови програмування Python.

Зокрема, застосовується такий набір інструментів:

- Pandas: використовується для агрегації часових рядів, фільтрації викидів та формування навчальних вибірок [6];
- Scikit-learn: застосовується для побудови еталонних моделей множинної лінійної регресії (MLR). Порівняння точності прогнозу MLR із результатами запропонованих алгебраїчних формул (різниці, кривизна) дозволяє визначити оптимальну складність алгоритму, достатню для імплементації в обчислювальне ядро мікроконтролера [4, 7, 8];
- Matplotlib: забезпечує візуалізацію спектральних залежностей та аналіз похибок моделей [5, 9, 10].

Застосування наведеного математичного апарату у поєднанні з потужним програмним інструментарієм дозволяє перейти від теоретичних припущень до міцної доказової бази.

Комплексне використання методів попередньої обробки, спектрального аналізу та регресійного моделювання дає змогу не просто фіксувати оптичний відгук, а й кількісно оцінювати його достовірність, ефективно відокремлюючи корисний сигнал від шуму та матричних завад.

Таким чином, сформульована математична модель формалізує вимоги до апаратної архітектури системи.

Вона науково обґрунтовує конфігурацію оптичного блоку з чітко визначеними робочими довжинами хвиль 265, 310, 365 та 405 нм, визначає межі

динамічного діапазону та встановлює необхідний рівень стабільності вимірювального тракту.

Отримані теоретичні висновки слугують інженерним базисом для наступного етапу роботи - проектування експериментального стенду та проведення натурних випробувань з метою практичної верифікації розроблених методів.

Висновки до розділу 2

Розроблено базову математичну модель вимірювального каналу ІВС та обґрунтовано триетапний алгоритм попередньої обробки первинних сигналів: оцінка темнового рівня, формування референтного бланка на деіонізованій воді та розрахунок нормованих інтенсивностей. Доведено, що використання математичної моделі вимірювального каналу ІВС дозволяє усунути систематичні адитивні похибки та компенсувати спектральну нерівномірність вимірювального тракту.

На основі аналізу фізико-хімічних засад поглинання науково обґрунтовано вибір робочих довжин хвиль та визначено їхні функціональні ролі в системі: 310 нм виступає основним аналітичним каналом, 265 нм – індикатором органічного фону, 365 нм – референтним каналом контролю розсіяння та мутності. Канал 405 нм виділено на системний рівень для незалежного моніторингу загальної апаратної стабільності.

Математично доведено доцільність переходу від первинних напруг до простору базових оптичних густин. Показано, що таке логарифмічне перетворення дозволяє лінеаризувати експоненційну модель поглинання, перевівши складні мультиплікативні впливи (старіння джерел, забруднення

оптичних вікон) в адитивну шкалу, та сформувати систему лінійних рівнянь для декомпозиції завад.

Сформульовано та алгебраїчно доведено методи підвищення селективності ІВС: диференційний метод для придушення широкосмугового адитивного фону, метод локальної спектральної кривизни для забезпечення інваріантності вимірювань до лінійного нахилу спектрів завад, та використання спектральних відношень як об'єктивних критеріїв класифікації типу водної матриці.

Визначено метрологічні вимоги до алгоритмічного забезпечення мікроконтролера, що включають необхідність адаптивного керування динамічним діапазоном та статистичного очищення вибірок методами усіченого середнього і медіанної фільтрації для мінімізації впливу імпульсних завад і шумів квантування.

Запропоновано методологію верифікації розроблених математичних моделей із використанням сучасних інструментів інтелектуального аналізу даних (бібліотеки Pandas, Scikit-learn мови Python). Застосування еталонних моделей множинної лінійної регресії (MLR) забезпечує вибір оптимальних за обчислювальною складністю алгоритмів обробки, придатних для імплементації в ядро мікроконтролера.

Таким чином, розроблена математична модель формалізує вимоги до архітектури ІВС, науково обґрунтовує склад її оптичного блоку та створює цілісне теоретичне підґрунтя для проектування експериментального стенду і проведення натурних випробувань.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Рудько Г. Ю. Бугера – Ламберта – Бера закон. Велика українська енциклопедія. URL: https://vue.gov.ua/Бугера–Ламберта–Бера_закон (дата звернення: 13.02.2026).
2. Кулаков П.І. Методи та засоби контролю параметрів технологічного процесу виробництва коров'ячого молока. Дис..ступеня д-ра техн. наук, спец. 05.11.13-прилади і методи контролю та визначення складу речовин. ВНТУ–2016. –781С.
3. Защепкіна Н. М., Мельниченко Д. С. Автономна спектрофотометрична система для аналізу нітратів і нітритів у воді. Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. 2024. № 3. С. 29–33. doi: 10.31891/2219-9365-2024-79-3.
4. Защепкіна Н. М., Мельниченко Д. С. Визначення концентрації нітратів у воді методом багатоканального УФ-аналізу. Вісник Київського політехнічного інституту. Серія Приладобудування. 2025. Вип. 69(1). С. 23–29. doi: 10.20535/1970.69(1).2025.331822.
5. Защепкіна Н. М., Мельниченко Д. С. Розробка стійкої спектральної ознаки для безреагентного моніторингу нітратів у складних матрицях. Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. 2025. Т. 84, № 4. С. 95–98. doi: 10.31891/2219-9365-2025-84-11.
6. Pandas IV: Time Series. ACME Labs (BYU). URL: https://acme.byu.edu/0000017a-17ef-d8b9-adfe-77ef20f40001/temp-pdf (дата звернення: 13.02.2026).
7. sklearn.linear_model.LinearRegression. scikit-learn 1.8.0 documentation. URL: https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.linear_model.LinearRegression.html (дата звернення: 13.02.2026).

8. Multiple Linear Regression With scikit-learn. GeeksforGeeks. URL: https://www.geeksforgeeks.org/machine-learning/multiple-linear-regression-with-scikit-learn/ (дата звернення: 13.02.2026).
9. Psd Demo. Matplotlib 3.8.0 documentation. URL: https://matplotlib.org/stable/gallery/lines_bars_and_markers/psd_demo.html (дата звернення: 13.02.2026).
10. matplotlib.pyplot.errorbar. Matplotlib 3.8.0 documentation. URL: https://matplotlib.org/stable/api/_as_gen/matplotlib.pyplot.errorbar.html (дата звернення: 13.02.2026)

РОЗДІЛ 3
РОЗРОБКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ ІНФОРМАЦІЙНО ВИМІРЮВАЛЬНОЇ СИСТЕМИ

Для практичної верифікації розробленої математичної моделі спроектовано та виготовлено спеціалізований апаратно-програмний комплекс. Його архітектура базується на модульному принципі, що дозволяє забезпечити необхідну гнучкість налаштувань та точність реєстрації оптичних параметрів згідно з вимогами, визначеними у попередньому розділі.

Структурно стенд складається з п'яти функціонально пов'язаних блоків:

1. Блок випромінювання: Відповідає за генерацію зондуючих світлових потоків на робочих довжинах хвиль 265, 310, 365 та 405 нм. Ключовою вимогою до блоку є забезпечення стабільності інтенсивності випромінювання та точне позиціонування джерел відносно оптичної осі.
2. Фізична конструкція кювети: Являє собою проточний гідравлічний вузол, що фіксує досліджуваний шар рідини. Конструкція забезпечує сталість довжини оптичного шляху, герметичність та захист від зовнішнього паразитного засвічення.
3. Фотоприймальний тракт: Здійснює реєстрацію оптичного випромінювання, що пройшло крізь зразок. Вузол включає фотодетектор та схему попереднього підсилення, оптимізовану для роботи в ультрафіолетовому діапазоні з високою чутливістю та низьким рівнем власних шумів.
4. Блок живлення та керування: Центральний електронний модуль, що реалізує керування світлодіодами, зчитування сигналів фотоприймача, аналого-цифрове перетворення та комунікацію з ПК. Він забезпечує синхронізацію всіх апаратних процесів у часі.
5. Програмна реалізація: Вбудоване програмне забезпечення, яке імплементує математичну модель вимірювання. Цей рівень відповідає за виконання

циклів накопичення даних, керування режимами роботи темновий/світловий та первинну обробку сигналів перед передачею на верхній рівень.

Оскільки метрологічні характеристики вимірювального комплексу визначаються сукупним внеском параметрів кожного окремого вузла, для повного розуміння принципів функціонування стенду необхідно детально розглянути технічну реалізацію та інженерні особливості кожної функціональної підсистеми окремо [1].

3.1. Фотоприймальний тракт

Фотоприймальний тракт виступає сполучною ланкою між оптичною та цифровою частинами системи. Його головне завдання - реалізувати вимоги базової математичної моделі, перетворивши оптичний потік у стабільні електричні сигнали з гарантованою лінійністю та високим співвідношенням сигнал/шум (SNR). Враховуючи роботу в режимі неперервного випромінювання зі стабілізацією струму джерел, тракт розрахований на забезпечення метрологічних характеристик в умовах довгого оптичного шляху та змінної оптичної густини водних матриць.

Функціонально тракт виконує перетворення спектральної інтенсивності на вході у цифрові значення на виході. Цільовим критерієм є забезпечення роботи у лінійному діапазоні цифрового перетворювача:

- Верхня межа: Відсутність насичення при вимірюванні середовищ з високим коефіцієнтом пропускання (референтний розчин, деіонізована вода).
- Нижня межа: Достатнє віддалення від рівня власних шумів при реєстрації зразків із високим поглинанням.

Динамічний діапазон і лінійність системи визначаються узгодженою роботою фотодіода, підсилювального каскаду та цифрового перетворювача. Архітектура тракту забезпечує достатній запас за амплітудою сигналу, щоб

уникати областей, де подальша логарифмічна обробка стає математично нестійкою. Для цього реалізовано механізм адаптивного керування коефіцієнтом підсилення, який утримує вимірюваний сигнал у межах лінійної ділянки передатної характеристики. Бюджет шуму системи мінімізовано шляхом схемотехнічного обмеження смуги пропускання та розділення кіл живлення.

Відповідно до узагальненої схеми (рис.3.1), вимірювальний канал реалізує послідовну обробку сигналу. Оптичний потік після кювети реєструється фотодіодом, фотострум якого перетворюється у напругу трансімпедансним підсилювачем (TIA). Керування коефіцієнтом перетворення здійснюється безпосередньо в колі зворотного зв’язку R_f та C_f за допомогою аналогового мультиплексора. Підготовлений сигнал проходить через вхідний RC-фільтр та оцифровується, що дозволяє отримати на виході стабільні цифрові значення, які гарантовано знаходяться в лінійному робочому діапазоні - без насичення та з достатнім віддаленням від рівня шумів [1].

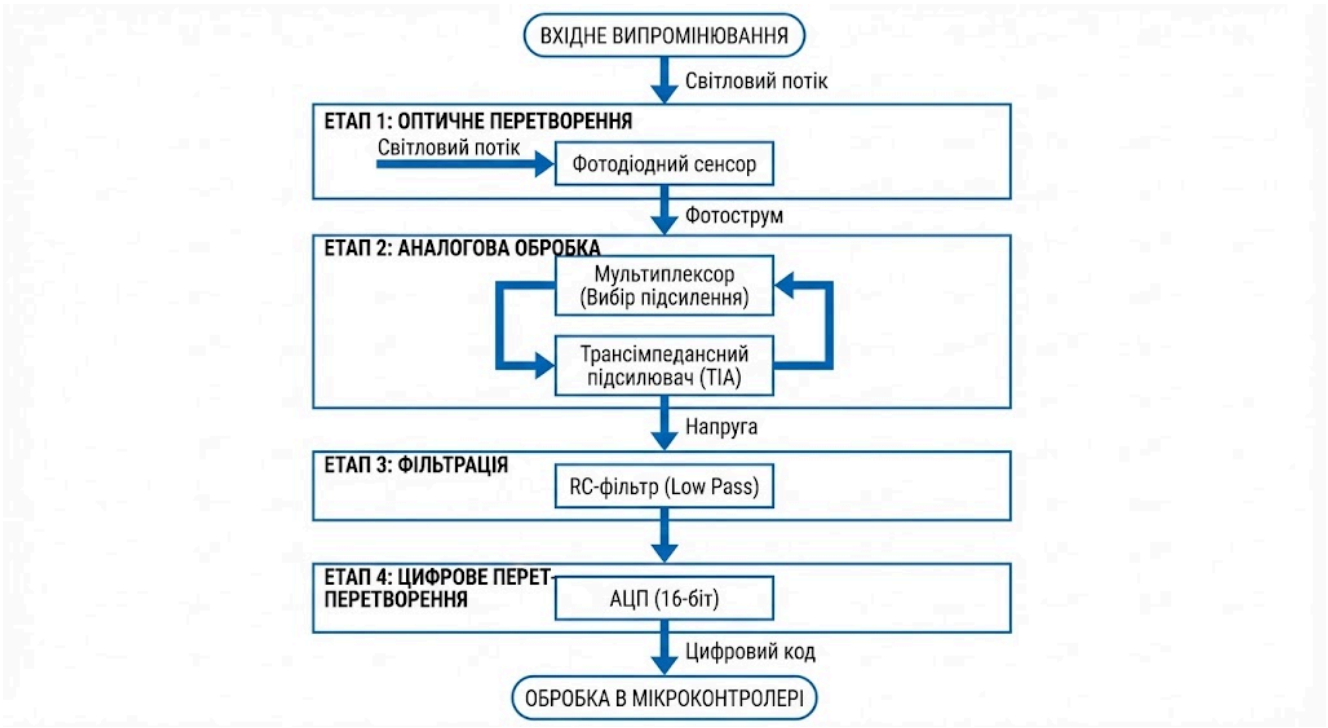

Рисунок 3.1 - Функціональна блок-схема фотоприймального тракту

Визначальним елементом вимірювального тракту є фотоприймач, оскільки саме він виконує первинне перетворення оптичного потоку у електричний струм.

Його характеристики формують граничні можливості системи щодо лінійності, співвідношення сигнал/шум (SNR) та температурної стабільності, особливо в умовах роботи з низькими інтенсивностями сигналів.

У якості базового сенсора обрано кремнієвий фотодіод ФД-24К у модифікації зі спеціальним просвітлюючим покриттям та кварцовим вікном [2]. Ключовим фактором вибору стала його спектральна характеристика:

1. Підвищена чутливість в УФ-діапазоні (200–490 нм): Забезпечує ефективну реєстрацію сигналу на робочих довжинах хвиль без необхідності надмірного підсилення.
2. Пригнічена чутливість у ІЧ-області: Спеціальне покриття виконує роль вбудованого оптичного фільтра, що зменшує вплив теплового фону та довгохвильового паразитного засвічення, підвищуючи селективність до корисного сигналу.

Для забезпечення максимальної метрологічної точності фотодіод використовується у фото гальванічному режимі - режим короткого замикання на віртуальну землю підсилювача. Відмова від зворотного зміщення дозволяє мінімізувати темнові струми витоку та усунути їхню залежність від температури, що є критичним для стабільності базової лінії при тривалих вимірюваннях. Хоча такий режим дещо збільшує власну ємність переходу, для задач реєстрації постійного випромінювання це не є недоліком, оскільки швидкодія системи обмежується не фотодіодом, а частотою зрізу вхідного фільтра цифрового перетворювача.

Площа активної області кристала фотодіода обрана як компроміс між інтегральною чутливістю та власною ємністю p-n переходу та дорівнює 78,5 квадратних міліметрів. Робота у фотогальванічному режимі призводить до того, що бар'єрна ємність переходу є максимальною порівняно з режимами зворотного зміщення і досягає 3000–3500 пФ. Однак, для задач реєстрації постійних сигналів цей параметр не є критичним обмежувачем швидкодії. Головним фактором стає вплив ємності на шумові характеристики підсилювального каскаду, який враховано при розрахунку шумового бюджету системи. Фундаментальним

обмеженням чутливості знизу є власний темновий струм фотодіода та шуми шунтового опору. Обраний режим включення дозволяє мінімізувати темнову складову, залишаючи домінуючим фактором тепловий шум, що забезпечує кращу стабільність нуля порівняно з фотопровідним включенням. Верхня межа динамічного діапазону визначається областю лінійності фотодіода. ФД-24К забезпечує сувору пропорційність між потоком фотонів та фотострумом у широкому діапазоні, що охоплює понад 6 порядків - від десятків пікоампер до одиниць міліампер. Це дозволяє коректно реєструвати як інтенсивний сигнал каналу 405 нм, так і слабкий сигнал каналу 265 нм зі значним запасом по перевантажувальній здатності та без ефектів насичення кристала. Температурний дрейф фотоструму, хоч і мінімізований обраним режимом включення, залишається фізичним фактором, який компенсується алгоритмічно.

Важливо зазначити, що профіль спектральної ефективності обраного фотоприймача має локальний максимум у області 280–350 нм. Це забезпечує найвищий коефіцієнт перетворення саме на критичних для аналізу довжинах хвиль - 265 нм та 310 нм. Таке природне апаратне підсилення корисного сигналу дозволяє знизити вимоги до потужності випромінювачів та зменшити теплові шуми електронного тракту. Конструктивне виконання у металевому корпусі додатково забезпечує екранування кристала від електромагнітних завад, що є необхідною умовою реалізації заявленого динамічного діапазону.

Наступною ланкою тракту виступає Трансімпедансний підсилювач (TIA), перетворюючи фотострум приймача у напругу в режимі неперервного випромінювання та задаючи основу для подальшого оцифрування. Вимоги до нього визначаються необхідністю узгодження широкого діапазону вхідних фотострумів, що змінюються на кілька порядків, із фіксованою шкалою цифрового перетворювача. Функціональне призначення цього каскаду полягає в тому, щоб трансформувати весь спектр вхідних сигналів - від пікових значень до рівня шумів - у робочу напругу без насичення та з мінімальною похибкою лінійності.

Для апаратної реалізації даного вузла обрано спеціалізований прецизійний операційний підсилювач OPA380. Вибір цього компонента обумовлений його оптимізацією саме для задач швидкісного перетворення струм-напруга. Надвисокий добуток підсилення на смугу пропускання, GBW = 90 МГц, дозволяє підтримувати точність перетворення та глибину зворотного зв'язку навіть при великих номіналах резисторів в сотні кілоом [3].

Крім того, висока швидкодія OPA380 забезпечує швидке затухання перехідних процесів, що виникають при комутації коефіцієнтів підсилення мультиплексором, мінімізуючи час затримки між вимірюваннями. Наднизька напруга зміщення нуля яка менша за 25 мкВ та малий температурний дрейф дозволяють працювати у фото гальванічному режимі з високою точністю, що спрощує схемотехніку та підвищує стабільність базової лінії. Ланцюг зворотного зв’язку підсилювача формує коефіцієнт перетворення та забезпечує стабілізацію відносно вхідної ємності фотоприймача і паразитних ємностей плати, гарантуючи відсутність осциляцій. Враховуючи, що метрологічна точність вимірювання прямо залежить від номіналів ланцюга зворотного зв'язку, у схемі застосовано прецизійні тонкоплівкові резистори з допуском 0.1% та низьким температурним коефіцієнтом опору меншим за 25 ppm/°C. Це мінімізує дрейф коефіцієнта підсилення при зміні температури всередині корпусу приладу. Смуга пропускання та час встановлення розраховані таким чином, щоб відлік цифрового перетворення здійснювався у стабільній ділянці без перехідних процесів та без обрізання частотного спектра, важливого для заданого часу інтегрування. Невеликий вхідний високочастотний фільтр перед цифровим перетворювачем одночасно виконує згладжування залишків комутаційних викидів та функцію антиалиас.

Принциповим рішенням при проектуванні стала відмова від багато каскадної структури. Базову чутливість задає саме трансімпедансне перетворення: тут фотострум перетворюється на напругу й формується віднесений до входу шум. Будь-яке подальше підсилення після цього етапу маштабує і сигнал, і шум однаково, тож співвідношення сигнал/шум не зростає. Навпаки, другий каскад додав би власні шуми та дрейфи, збільшив час встановлення і розтягнув би

вимірювальний діапазон АЦП без практичної користі, підвищуючи ризик насичення. Тому, оскільки обраний OPA380 забезпечує потрібний рівень сигналу на вході АЦП та має достатню смугу пропускання, було реалізовано систему з одним трансімпедансним каскадом і програмованим підсиленням. Це забезпечує необхідний динамічний діапазон і метрологічну відтворюваність без зайвого ускладнення теплового та шумового бюджету.

Для забезпечення гнучкості динамічного діапазону в коло зворотного зв'язку трансімпедансного підсилювача інтегровано аналоговий мультиплексор 74HC4051D [4].

На відміну від каскадних схем, комутатор перемикає гілки підсилення, змінюючи номінал резистора зворотного зв'язку безпосередньо у вхідному ланцюзі, тоді як тракт від виходу підсилювача до входу цифрового перетворювача залишається схемотехнічно незмінним. Розміщення мультиплексора у точці з потенціалом віртуального нуля дозволяє мінімізувати вплив паразитних параметрів ключа, однак накладає три практичні вимоги до реалізації.

По-перше, опір відкритого каналу не повинен суттєво зрушувати робочу точку: у вибраній конфігурації номінали резистора зворотнього зв'язку значно перевищують опір відкритого каналу, тому похибка є мінімальною.

По-друге, інжекція заряду під час перемикання породжує короткі викиди, які нівелюються згаданим раніше вхідним фільтром перед цифровим перетворювачем, що виконує роль інтегратора та введенням захисної часової паузи на встановлення сигналу, що дозволяє гарантовано відсікти нестабільні дані.

По-третє, реалізовано режим комутації, розрив перед замиканням, аби уникнути паралельного з'єднання гілок та перевантаження виходу підсилювача.
Номінали резисторів зворотного зв'язку розраховані таким чином, щоб узгодити динаміку вхідних фотострумів з робочим діапазоном цифрового перетворювача (табл. 3.1).

На мінімальному підсиленні сигнал чистого розчину формує рівень близько 4,2 В, що створює задовільний запас для запобігання насиченню. Старші ступені підсилення застосовуються для реєстрації слабких сигналів у короткохвильовій

області. Важливо зазначити, що зміна підсилення використовується виключно для масштабування сигналу в межі робочого вікна цифрового перетворювача, а не для підвищення чутливості як такої, оскільки співвідношення сигнал/шум визначається параметрами першого каскаду.

Таблиця 3.1 - Карта коефіцієнтів підсилення та відповідні діапазони струмів

Канал	Опір зворотного звязку	Мінімальний струм при 1.0 В (μA)	Максимальний струм при 4.2 В (μA)
0	32 076	31.176	130.939
1	64 597	15.481	65.018
2	91 056	10.982	46.125
3	115 652	8.647	36.316
4	139 053	7.192	30.204
5	236 433	4.230	17.764
6	439 795	2.274	9.550
7	476 863	2.097	8.808
OFF	1 280 000	0.781	3.281

Вибір оптимального коефіцієнта підсилення здійснюється адаптивно за принципом зворотного зв'язку. Мікроконтролер аналізує поточні значення кодів і алгоритмічно перемикає мультиплексор, утримуючи сигнал у центрі динамічного діапазону, а для запобігання осциляціям при роботі на межі двох діапазонів у алгоритм закладено гістерезис. Темнові та референтні вимірювання інтегруються у загальний цикл опитування. Оскільки напруга зміщення нуля та рівень шумів залежать від конкретного номіналу резистора зворотного зв'язку калібрування темнового струму виконується та оновлюється окремо для кожного активного

коефіцієнта підсилення. У підсумку така організація мультиплексування тримає всі канали в робочому діапазоні АЦП, прибирає швидкі перехідні процеси та стабілізує SNR без зайвого ускладнення тракту.

За оцифрування аналогового сигналу відповідає мікросхема ADS1115 - 16-бітний АЦП архітектури дельта-сігма. Для забезпечення максимально стабільного потоку даних перетворювач налаштовано на роботу в неперервному режимі (Continuous Conversion Mode). Це дозволяє системі постійно оновлювати значення у вихідному регістрі, що в поєднанні з використанням виходу ALERT/RDY забезпечує жорстку синхронізацію мікроконтролера з моментом готовності нового відліку. Швидкість оцифрування встановлена на рівні 860 відліків за секунду (SPS). Такий темп обрано як оптимальний компроміс між часом інтегрування сигналу та ефективним пригніченням мережевих завад. Вбудований підсилювач з програмованим коефіцієнтом (PGA) та джерело опорної напруги узгоджені з попереднім каскадом так, щоб робоче вікно 1.0–4.2 В максимально ефективно використовувало розрядність АЦП. Це забезпечує гарантований запас до точки насичення та утримує корисний сигнал на достатній відстані від рівня власних шумів [5].

Для забезпечення стабільності вихідних кодів реалізовано жорсткі вимоги до підсистеми живлення. Живлення аналогової частини здійснюється від маловідшумного лінійного стабілізатора AP2210K-5.0TRG1. Схема фільтрації включає встановлення керамічних конденсаторів 100 нФ безпосередньо біля виводів живлення мікросхем для гасіння високочастотних завад, а також електролітичних конденсаторів 1–10 мкФ на вузлах для компенсації пікових споживань [6].

З метою мінімізації цифрових шумів у вимірювальному тракті застосовано топологічне розділення земель. Аналогова та цифрова земляні шини виконані окремо і з’єднуються лише в одній спільній точці. Додатково живлення аналогового кола розв’язане від цифрового через феритову намистину, що запобігає проникненню високочастотних перешкод від мікроконтролера у чутливі кола АЦП та підсилювача.

На етапі апаратної реалізації було розроблено друковану плату фотоприймального тракту (рис.3.2). Нижче наведено результати проектування у вигляді тривимірної моделі та фотографії готового пристрою (рис. 3.2). Це дозволяє оцінити щільність компонування, якість розведення критичних ліній та фізичну відповідність конструкторським вимогам.

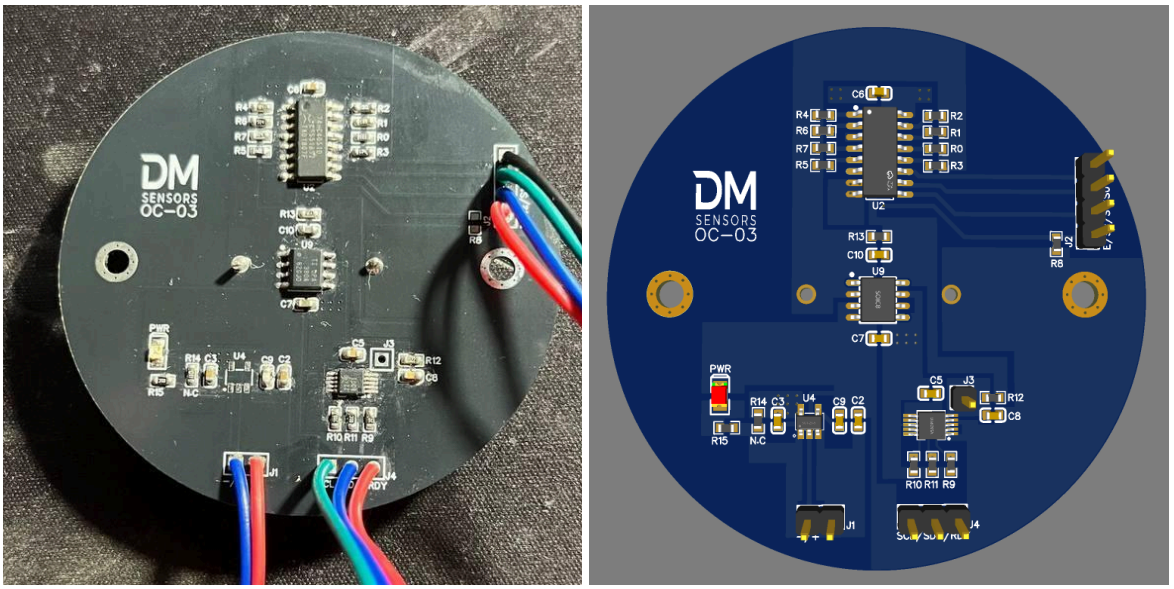

Рисунок 3.2 - Візуалізація розробленої плати фотоприймального тракту

Підсумовуючи, фотоприймальний тракт із TIA, програмованим підсиленням та ADS1115 забезпечує лінійне перетворення та стабільний SNR. Це формує чіткі вимоги до джерела оптичного випромінювання, система потребує стабільної за струмом роботи та відтворюваної спектральної селективності.

3.2. Блок випромінювання

Для коректної роботи спектрофотометричного тракту критично необхідним є стабільне та спектрально чисте джерело випромінювання. Блок випромінювання спроектовано з урахуванням вимог до спектральної селективності, прецизійної стабілізації струму та термічної рівноваги системи [1].

В якості джерел випромінювання обрано потужні світлодіоди (LED) виробництва GMKJ у корпусі 3535 з інтегрованим тепловим майданчиком (рис.33) [7].

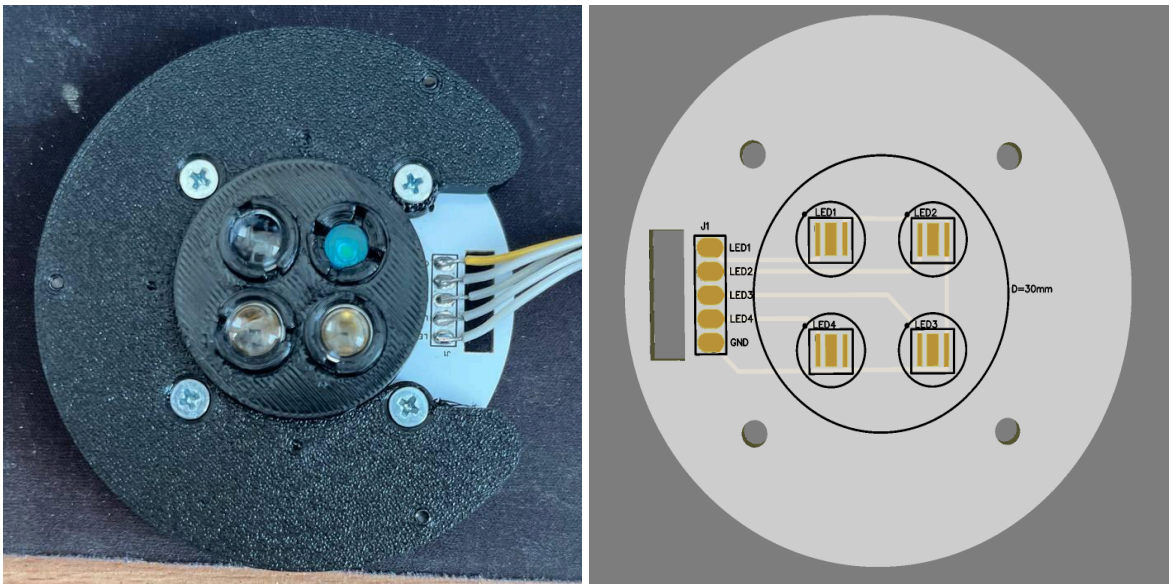

Рисунок 3.3 - Топологія плати випромінювача

Система включає чотири дискретні канали, кожен з яких виконує специфічну аналітичну функцію:

- Канал 310 нм (100 мВт): Основний робочий канал, спектральний максимум якого наближений до смуги поглинання нітрат-іонів (302–310 нм).
- Канал 265 нм (100 мВт): Використовується для оцінки концентрації розчинених органічних речовин (DOM) та корекції їхнього внеску в загальне поглинання.
- Канал 365 нм (~500 мВт): Забезпечує контроль мутності та розсіяння на зважених частках, де поглинання нітратів вже відсутнє.
- Канал 405 нм (~1 Вт): Референтний канал видимого діапазону для контролю стабільності оптичного тракту та дрейфу електроніки.

Для забезпечення високої часової стабільності світлового потоку застосовано лінійний стабілізатор LM317A (Texas Instruments) у режимі генератора струму (рис.3.4). Вибір саме прецизійної модифікації (індекс «A»)

обумовлений її покращеними характеристиками порівняно зі стандартною серією: вужчим допуском опорної напруги (1%) та підвищеною термостабільністю [8].

Це дозволяє мінімізувати дрейф вихідного струму при власному нагріві компонентів, що є критичним для підтримання сталої інтенсивності випромінювання протягом тривалих вимірювальних серій.Задання робочого струму реалізовано через набірну шину з шести паралельних резисторів номіналом 50 Ом кожен. Еквівалентний опір струмозадавального ланцюга визначається кількістю підключених резисторів за формулою $R_{eq} = 50 / N$. Оскільки опорна напруга LM317 становить 1.25 В, це дозволяє дискретно встановлювати струм у діапазоні 25–150 мА з кроком 25 мА без зміни трасування плати. Такий підхід уніфікує схемотехніку для всіх каналів, дозволяючи індивідуально підлаштовувати потужність під кожен тип LED для вирівнювання динамічного діапазону.

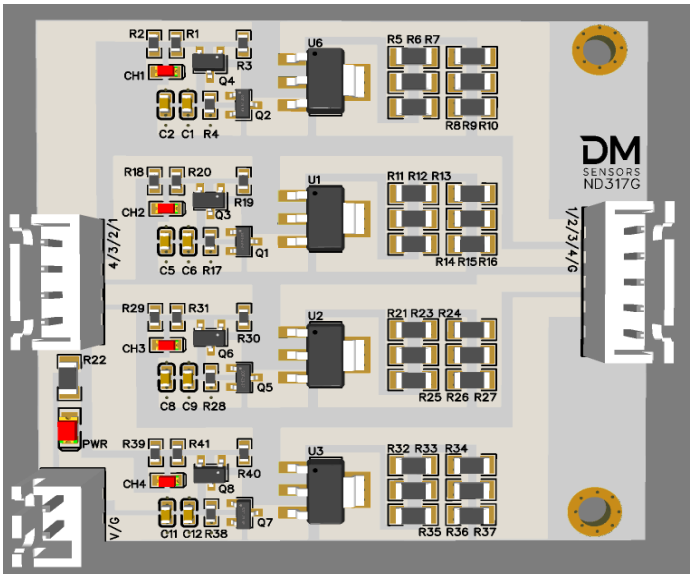

Рисунок 3.4 - Реалізація струмового драйвера та комутуючих ключів

Комутація каналів здійснюється по високому плечу (High-Side Switching) за допомогою зв’язки P-канального MOSFET AO3401 та керуючого N-канального AO3400. Це забезпечує повне знеструмлення каналу у вимкненому стані, виключаючи паразитне світіння та перехресні завади.

Живлення блоку здійснюється напругою 18 В, що забезпечує достатній запас для стабілізації навіть на високовольтних УФ-діодах. Розрахунок теплового навантаження проведено для найбільш критичних режимів роботи:

- Канал 265 нм (Пряме падіння напруги 10В): При струмі 147 мА падіння на регуляторі складає 6.75 В, що призводить до розсіювання 0.99 Вт тепла на корпусі LM317. Корисна потужність на LED — 1.47 Вт.
- Канал 365 нм (Пряме падіння напруги 5В): Це найбільш термо навантажений режим для регулятора. При падінні напруги на LM317 близько 11.75 В теплова потужність досягає 1.73 Вт.

Для відведення такої кількості тепла від корпусу SOT-223 на друкованій платі передбачено розвинені мідні полігони з масивом теплових перехідних отворів (thermal vias), що передають тепло на протилежну сторону плати та загальний радіатор. Стійкість системи забезпечується локальною розв’язкою по живленню та мінімізацією площі струмових петель.

Враховуючи значне поглинання короткохвильового УФ у середовищі, для каналів 265 нм та 310 нм застосовано додаткову колімацію. Використовуються кварцові лінзи діаметром 8 мм та фокусною відстань 10 мм, прозорі для жорсткого ультрафіолету. Лінзи встановлено на фокусній відстані від кристала, що формує паралельний пучок та мінімізує втрати на розходження променя на довгому оптичному шляху. Для каналів 365 та 405 нм, де потужність випромінювання надлишкова, додаткова оптика не застосовується. Введення випромінювання у вимірювальну кювету організовано коаксіально. Геометрія світлової плями підібрана так, щоб вона була меншою за апертуру вхідного вікна, що усуває ефект віньєтування та відбиття від стінок, гарантуючи проходження всього світлового потоку через досліджуване середовище.

Для підтвердження відповідності спектральних характеристик заявленим параметрам було проведено інструментальний контроль випромінювання кожного каналу за допомогою оптичного спектроаналізатора (рис. 3.5).

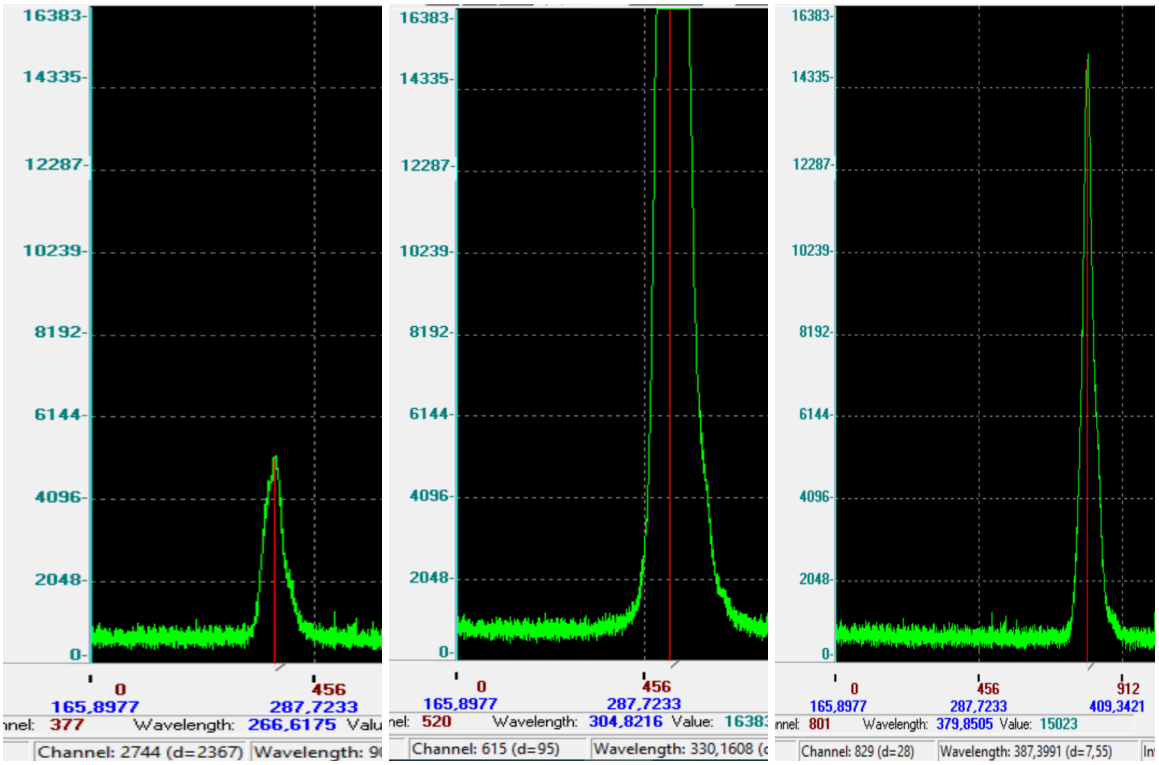

Рисунок 3.5 - Спектральний розподіл інтенсивності випромінювання

Отримані спектрограми підтверджують, що максимуми випромінювання відповідають розрахунковим довжинам хвиль, а ширина спектральної лінії (FWHM) є достатньо вузькою для забезпечення необхідної селективності без застосування додаткових монохроматорів. Коротко підсумовуючи, розроблений блок випромінювання забезпечує стабільні рівні опроміненості, коректну спектральну прив'язку та передбачуваний тепловий режим, що є фундаментом для точних фотометричних вимірювань.

3.3. Блок живлення та керування

Стабільність метрологічних характеристик спектрофотометра безпосередньо залежить від якості живлення та захисту від перехресних завад між цифровими та аналоговими вузлами. Розроблена схема живлення реалізує принцип гальванічної та топологічної розв'язки критичних контурів.

Вхідний каскад розраховано на роботу з напругою 8–15 В. Первинна фільтрація здійснюється LC-ланцюгом з набором керамічних конденсаторів (MLCC 22–47 мкФ) з низьким еквівалентним послідовним опором (ESR), що демпфує кидки струму при комутації навантажень. Далі напруга розподіляється на три незалежні шини, кожна з яких обслуговує окремий функціональний домен:

1. Шина +6 В (Digital Logic Power): Формується синхронним понижувальним перетворювачем TPS563201DDCR [9]. Ця шина є базовою для живлення мікроконтролера та цифрової периферії. Вибір імпульсного стабілізатора обумовлений високим ККД та здатністю ефективно працювати у широкому діапазоні вхідних напруг, мінімізуючи тепловиділення. Вихідний фільтр перетворювача розраховано на пригнічення пульсацій до рівня одиниць мілівольт навіть при пікових навантаженнях ESP32-C3.
2. Шина +5 В (Precision Analog Power): Формується з шини +6 В за допомогою маловідшумного лінійного регулятора (LDO) AP2210K-5.0. Таке каскадне включення («Buck + LDO») дозволяє відфільтрувати високочастотні шуми імпульсного перетворювача, забезпечуючи чисте живлення для чутливих аналогових компонентів: трансімпедансного підсилювача (TIA), АЦП ADS1115 та мультиплексора. При споживанні 5–12 мА падіння напруги в 1 В на регуляторі призводить до розсіювання мізерної потужності (~10 мВт), що виключає дрейф параметрів через локальний перегрів.
3. Шина +18 В (LED Power Driver): Генерується підвищувальним перетворювачем (Boost) на базі XL6008 [10]. Ця високовольтна лінія ізольована від сигнальних кіл і використовується виключно для живлення ланцюгів світлодіодів. Топологія перетворювача включає потужний вихідний ємнісний фільтр (100–220 мкФ), який компенсує миттєві провали напруги (voltage droop < 0.3 В) при швидкому вмиканні потужних UV-LED. Фізичне трасування цієї шини виконано максимально віддалено від вхідних каскадів фотоприймача для запобігання електромагнітній індукції.

З метою мінімізації взаємного впливу та покращення електромагнітної сумісності, фізична реалізація підсистеми живлення виконана модульно.

Високовольтний перетворювач (+18 В), який є джерелом найбільших комутаційних завад, винесено на окрему друковану плату. Це дозволяє територіально ізолювати силові контури від чутливого вхідного тракту та цифрової логіки. Формування низьковольтних напруг (+6 В та +5 В) об'єднано в компактний вузол зі спільним заземленням за топологією зірка, що запобігає протіканню зворотних цифрових струмів через аналогові ланцюги. Нижче наведено фотографії виготовлених модулів живлення, що ілюструють щільність монтажу та розміщення компонентів фільтрації.

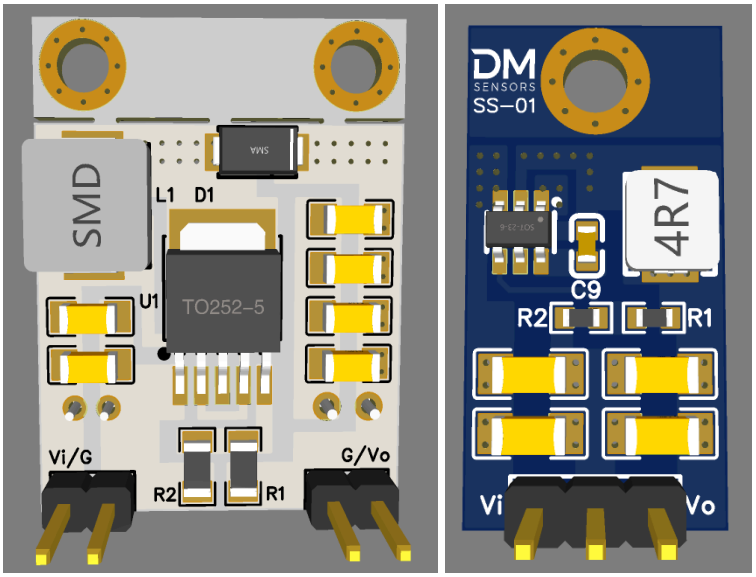

Рисунок 3.6 - Блок формування напруг +18В та +6 В

Така трирівнева архітектура (рис.3.6)гарантує, що потужні імпульсні завади від драйвера світлодіодів не проникають у вимірювальний тракт, а цифрові шуми контролера не спотворюють слабкі аналогові сигнали.

Функцію центрального керуючого модуля виконує мікроконтролер ESP32-C3 (SoC ESP32-C3 Super Mini) [11]. Вибір архітектури RISC-V з тактовою частотою 160 МГц обумовлений необхідністю поєднання швидкої обробки потокових даних з АЦП та підтримки бездротового стеку Wi-Fi для передачі телеметрії. Контролер фізично розміщений у цифровому домені живлення, що вимагає спеціалізованих рішень для узгодження з п’яти вольтовою аналоговою периферією. Оскільки ESP32-C3 оперує логічними рівнями 3.3 В, а

вимірювальний тракт (АЦП, мультиплексор) потребує напруги 5В для розширення динамічного діапазону вимірювання, пряме з'єднання ліній неприпустиме. Для вирішення цієї задачі застосовано двонапрямний транслятор рівнів PCA9306DC [12]. Ця мікросхема забезпечує прозору двосторонню передачу сигналів шини I²C (SDA, SCL) між доменами.

Трасування шини виконано з урахуванням мінімізації ємності ліній. Підтягувальні резистори (Pull-up) номіналом 4.7 кОм встановлено з обох боків транслятора до відповідних шин живлення, що забезпечує круті фронти сигналів без надмірного енергоспоживання. Мікросхема PCA9306 також виконує функцію ізолятора під час запуску: лінії з'єднуються лише після стабілізації обох напруг живлення, що виключає паразитне підживлення аналогової частини через захисні діоди цифрових входів.

Для керування аналоговим мультиплексором 74HC4051 застосовано спеціалізований розширювач портів PCA9536DR, що працює на шині I²C у домені 5В. Таке рішення має дві переваги:

1. Чистота керуючих сигналів: Мультиплексор отримує стійкі логічні рівні повної амплітуди (5 В), що гарантує надійне перемикання каналів та мінімальний опір у відкритому стані.
2. Зниження завад: Лінії керування мультиплексором фізично ізольовані від високочастотних цифрових виходів мікроконтролера.

Для додаткового приглушення фронтів та зниження перехресних наведень у лінії вибору каналів введені послідовні демпфувальні резистори номіналом 47–100 Ом.

Для забезпечення детермінованості часових інтервалів необхідна відмова від програмного опитування на користь апаратної синхронізації. Вихід готовності даних ALERT/RDY мікросхеми АЦП ADS1115 підключено до окремого входу переривання мікроконтролера. Це дозволяє контролеру починати зчитування даних миттєво після завершення циклу перетворення, мінімізуючи джиттер та гарантуючи, що вибірка відповідає саме тому часовому вікну, коли сигнал на виході ТІА є стабільним. Топологія кіл керування спроектована з урахуванням безпеки: затвори силових ключів підтягнуті резисторами до пасивних рівнів, що

фізично забороняє вмикання випромінювання під час завантаження або збою контролера.

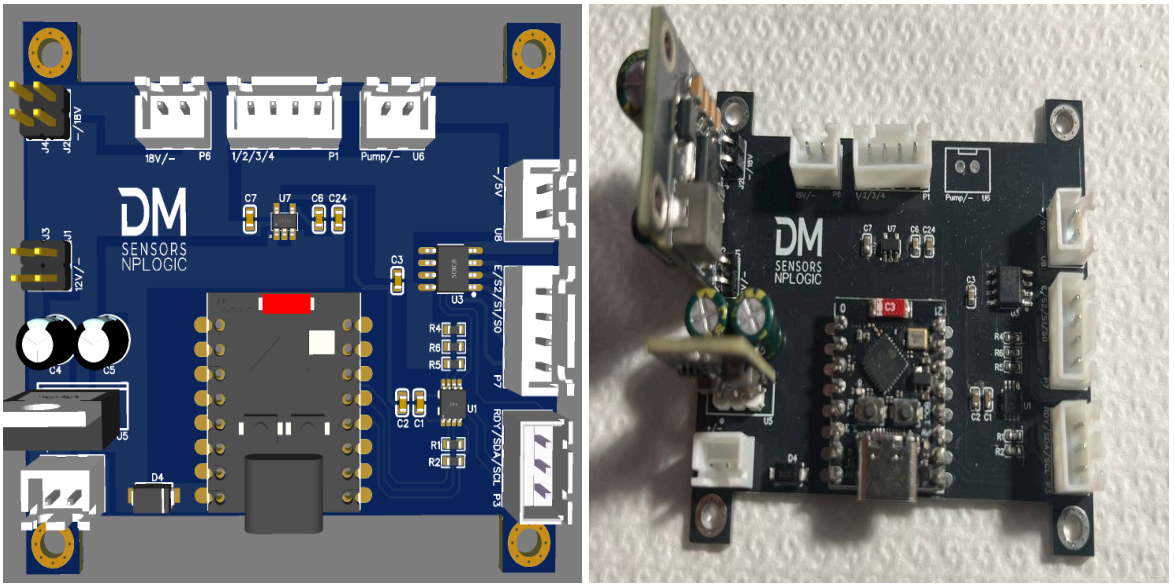

Рисунок 3.7 - Головна плата керування та цифрових інтерфейсів

Керування подачею живлення (+18 В) на канали випромінювання реалізовано за схемою «high-side switch» на дискретних MOSFET транзисторах, що дозволяє комутувати навантаження без розриву спільної землі (рис.3.7). Драйвер кожного каналу складається з пари транзисторів:

– Керуючий ключ (N-канальний AO3400): Його затвор підключено до логічного виходу контролера через обмежувальний резистор. Він виконує роль перетворювача рівня, комутуючи затвор силового ключа на землю.
– Силовий ключ (P-канальний AO3401): Комутує шину +18 В на стабілізатор струму.

У вимкненому стані затвор AO3401 підтягнутий резистором до витоку з напругою 18В, що надійно запирає транзистор. При подачі логічної одиниці в 3.3 В на AO3400 [13], він відкривається і стягує затвор AO3401 [14] до землі, формуючи від’ємну напругу на затворі -18В, що повністю відкриває канал. Така схема гарантує відсутність струмів витоку у вимкненому стані та швидкі фронти перемикання, необхідні для точного дозування часу роботи світлодіодів.

Таким чином, реалізована схемотехніка блоку живлення та керування створює необхідний інфраструктурний базис для роботи спектрофотометра. Трирівнева архітектура живлення гарантує мінімальний рівень шумів у вимірювальних колах, а апаратна синхронізація мікроконтролера з АЦП забезпечує метрологічну відтворюваність вибірок. Це завершує розгляд електронної складової комплексу. Останнім апаратним елементом, що фізично об’єднує оптичну систему з досліджуваним середовищем, є проточна кювета.

3.4. Фізична конструкція кювети

Останнім апаратним елементом, що забезпечує взаємодію оптичного випромінювання з досліджуваним середовищем, є проточна кювета. Її конструкція визначає чутливість методу через довжину оптичного шляху та стабільність показів через гідродинаміку потоку.

В основі конструкції лежить циліндричний корпус, виготовлений зі стандартної ПВХ труби (полівінілхлорид) сірого кольору (рис.3.8). Вибір цього матеріалу обумовлений його хімічною інертністю до нітратів, відсутністю корозії та низькою адгезією до біоплівок. Внутрішня поверхня труби має природну матовість, що сприяє розсіюванню паразитних перевідбиттів.

Гідравлічні підключення реалізовано через спеціалізовані штуцери, виготовлені методом 3D-друку з пластику PETG та вклеєні у корпус, що забезпечує монолітність з'єднання.

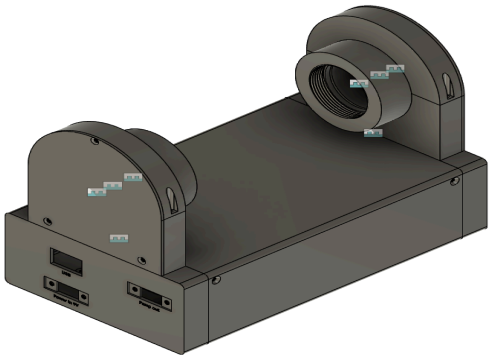

Рисунок 3.8 - Тривимірна модель проточної кювети

На основі спроектованої моделі було виготовлено фізичний зразок кювети (рис.3.9). Використання адитивних технологій дозволило точно відтворити внутрішню геометрію потоку, а фінальне складання підтвердило герметичність клейових з'єднань та відсутність оптичних спотворень у зібраному вузлі.

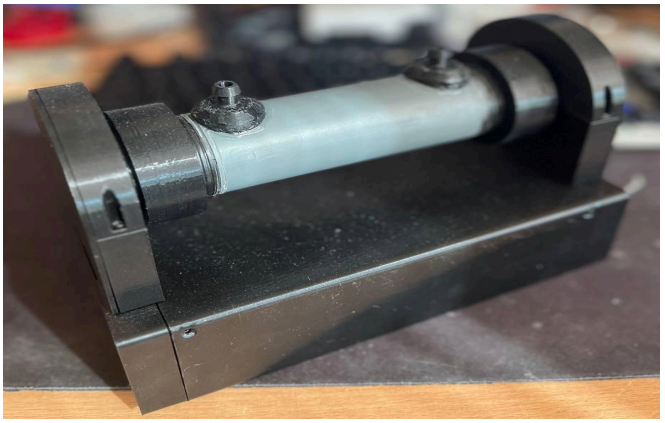

Рисунок 3.9 - Реалізація вимірювального вузла в зборі

Торцеві вікна виготовлені з синтетичного плавленого кварцу марки JGS1 (High Purity Fused Silica), що забезпечує коефіцієнт пропускання понад 90% у робочому діапазоні 200–400 нм. Для їх надійної фіксації розроблено різьбовий вузол кріплення: на зовнішній поверхні торців ПВХ-труби нарізано метричну різьбу, на яку нагвинчуються спеціальні притискні кришки.

Кварцове скло встановлюється в посадкове місце з використанням хімічно стійкого силіконового герметика. Така конструкція забезпечує рівномірний притиск по всьому периметру скла без створення точкових напружень, гарантує повну герметичність з'єднання та дозволяє проводити розбирання вузла для обслуговування. Довжина оптичного шляху між внутрішніми площинами вікон становить 130 мм.

Для забезпечення стабільності оптичної густини критично важливим є відсутність газових включень у зоні вимірювання. Для цього на вихідному патрубку кювети реалізовано зону підвищеного тиску - гідравлічний підпір. Це досягається встановленням каліброваної заглушки-дроселя з вихідним отвором

діаметром 1 мм. Створення надлишкового тиску всередині кювети виконує дві функції:

1. Пригнічення дегазації: Підвищення тиску збільшує розчинність газів у рідині, запобігаючи утворенню мікробульбашок повітря на оптичних вікнах та стінках.
2. Стабілізація потоку: Гідравлічний опір на виході гарантує, що робочий об'єм кювети завжди залишається повністю заповненим рідиною, навіть при зміні швидкості подачі насосом.

Корпус кювети додатково теплоізольовано для мінімізації температурних дрейфів. Обслуговування включає періодичну промивку демінералізованою водою та очищення кварцових вікон безворсовими матеріалами. Завдяки розбірній різьбовій конструкції, доступ до внутрішніх поверхонь для механічного очищення залишається можливим у разі сильного забруднення.

У цьому розділі було детально розглянуто інженерну реалізацію спектрофотометричної системи. Розроблений оптико-електронний тракт, що базується на прецизійних джерелах випромінювання, малошумному приймачі та спеціалізованій протічній кюветі, створює необхідний метрологічний фундамент.

Застосовані рішення, такі як трирівнева архітектура живлення, гідравлічний підпір у кюветі та термокомпенсована схемотехніка драйверів, дозволили мінімізувати фізичні джерела похибок.

Однак перетворення фізичних сигналів у достовірні аналітичні дані вимагає, окрім стабільної цифрової реалізації, жорсткої часової синхронізації та адаптивного керування вимірювальним процесом.

3.5. Алгоритм вимірювання та обробки

Керуюча програма реалізує детермінований алгоритм роботи, побудований за принципом машини станів - Finite State Machine. Головною метою операційного

циклу є отримання масиву спектральних даних, в яких мінімізовано вплив перехідних процесів електроніки та гідродинамічних збурень [1].

Алгоритмічно повний цикл вимірювання поділяється на чотири послідовні етапи:

1. Перевірка початкових умов.
2. Підготовка гідравлічного та оптичного трактів.
3. Спектральне сканування та оцифрування.
4. Агрегація даних та завершення циклу.

Реалізація наведеної послідовності забезпечується програмним автоматом станів, що гарантує чітку хронологію подій та унеможливлює запуск вимірювань без попередньої підготовки.

Перехід до наступного кроку відбувається автоматично лише за умови успішного завершення попереднього, що дозволяє локалізувати потенційні помилки на ранніх стадіях. Нижче наведено детальний опис логіки роботи на кожній зі стадій.

Етап 1: Перевірка початкових умов. Кожен вимірювальний цикл ініціюється виключно після підтвердження апаратної готовності системи. Програма опитує статус шин живлення та перевіряє зв'язок з критичною периферією по шині I²C. Важливим етапом є завантаження з енергонезалежної пам'яті налаштувань попереднього успішного циклу, зокрема коефіцієнтів підсилення та калібрувальних значень. Це дозволяє системі починати роботу з параметрами, максимально наближеними до оптимальних. У разі невиконання будь-якої з умов запуск подальші етапи блокуються, а в системний журнал вноситься запис про помилку.

Етап 2: Підготовка гідравлічного та оптичного трактів. Ця фаза забезпечує ідентичність фізичних умов вимірювання. Спершу вмикається попередній прогрів світлодіодів на фіксованому струмі, що дозволяє вивести напівпровідникові кристали на робочий тепловий режим до початку збору даних, усуваючи ефект температурного дрейфу інтенсивності.

Паралельно активується насос, тривалість роботи якого розрахована на повну заміну об'єму рідини в кюветі та видалення газових бульбашок. Після зупинки насоса система витримує паузу, час установки потоку, для повної релаксації гідродинамічних збурень та стабілізації оптичної густини середовища.

Етап 3: Спектральне сканування та оцифрування. Після стабілізації фізичних параметрів виконується послідовне опитування вимірювальних каналів. Процес починається з реєстрації темнового рівня при вимкнених випромінювачах, що слугує фундаментом для корекції адитивних похибок.

Далі активуються спектральні канали у порядку зростання довжини хвилі: 265 нм, 310 нм, 365 нм та 405 нм. Для кожного каналу діє алгоритм автоматичного керування динамічним діапазоном, який адаптує коефіцієнт підсилення трансімпедансного каскаду так, щоб сигнал знаходився у межах робочого вікна АЦП від 1.0 до 4.2 В. Стан підсилення зберігається для використання як стартової точки у наступному циклі.

Етап 4: Агрегація даних та завершення циклу. На фінальному етапі отримані дані коригуються шляхом віднімання темнового рівня.

Сформований пакет результатів доповнюється службовою телеметрією, що включає температуру системи, індекси стабільності та статус помилок, після чого передається на сервер обробки. Завершивши передачу, машина станів повертається у режим очікування або переходить до наступної ітерації згідно з розкладом.

Наведена блок-схема (рис.3.10) ілюструє загальну логіку процесу, проте найбільш критичним етапом, що визначає метрологічну точність приладу, є процедура опитування окремого спектрального каналу. Вона включає в себе механізми перевірки стабільності випромінювання, динамічного керування коефіцієнтом підсилення та статистичної фільтрації викидів.

Реалізація вимірювальної процедури для окремого спектрального каналу базується на диференційному методі, що передбачає послідовну реєстрацію темнового та світлового сигналів. Процес ініціюється фіксацією рівня темнового струму при вимкненому джерелі випромінювання. Отримане значення

приймається за базову складову тракту, що інтегрує зміщення нуля операційного підсилювача та теплові шуми електроніки. Критичною умовою метрологічної достовірності є забезпечення ідентичності часових параметрів дискретизації для темнового та світлового кадрів.

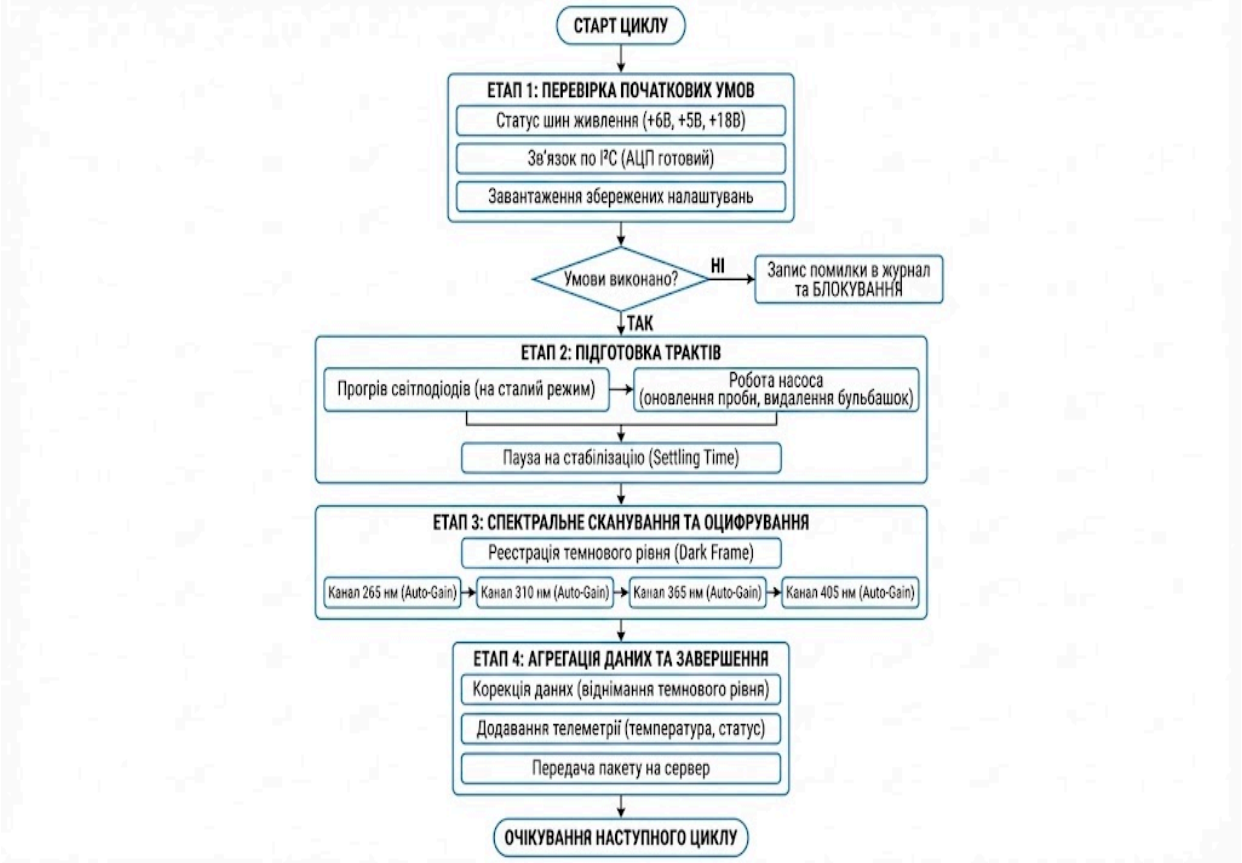

Рисунок 3.10 - Блок-схема послідовність вимірювального циклу

Після реєстрації темнового струму виконується активація світлодіода обраного каналу. Оцифрування сигналу здійснюється АЦП ADS1115 у безперервному режимі з частотою 860 відліків за секунду, при цьому зчитування буфера синхронізується апаратним сигналом готовності. На початковому етапі перехідного процесу активується автомат вибору підсилення, функціонування якого підпорядковане наступним граничним умовам:

1. Нижній поріг (Low Threshold): Якщо вихідна напруга трансімпедансного каскаду падає нижче 1,0 В, номінал резистора зворотного зв'язку перемикається на вищий щабель.

2. Верхній поріг (High Threshold): Якщо напруга перевищує 4,2 В, відбувається перемикання на нижчий номінал для запобігання насиченню.
3. Зона гістерезису: Якщо сигнал знаходиться в межах робочого вікна, коефіцієнт підсилення залишається незмінним, навіть якщо він не є оптимально центрованим, що запобігає паразитним осциляціям комутатора.

Одночасно з налаштуванням динамічного діапазону виконується верифікація стабільності світлового потоку методом ковзного вікна (типово 500 відліків). Канал вважається стабілізованим, якщо різниця між екстремумами вибірки не перевищує порогового значення (типово 12 мВ). У випадках підвищеної турбулентності середовища застосовується механізм адаптивної релаксації: поріг допустимого розкиду інкрементується кроками по 10 мВ, що дозволяє отримати результат в ускладнених умовах, мінімізуючи ризик блокування циклу.

Після підтвердження стабільності ініціюється фаза накопичення основного масиву даних (порядку 1000 відліків). Для нівелювання впливу імпульсних завад та бульбашок повітря застосовується багатоетапна процедура робастної обробки:

1. Статистичний аналіз: Розрахунок параметрів розподілу вибірки середнього значення та стандартного відхилення.
2. Фільтрація викидів: Видалення всіх відліків, що виходять за межі критерію 2σ. У випадках, коли закон розподілу шуму суттєво відрізняється від нормального (гаусівського), застосовується альтернативний фільтр на основі медіанного абсолютного відхилення (MAD).
3. Формування результату: Обчислення середнього арифметичного очищеної вибірки, переведення розрахованого значення у фотострум з урахуванням актуального резистора зворотного зв'язку та фінальна корекція на величину темнового рівня.

Завершення процедури супроводжується контролем релаксації вхідного кола: напруга на вході АЦП повинна повернутися до базового рівня перед початком наступного циклу. Часові характеристики алгоритму є детермінованими: етап стабілізації займає близько 0,6 с, основне вимірювання - 1,1 с, що сумарно забезпечує оновлення даних одного каналу за час близько 2 с.

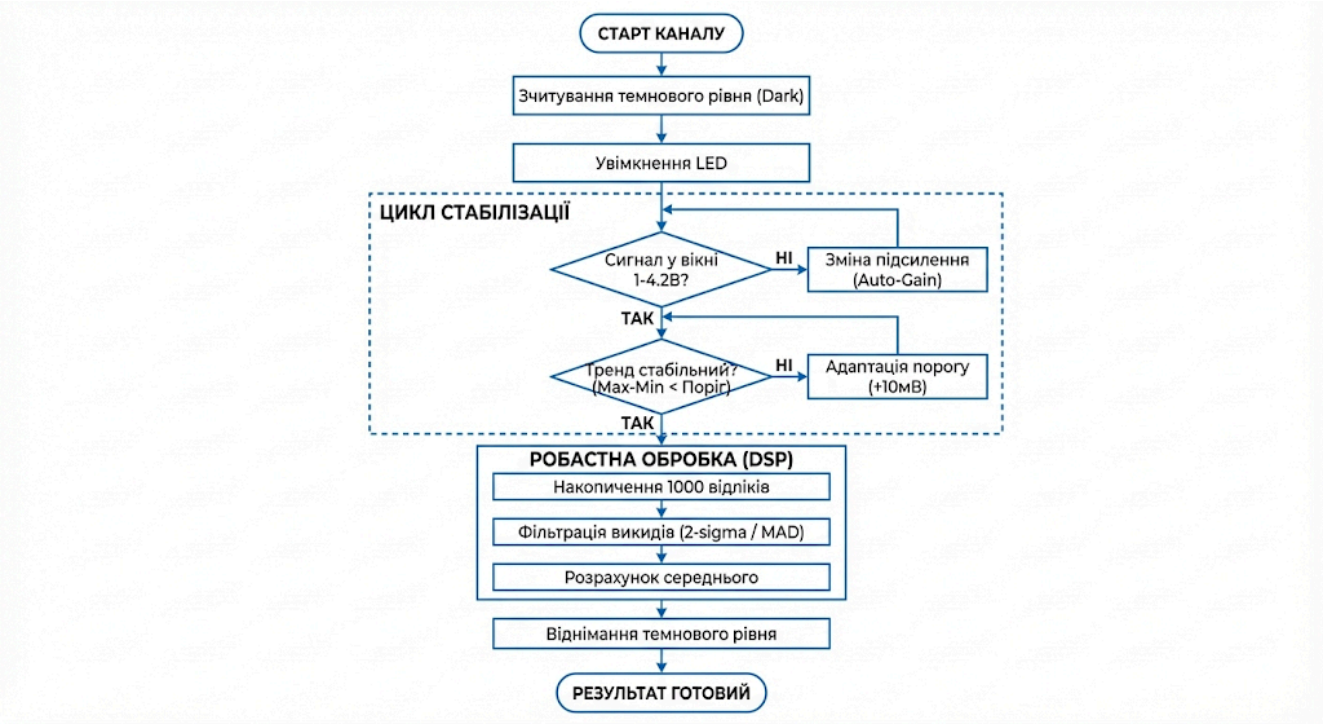

Рисунок 3.11 - Алгоритм вимірювання та первинної обробки даних спектрального каналу

Результатом роботи описаного алгоритму (рис.3.11) є набір верифікованих значень фото струмів для чотирьох спектральних каналів, приведених до єдиного масштабу та очищених від впливу зовнішніх завад. Сформований пакет даних, доповнений службовою інформацією про поточні коефіцієнти підсилення та температурний режим, є вихідним вектором для подальшого розрахунку концентрації нітратів. Забезпечення гнучкості керування цими параметрами та передача результатів реалізується через мережевий інтерфейс приладу [1].

Забезпечення автономності роботи та зручності обслуговування приладу реалізовано через вбудований мережевий стек. Підключення та обмін даними відбуваються у фоновому режимі, асинхронно відносно основного вимірювального циклу, що гарантує відсутність затримок у критичних процесах збору даних. При старті системи виконується ініціалізація Wi-Fi модуля. Пристрій намагається встановити з’єднання з точкою доступу, використовуючи облікові дані, збережені в енергонезалежній пам'яті. Логіка підключення передбачає механізм автоматичного відновлення (Auto-Reconnect): стан з'єднання постійно

контролюється, і у разі втрати зв'язку виконується спроба перепідключення без переривання поточних вимірювань.

Для забезпечення доступу до приладу в польових умовах за відсутності зовнішньої інфраструктури реалізовано режим SoftAP. Якщо протягом 10 секунд після запуску з’єднання із зовнішньою мережею не встановлено, прилад автоматично створює власну точку доступу та повідомляє свою IP-адресу.

Це дозволяє оператору під’єднатися до сенсора напряму з будь-якого мобільного пристрою для діагностики або вивантаження даних. Взаємодія з користувачем здійснюється через вбудований HTTP-сервер, що працює на стандартному порті 80. Інтерфейс реалізовано у вигляді Single Page Application (SPA) і надає наступні функціональні блоки:

- Dashboard (Моніторинг): Відображення поточних результатів вимірювань (інтенсивності каналів, розрахована концентрація в мг/л, температура) у реальному часі з частотою оновлення 1 Гц. Окремий API-ендпоінт повертає дані фотострумів по каналам без перерахунку дані, що зручно для візуального контролю стабілізації показів під час калібрування.
- Конфігурація: Сторінка налаштувань дозволяє змінювати параметри вимірювального циклу та мережеві реквізити.
- Журнал подій: Перегляд системних повідомлень про помилки, статус підключення та результати автодіагностики.

Усі необхідні параметри роботи системи зберігаються у енергонезалежній пам'яті (NVS). Веб-інтерфейс забезпечує сувору валідацію вхідних даних, числові поля перевіряються на відповідність допустимим діапазонам, а часові інтервали нормалізуються.

Зміни набирають чинності негайно, якщо це не порушує логіку поточного циклу, або застосовуються з наступної ітерації. Передбачено механізм скидання до заводських налаштувань (Factory Reset) для відновлення працездатності у разі некоректної конфігурації.

Таблиця 3.2 - Конфігураційні параметри вимірювальної системи

Параметр	Значення за замовчуванням	Межі допуску	Одиниці	Примітки
Пауза між циклами	30000	≥ 10000	мс	Базове очікування між повними циклами
Прогрів випромінювачів	60000	≥ 5000	мс	До сталого режиму джерела світла
Час роботи насоса	30000	≥ 1000	мс	Оновлення проби і видалення бульбашок
Пауза після насоса	30000	≥ 1000	мс	Відстоювання перед вимірюванням
Вікно перевірки стабільності	500	фіксоване	відліків	0.58 с при 860 sps
Вікно основного вимірювання	1000	фіксоване	відліків	1.16 с при 860 sps
Поріг стабільності тренду Δ	12.0	3–50	мВ	За понад 5 спроб підвищується на +10 мВ
Межі робочого вікна АЦП	1000 4200	фіксоване	мВ	Визначають правила авто підсилення
Поріг повернення після вимкнення	300	фіксоване	мВ	Критерій завершення каналу після LED OFF
Частота дискретизації АЦП	860	фіксоване	відліків/с	Лінія DRDY на переривання
Повна шкала АЦП	±6.144	фіксоване	В	Крок квантування ≈ 0.1875 мВ
Мінімум після відбракування	-	≥ 0.7	відліків	Рекомендовано не менше 700 для надійного середнього

Розроблене програмне забезпечення реалізує повний цикл керування спектрофотометричним аналізатором, забезпечуючи жорстку синхронізацію апаратних засобів та високу якість первинних даних.

Застосування алгоритмів робастної фільтрації та адаптивного керування підсиленням дозволило досягти стабільної роботи системи в умовах наявності гідродинамічних шумів. Гнучка архітектура налаштувань та наявність веб-інтерфейсу роблять прилад придатним як для лабораторних досліджень, так і

для автономної роботи в полі, що буде підтверджено у ході експериментальних випробувань, описаних у наступному розділі.

Висновки до розділу 3

Спроєктовано та виготовлено апаратно-програмний комплекс, архітектура якого базується на модульному принципі, що включає блок випромінювання, проточну кювету, фото приймальний тракт, блок живлення та систему керування. Така структура забезпечує необхідну гнучкість налаштувань та точність реєстрації оптичних параметрів згідно з вимогами розробленої математичної моделі.

Розроблено фото приймальний тракт на основі прецизійного трансімпедансного підсилювача OPA380 та 16-бітного дельта-сігма АЦП ADS1115. Впровадження системи адаптивного керування коефіцієнтом підсилення за допомогою аналогового мультиплексора дозволило узгодити широкий динамічний діапазон вхідних фотострумів від одиниць наноампер до сотень мікроампер із робочим вікном цифрового перетворювача, забезпечуючи високу лінійність та стабільне співвідношення сигнал/шум.

Реалізовано чотириканальний блок випромінювання на базі потужних світлодіодів із прецизійною стабілізацією струму (1%) на лінійних регуляторах LM317A. Для оптимізації енергетичного бюджету та формування квазі-паралельного пучка світла в УФ-каналах використано колімуючу кварцову оптику.

Обґрунтовано трирівневу архітектуру підсистеми живлення із використанням каскадних фільтрів та топологічного розділення аналогової та цифрової землі. Це забезпечило ефективну ізоляцію чутливого аналогового тракту від комутаційних завад драйверів світлодіодів та цифрових шумів мікроконтролера ESP32-C3.

Сконструйовано проточну кювету з довжиною оптичного шляху 130 мм, оснащену вікнами з високоочищеного плавленого кварцу JGS1. Впровадження

гідравлічного підпору за допомогою вихідного дроселя дозволило стабілізувати потік та запобігти дегазації рідини, що мінімізувало виникнення оптичних завад від мікро бульбашок газу.

Розроблено алгоритмічне забезпечення на базі машини станів (Finite State Machine), яке реалізує детермінований цикл вимірювання, включаючи прогрів випромінювачів, автоматичне підстроювання підсилення (Auto-Gain) та диференційну реєстрацію темнового і світлового кадрів. Для підвищення метрологічної надійності впроваджено процедури цифрової обробки сигналів (DSP), що включають статистичну фільтрацію викидів за критерієм 2-сігма та медіанне усереднення.

Інтегровано мережевий інтерфейс на базі HTTP-сервера, що забезпечує можливість автономного функціонування системи, дистанційного моніторингу результатів у реальному часі та гнучкого налаштування конфігураційних параметрів через веб-інтерфейс.

Таким чином, створений експериментальний стенд реалізує повний цикл первинної обробки спектральної інформації та формує необхідну апаратну базу для проведення натурних досліджень і валідації методів компенсації матричних завад.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Защепкіна Н. М., Мельниченко Д. С. Розробка прототипу інформаційно-вимірювальної системи для експрес-вимірювання нітратів в рідинах. Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. 2023. № 3. С. 57–63. doi: 10.31891/2219-9365-2023-75-6.
2. Фотодиод ФД-24К. СтандартПрибор. URL: https://standart-pribor.com.ua/product/fd-24k-fotodiod/ (дата звернення: 14.02.2026).
3. OPA380 Precision, High-Speed Transimpedance Amplifier: datasheet. Texas Instruments. URL: https://www.ti.com/lit/ds/symlink/opa380.pdf (дата звернення: 14.02.2026).
4. CD74HC4051 High-Speed CMOS Logic Analog Multiplexer/Demultiplexer: datasheet. Texas Instruments. URL: https://www.ti.com/lit/ds/symlink/cd74hc4051-ep.pdf (дата звернення: 14.02.2026).
5. ADS111x Ultra-Small, Low-Power, I2C-Compatible, 16-Bit ADCs: datasheet. Texas Instruments. URL: https://www.ti.com/lit/ds/symlink/ads1115.pdf (дата звернення: 14.02.2026).
6. AP2210 300mA RF Low Dropout Regulator: datasheet. Diodes Incorporated. URL: https://www.diodes.com/datasheet/download/AP2210.pdf (дата звернення: 14.02.2026).
7. GMKJ UV-IR LED Chips catalogue. GMKJ. URL: https://www.gmleds.com/Content/upload/pdf/2021730013/GMKJ-UV-IR-LED-Chips-catalogue.pdf (дата звернення: 14.02.2026).
8. LM317A 3-Terminal Adjustable Regulator: datasheet. Texas Instruments. URL: https://www.ti.com/lit/ds/symlink/lm317a.pdf (дата звернення: 14.02.2026).

9. TPS563208 4.5V to 17V Input, 3A Synchronous Step-Down Voltage Regulator: datasheet. Texas Instruments. URL: https://www.ti.com/lit/ds/symlink/tps563208.pdf (дата звернення: 14.02.2026).
10. XL6008 60V 3A Boost DC/DC Converter: datasheet. XLSEMI. URL: http://www.kosmodrom.com.ua/pdf/XL6008E1.pdf (дата звернення: 14.02.2026).
11. Nordic Semiconductor. (б. д.). ESP32-C3 SuperMini. nRF Connect SDK. Отримано з https://docs.nordicsemi.com/bundle/ncs-latest/page/zephyr/boards/others/esp32c3_supermini/doc/index.html (дата звернення: 16.02.2026).
12. PCA9306 Dual Bidirectional I2C Bus and SMBus Voltage-Level Translator: datasheet. Texas Instruments. URL: https://www.ti.com/lit/ds/symlink/pca9306.pdf (дата звернення: 14.02.2026)
13. Alpha and Omega Semiconductor. (б. д.). AO3400: 30V N-Channel MOSFET [Технічна специфікація]. Отримано з https://www.aosmd.com/sites/default/files/res/datasheets/AO3400.pdf
14. Alpha and Omega Semiconductor. (б. д.). AO3401: 30V P-Channel MOSFET [Технічна специфікація]. Отримано з https://www.aosmd.com/res/datasheets/AO3401.pdf

РОЗДІЛ 4
ОТРИМАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ ТА ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДУ СПЕКТРАЛЬНОЇ КРИВИЗНИ

Після реалізації апаратної частини та алгоритмів обробки, наступним етапом роботи є отримання експериментальних даних та перевірка їхньої достовірності. Необхідно експериментально довести, що розроблена система забезпечує стабільні вимірювання у реальних середовищах. Основна увага приділяється підтвердженню того, що обрані спектральні ознаки є відтворюваними, мають достатнє співвідношення сигнал/шум та дозволяють коректно відокремити концентрацію нітратів від впливу органічних домішок та каламутності.

Стратегія експериментальних досліджень побудована за логікою поступового ускладнення досліджуваної матриці:

1. Базове калібрування (Ідеальна матриця): Спершу розглядається серія вимірювань на дистильованій воді з дозуванням нітратів у широкому динамічному діапазоні. На цьому етапі оцінюються власна чутливість аналітичного каналу, лінійність характеристики, а також встановлюються межі виявлення (LOD) та кількісного визначення (LOQ) за відсутності завад.
2. Ідентифікація спектральних завад: На другому етапі вводиться вплив хромофорної органіки. Окремо аналізуються зразки без нітратів, але з контрольованим додаванням води з відомим вмістом органічних речовин. Це дозволяє ідентифікувати параметри спектрального ухилу короткохвильового фону та оцінити довгохвильовий внесок розсіяння світла.
3. Валідація на змішаних зразках: Отримані параметри компенсації застосовуються до змішаних розчинів із фіксованими рівнями нітратів та змінним вмістом органіки. Тут оцінюються селективність методу, систематичне зміщення та робастність компенсованої калібрувальної моделі відносно інтегрального навантаження матриці.

4. Натурні випробування: Фінальним етапом є аналіз записів реальних тестів, що демонструє стабільність оцінок у часі, відсутність дрейфів та поведінку системи за наявності немодельованих факторів зовнішнього середовища.

Завершується розділ узагальненою оцінкою метрологічних характеристик, точність, повторюваність, сумарна невизначеність, за всіма підмножинами даних, що узгоджує експериментальні показники з результатами натурної експлуатації. Така структура забезпечує прозорий перехід від базової залежності на ідеалізованій матриці до адаптивної моделі, необхідної для моніторингу реальних вод.

4.1. Калібрування на базовій матриці

Перший етап експериментальних досліджень спрямований на встановлення базових метрологічних характеристик системи в умовах відсутності оптичних завад. Дослідження проводилися на матриці чистої дистильованої деіонізованої води з поступовим додаванням нітратів. Динамічний діапазон вимірювань охоплював концентрації від 0 до 100 мг/л з кроком дискретизації 10 мг/л. Робочі розчини готувалися безпосередньо у день вимірювань шляхом розведення нітрату натрію аналітичної чистоти.

Для виключення похибок, пов’язаних із температурною залежністю коефіцієнта поглинання та густини рідини, експеримент проводився в умовах термостабілізації. Температура досліджуваних розчинів та вимірювальної комірки була приведена у рівновагу з температурою повітря в лабораторії (25±1°C). Такий підхід дозволив зафіксувати власну характеристику сенсора в оптимальних умовах, відокремивши її від впливу температурних дрейфів.

Вимірювання проводилися у штатному чотириканальному режимі - 265, 310, 365, 405 нм. Синхронізація АЦП, автоматичний підбір коефіцієнта

підсилення (Auto-Gain) та розрахунок оптичної густини з компенсацією темнового струму виконувалися згідно з алгоритмами, обґрунтованими у підрозділі 1.4.

Регламент збору даних передбачав:

1. Підготовка тракту: Промивка кювети досліджуваним розчином та пауза на гідродинамічну стабілізацію до повного видалення мікробульбашок.
2. Статистика вибірки: На кожному рівні концентрації виконувалося щонайменше 5 незалежних проходів, у кожному з яких накопичувалася вибірка з 1000 відліків на канал.
3. Рандомізація: Порядок вимірювання зразків різної концентрації було рандомізовано блоками в межах сесії. Це дозволило мінімізувати вплив систематичної складової похибки від повільних часових дрейфів джерела випромінювання.

Автоматична валідація кожного вимірювального проходу здійснювалася на основі критеріїв якості, описаних у підрозділі 2.1.

Система в реальному часі контролювала стабільність сигналу, відсутність насичення сенсора та фільтрації аномальних викидів. Валідні дані автоматично зберігалися у базі даних led_data, а результати, що не задовольняли критеріям стабільності, вилучалися з вибірки та повторювалися.

Накопичений масив верифікованих даних став основою для розрахунку калібрувальних коефіцієнтів [1].

4.2. Аналіз калібрувальних залежностей у базовій конфігурації

Наступним кроком після затвердження методики вимірювань стала перевірка першої робочої гіпотези: визначення спектрального каналу з максимальною чутливістю до нітрат-іонів та оцінка придатності допоміжних каналів для функцій референсингу.

Дослідження проводилося на розширеному діапазоні концентрацій (0–500 мг/л) для перевірки лінійності у всьому можливому робочому діапазоні приладу.

Перша калібрувальна серія виконувалася у базовій оптичній конфігурації без використання лінз. Схема не передбачала використання фокусуючої або колімуючої оптики між масивом УФ-світлодіодів та фотоприймачем. Світловий потік у такій архітектурі характеризується значною кутовою розбіжністю, проходячи крізь робочу кювету і потрапляючи безпосередньо на чутливу поверхню фотодіода. Це накладає певні обмеження на енергетичний розрахунок системи: ефективна кількість фотонів, що досягає сенсора, є значно меншою порівняно з оптимізованими схемами.

Однак метою даного етапу було встановлення власної спектральної чутливості сенсора та фіксація базових калібрувальних параметрів, які надалі слугуватимуть еталоном для оцінки ефективності оптичних модифікацій.

Отримані експериментальні дані було усереднено по кожній точці концентрації (вибірка з 19 позицій) для підвищення статистичної надійності та нівелювання випадкових похибок.

Узагальнені результати залежності оптичної густини від концентрації нітратів візуалізовано на графіку (рис 4.1), а повний табличний масив числових значень для всіх досліджуваних точок наведено у Додатках.

Візуальний аналіз калібрувального графіка (рис 4.1) повністю підтверджує очікувану спектральну поведінку нітратів у досліджуваному УФ-діапазоні:

1. Референсні канали (365 нм та 405 нм): У всьому досліджуваному діапазоні концентрацій (0–500 мг/л) абсорбція на цих довжинах хвиль залишалася близькою до нульової, не демонструючи статистично значущої кореляції з вмістом нітратів. Ця відсутність реакції підтверджує їхню повну нечутливість до цільового іона. Таким чином, дані канали можуть бути охарактеризовані як суто референтні або компенсаційні, придатні для майбутньої корекції фонових сигналів, таких як розсіяння або неспецифічне поглинання матриці.

2. Аналітичні канали (265 нм та 310 нм): Навпаки, короткохвильові канали показують чітке та монотонне зростання оптичної густини зі збільшенням концентрації нітратів, що узгоджується з теоретичними передбаченнями.

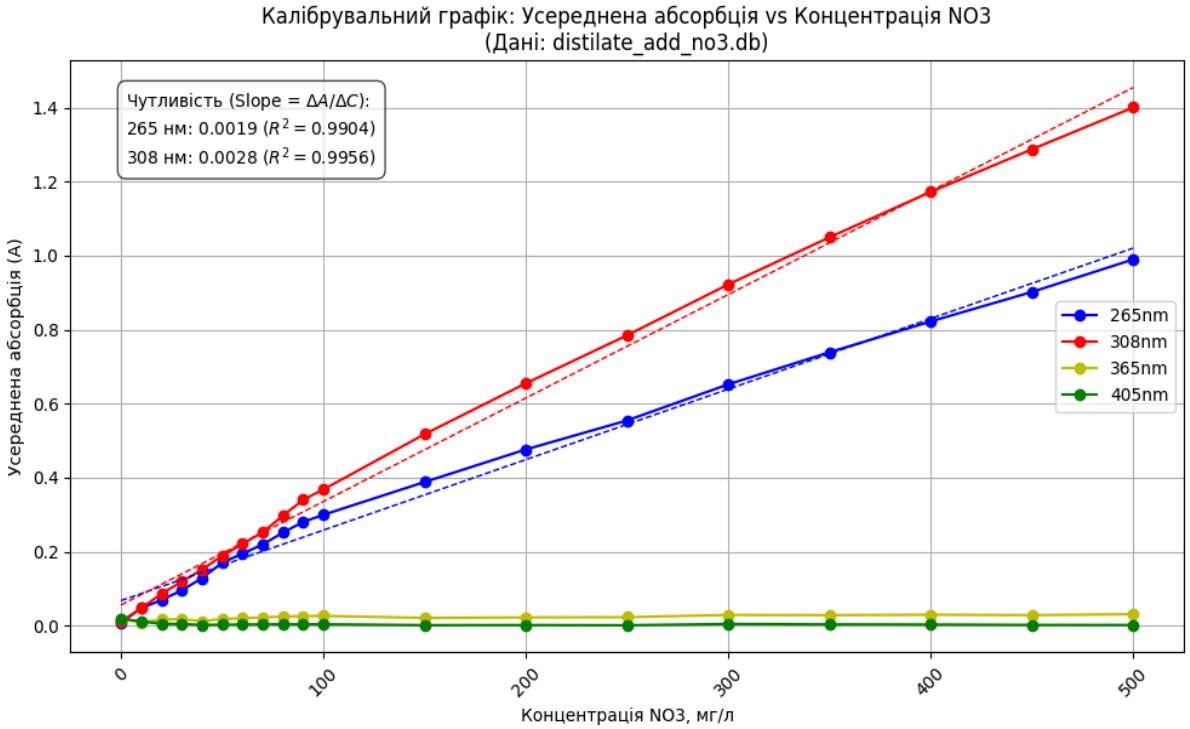

Рисунок 4.1 - Залежність усередненої абсорбції від концентрації для чотирьох спектральних каналів (базова конфігурація)

Для кількісної перевірки гіпотези про домінуючий аналітичний канал було проведено регресійний аналіз отриманих залежностей. Результати апроксимації наведено в таблиці 4.1.

Детальний аналіз коефіцієнтів регресії, представлених у таблиці, дозволяє зробити обґрунтовані висновки щодо метрологічної спроможності розробленої системи. Передусім, отримані значення підтверджують, що обрана апаратна реалізація забезпечує стабільну реєстрацію сигналу навіть в умовах обмеженої енергетики світлового потоку. Розподіл чутливості між каналами чітко корелює з теоретичними спектрами поглинання нітрат-іона, що дозволяє сформулювати наступні ключові положення:

- Висока лінійність: Значення коефіцієнтів детермінації R^2, що перевищують поріг 0.99 для обох УФ-каналів, свідчать про суворе дотримання закону Бугера-Ламберта-Бера у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій. Це вказує на відсутність насичення фотоприймача та коректність роботи логарифмічного перетворювача, що дозволяє використовувати прості лінійні моделі для розрахунку концентрації без залучення поліномів вищих порядків.
- Диференціація чутливості: Канал 310 нм продемонстрував найвищу крутизна перетворення (0.0028 AU на мг/л), що на 47% перевищує показник каналу 265 нм. Це емпірично підтверджує доцільність вибору 310 нм як основного аналітичного каналу, оскільки вища чутливість забезпечує кращу роздільну здатність приладу при низьких концентраціях.
- Роль допоміжного каналу: Канал 265 нм, маючи дещо меншу чутливість, зберігає високу лінійність (R^2 = 0.9904). Це дозволяє використовувати його як валідаційний канал для перевірки достовірності показань основного сенсора, а також для розширення верхньої межі динамічного діапазону у випадку насичення основного каналу.

Таблиця 4.1 - Метрологічні характеристики каналів у базовій конфігурації

Довжина хвилі (λ), нм	Коефіцієнт детермінації (R2)	Чутливість (Slope), AU/(мг/л)	Тип каналу
310	0.9956	0.0028	Основний аналітичний
265	0.9904	0.0019	Допоміжний аналітичний
365	< 0.01	0.0000	Референсний
405	< 0.01	0.0000	Референсний

Отримані результати повністю підтверджують першу гіпотезу: обрана комбінація довжин хвиль забезпечує необхідну селективність, однак, варто зазначити, що абсолютні значення сигналів були обмежені значною розбіжністю

світлового потоку через відсутність фокусуючої оптики. Лише мала частка емітованих фотонів досягала детектора, що лімітує граничне співвідношення сигнал/шум (SNR).

Це обґрунтовує необхідність введення оптичних елементів для підвищення енергетичної ефективності системи, що буде розглянуто у наступних серіях експериментів [2].

4.3. Оптимізація оптичного тракту та оцінка ефективності колімації

Аналіз результатів першої серії вимірювань (п. 4.2) виявив, що відсутність фокусуючої оптики призводить до значних втрат світлового потоку через кутову розбіжність променя. Це обмежує граничне співвідношення сигнал/шум та знижує потенційну чутливість системи.

Для усунення цього недоліку було проведено апаратну модифікацію вимірювального вузла, що полягала в інтеграції колімуючої оптики перед випромінювачами глибокого ультрафіолету. Приймальна частина тракту залишилася без змін.

Основна робоча гіпотеза даного етапу полягає у тому, що формування квазі-паралельного пучка світла дозволить мінімізувати втрати на розбіжність при проходженні кювети.

Очікується, що концентрація енергії випромінювання на активній площі фотодіода призведе до зростання базових струмів і, як наслідок, до підвищення чутливості аналітичних каналів. [3]

Для кількісної оцінки внеску оптики було проведено порівняльний аналіз базових струмів фотоприймача (на чистому бланку) для двох конфігурацій: базової та лінзованої. Результати вимірювань, що демонструють зміну енергетичних показників системи, зведено у таблицю 4.2.

Таблиця 4.2 - Порівняння базових струмів фотоприймача

Канал	Довжина хвилі	Струм без лінзи, нА	Струм з лінзою, нА	Коефіцієнт підсилення потоку
UV-C	265 нм	76 960	136 677	1.78x
UV-B	310 нм	74 603	115 835	1.55x

Аналіз даних, наведених у таблиці, надає пряму кількісну оцінку оптичних втрат початкової схеми. Той факт, що струм фотоприймача на аналітичних каналах зріс у 1.55–1.78 рази, свідчить про те, що у конфігурації без лінз близько 45% корисного світлового потоку втрачалася через розбіжність променів, не потрапляючи на активну поверхню детектора. Інтеграція колімуючої оптики успішно вирішила цю проблему, сконцентрувавши потік у межах робочої апертури фотодіода. Це кардинально покращило енергетичний бюджет системи, що наочно продемонстровано на порівняльній діаграмі (рис 4.2).

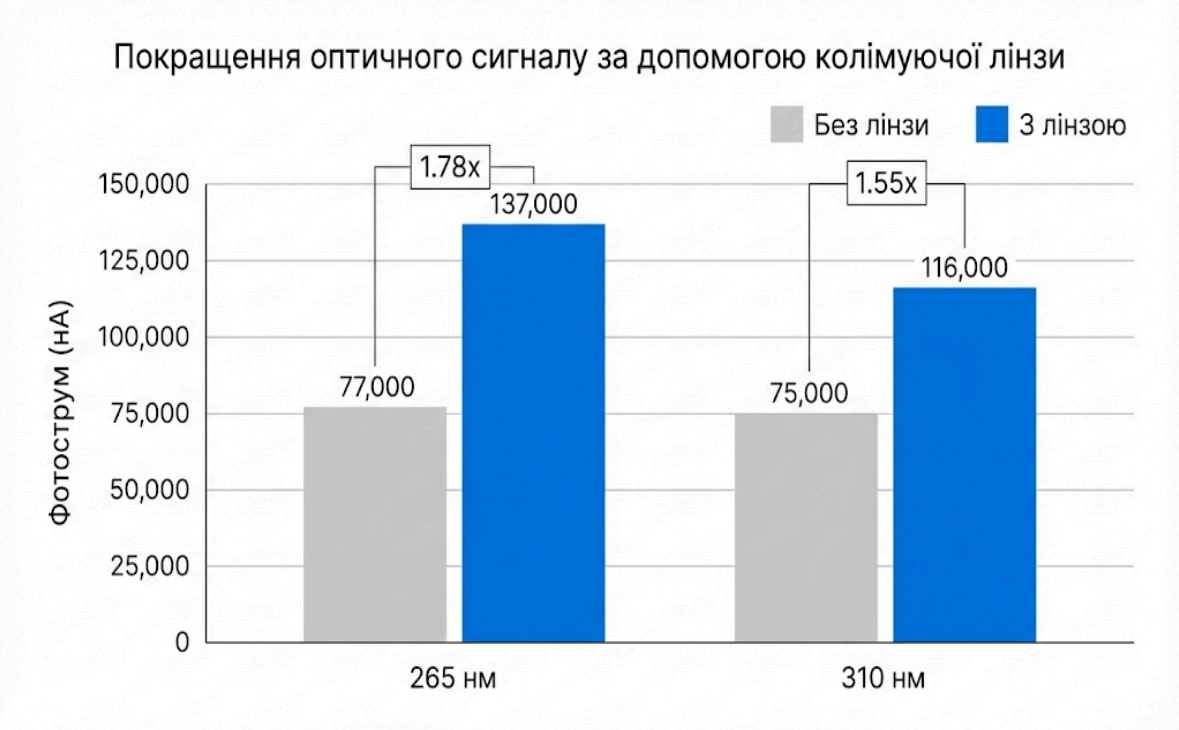

Рисунок 4.2 - Порівняльна діаграма рівнів фотоструму для базової та оптимізованої конфігурацій

Важливо відзначити, що апаратна модифікація мала вибірковий характер. Колімуючі лінзи були встановлені виключно для глибоких УФ-каналів (265 та 310 нм), енергетика яких потребувала суттєвого покращення. Для референтних каналів (365 та 405 нм) інтеграція додаткової оптики не проводилася, оскільки їхній базовий фотострум вже знаходився на достатньому рівні для забезпечення високого співвідношення сигнал/шум.

Такий підхід дозволив оптимізувати конструкцію без зайвого ускладнення оптичної схеми.

Фізичне збільшення інтенсивності світла трансформувалося у покращення метрологічних параметрів системи. Для оцінки цього впливу було проведено повторне калібрування у робочому діапазоні концентрацій 0–100 мг/л з кроком 10 мг/л. Результати вимірювань візуалізовано на графіку (рис 4.3).

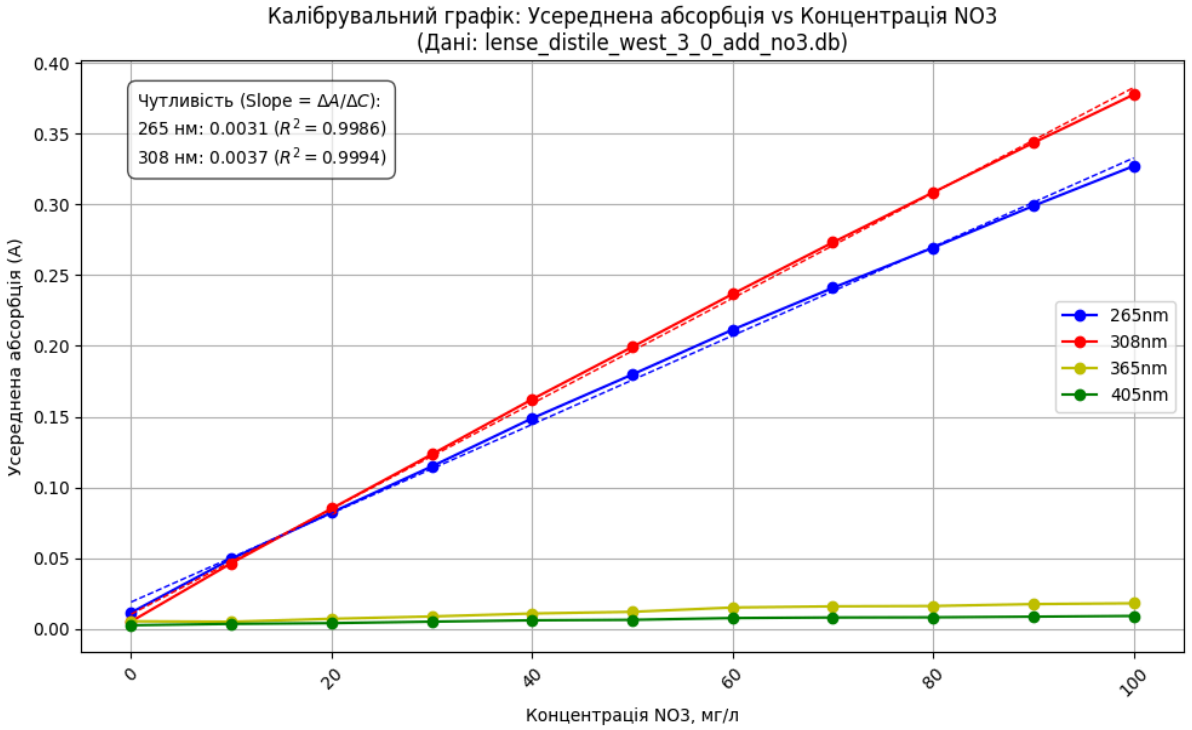

Рисунок 4.3 - Залежність усередненої абсорбції від концентрації для чотирьох спектральних каналів (лінзована конфігурація)

Кількісний порівняльний аналіз параметрів калібрувальних кривих до та після модернізації наведено у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 - Зміна метрологічних характеристик внаслідок оптичної модернізації

Аналітичний канал	Чутливість без лінзи, AU/(мг/л)	Чутливість з лінзою, AU/(мг/л)	Приріст чутливості	Лінійність з лінзою
265 нм	0.0019	0.0031	1.63x	0.9986
310 нм	0.0028	0.0037	1.32x	0.9994

Аналіз даних таблиці свідчить, що інтеграція колімуючої оптики призвела до суттєвого зростання крутизни перетворення для обох каналів. Окрім підвищення чутливості, система продемонструвала виняткову лінійність у всьому досліджуваному діапазоні: коефіцієнт детермінації для основного каналу (310 нм) досяг майже ідеального значення - 0.9994.

Таким чином, апаратна модифікація з інтеграцією колімуючої оптики забезпечила значне підвищення як рівня корисного сигналу, так і аналітичної чутливості системи, що є ключовою передумовою для успішного аналізу складних матриць. Отримана конфігурація приймається як фінальна для подальших досліджень.

4.4. Побудова калібрувальних моделей та оцінка базових метрологічних характеристик

Першим кроком математичного аналізу було отримання регресійних залежностей, що описують базову передатну характеристику оптичного тракту. Цей етап необхідний для підтвердження того, що апаратна частина забезпечує лінійний відгук у робочому діапазоні та має достатню крутизну перетворення для подальшої алгоритмічної обробки.

Розрахунок проводився методом найменших квадратів на основі усереднених експериментальних даних для діапазону концентрацій 0–100 мг/л.

Для каналу 310 нм, який попередньо визначено як основний, отримана характеристика описується рівнянням:

$$A_{310} = 0.003720 \cdot C + 0.010513 . \quad (4.1)$$

Коефіцієнт детермінації цієї моделі склав $R^2 = 0.9994$, що підтверджує виняткову лінійність відгуку та високу надійність апроксимації. Вільний член рівняння (0.010513) є близьким до нуля, що вказує на коректне врахування темнового струму та низьке систематичне зміщення бланка.

Для допоміжного каналу 265 нм регресійна модель описується рівнянням:

$$A_{265} = 0.003136 \cdot C + 0.019114. \quad (4.2)$$

Ця модель також демонструє високу лінійність ($R^2 = 0.9986$), хоча і дещо меншу чутливість. Вище значення вільного члена (0.019114) для цього каналу свідчить про наявність більшого фонового сигналу, що є характерною особливістю використовуваного джерела випромінювання в області глибокого ультрафіолету.

Отримані параметри лінійної регресії, чутливість та зміщення, основного каналу (310 нм) було прийнято за базову калібрувальну характеристику стенду. Надалі ці коефіцієнти використовувалися для зворотного перерахунку масиву виміряних значень оптичної густини у розрахункову концентрацію. Зіставлення отриманих значень з референтними дозволяє кількісно оцінити власну інструментальну похибку системи в кожній точці діапазону, виключаючи вплив матричних завад.

Наступним етапом метрологічного тестування стала кількісна оцінка інструментального шуму системи, оскільки цей параметр, поряд із чутливістю, є одним з основних факторів, що обмежує здатність приладу розрізняти малі концентрації. Для цього було проведено статистичний аналіз флуктуацій сигналу на серії вимірювань зразків з нульовою концентрацією нітратів.

Алгоритм розрахунку базувався на аналізі варіативності оптичної густини в умовах відсутності аналіту. З повного масиву первинних даних було виділено підмножину записів, що відповідають стабілізованому потоку через кювету з

дистильованою водою. Для кожного і-го вимірювання обчислювалося миттєве значення абсорбції відносно усередненого базового струму. Кількісною мірою шуму S_{blank} було обрано стандартне середньоквадратичне відхилення вибірки, яке розраховувалося за класичною формулою:

$$S_{blank} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(A_i - \underline{A})^2}{n-1}}, \quad (4.3)$$

де A_i - значення абсорбції і-го вимірювання бланку, $\underline{A}$ - середнє арифметичне значення абсорбції вибірки, а n - обсяг вибірки бланкових вимірювань.

Результати розрахунків виявили суттєву різницю у стабільності каналів. Для основного каналу (310 нм) стандартне відхилення бланку склало 0.004367 AU. Натомість для короткохвильового каналу (265 нм) цей показник виявився майже вдвічі вищим і досяг 0.008322 AU. Це свідчить про те, що канал 265 нм характеризується значно вищим рівнем фонових флуктуацій. На основі отриманих значень шуму (S_{blank}) та визначених у попередньому пункті коефіцієнтів чутливості (k) було розраховано ключові метрологічні характеристики:

- Межа виявлення (LOD): мінімальна концентрація, яку можна з високою ймовірністю відрізнити від шуму (співвідношення сигнал/шум = 3.3) [4].
- Межа кількісного визначення (LOQ): мінімальна концентрація, яку можна виміряти із заданою точністю (співвідношення сигнал/шум = 10) [4].

Розрахунок виконувався за формулами:

$$LOD = \frac{3.3 \cdot S_{blank}}{k} \quad \text{LOQ} = \frac{10 \cdot S_{blank}}{k}. \quad (4.4 - 4.5)$$

Зведені результати розрахунків для лінзованої конфігурації представлено у Таблиці 4.4.

Аналіз таблиці підтверджує беззаперечну перевагу каналу 310 нм. Завдяки поєднанню вищої чутливості та нижчого рівня шуму, його поріг виявлення (3.87 мг/л) більш ніж у 2 рази кращий за показники каналу 265 нм.

Значна різниця у рівнях шуму між каналами (S_{265}, S_{310}) дозволяє зробити важливий висновок щодо фізичної природи флуктуацій у розробленій системі.

Якби основним джерелом похибки була електроніка через тепловий шум, дробовий шум фотодіода або шум підсилювача, то амплітуда флуктуацій була б співмірною для обох каналів, оскільки вони використовують ідентичний приймальний тракт і працюють у схожих енергетичних режимах. Однак експериментально зафіксовано чітку спектральну залежність: шум зростає зі зменшенням довжини хвилі.

Таблиця 4.4 - Межі виявлення та кількісного визначення для аналітичних каналів

Канал	Чутливість (k), AU/(мг/л)	Шум бланку (Sblank), AU	LOD, мг/л	LOQ, мг/л
310 нм	0.0037	0.004367	3.87	11.74
265 нм	0.0031	0.008322	8.76	26.54

Найбільш вірогідним механізмом, що пояснює таку поведінку, є розсіяння світла на мікро неоднорідностях середовища таких як мікро бульбашки, флуктуації густини, мікронні частки. Згідно із законом Релея, інтенсивність розсіяння (I_s) обернено пропорційна четвертому степеню довжини хвилі [5]:

$$I_s \propto \frac{1}{\lambda^4}. \quad (4.6)$$

Для перевірки цієї гіпотези порівняємо теоретичне співвідношення коефіцієнтів розсіяння для робочих довжин хвиль із експериментально отриманим співвідношенням стандартних відхилень. Теоретично розраховане співвідношення за законом Релея:

$$R_t = \left(\frac{\lambda_{310}}{\lambda_{265}}\right)^4 = \left(\frac{310}{265}\right)^4 \approx 1.87 .$$

Експериментальне співвідношення шумів:

$$R_e = \left(\frac{S_{blank(310)}}{S_{blank(265)}}\right)^4 = \left(\frac{0.008322}{0.004367}\right)^4 \approx 1.91 .$$

Висока кореляція між теоретичним (1.87) та експериментальним (1.91) значеннями є вагомим доказом того, що домінуючим джерелом шуму, яке лімітує

межу виявлення (LOD), є не власні шуми електроніки, а фізичні процеси у водному середовищі.

Саме залежне від довжини хвилі розсіяння визначає поріг стабільності системи, що необхідно враховувати при подальшому проектуванні алгоритмів компенсації завад.

Завершальним етапом оцінки методу на чистій матриці є детальний аналіз похибок калібрувальної моделі для основного аналітичного каналу 310 нм. Валідація виконувалася шляхом зворотного перерахунку кожного окремого вимірювання абсорбції A_i у концентрацію C_{pred}.

Для цього використовувалася інвертована регресійна функція, яка дозволяє відновити значення концентрації за виміряним сигналом:

$$C_{predict} = \frac{A_i - 0.010513}{0.003720}, \quad (4.7)$$

де 0.010513 та 0.003720 - калібрувальні коефіцієнти зміщення та чутливість, отримані на етапі регресійного аналізу.

Оцінка точності базувалася на аналізі масиву абсолютних похибок та приведеної похибки, нормованої відносно верхньої межі робочого діапазону 100.0 мг/л.

Для глибшого розуміння природи залишкових відхилень було проаналізовано графік розподілу похибок по рівнях концентрації (рис. 4.4).

Візуалізація даних на графіку дозволяє детально оцінити поведінку системи на різних ділянках діапазону. На низьких концентраціях, зокрема на рівні 10 мг/л, що знаходиться поблизу розрахованої межі кількісного визначення, похибка є найбільшою і сягає -3.05%.

Це є очікуваним результатом для вимірювань поблизу порогу чутливості, де невеликі абсолютні відхилення дають значний відносний внесок. В усьому іншому робочому діапазоні (від 20 до 100 мг/л) відносна похибка стабілізується у вузьких межах від -1.34% до +2.01%, що свідчить про високу стабільність методу.

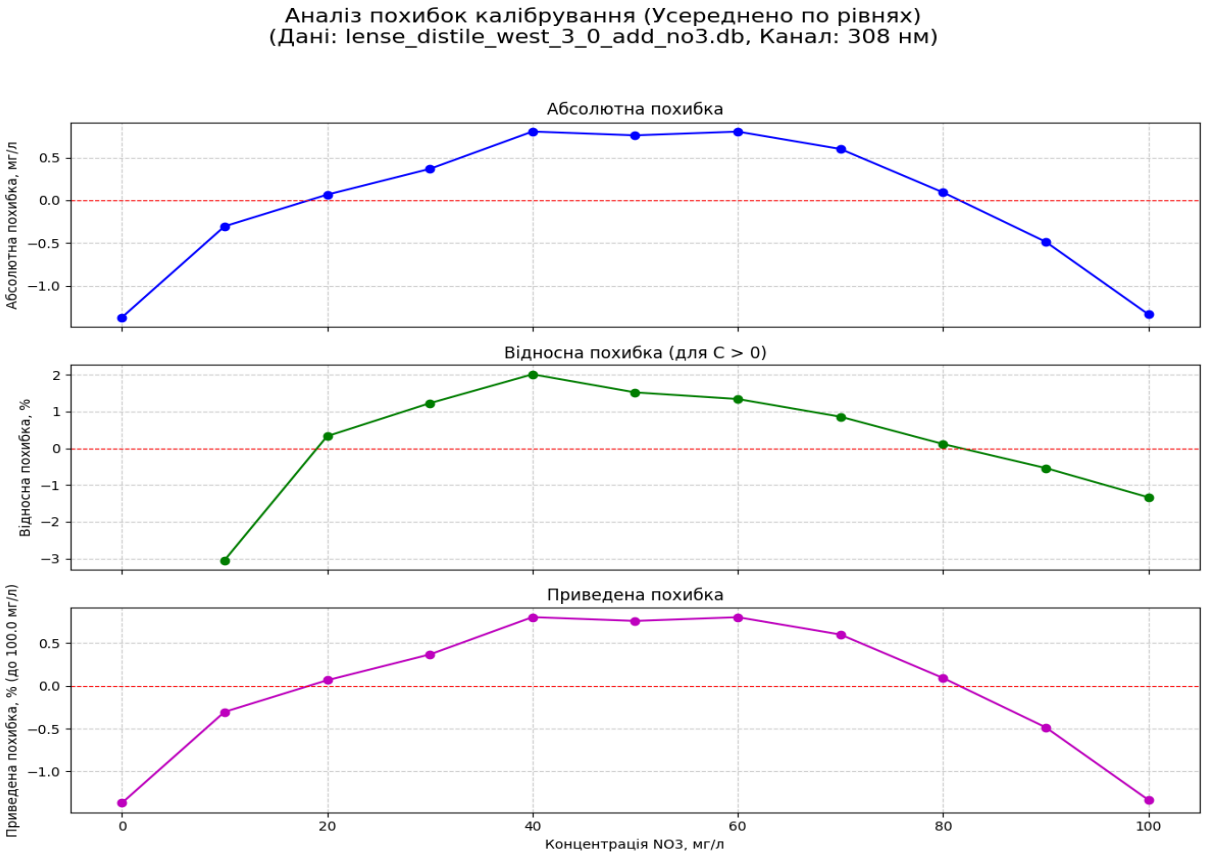

Рисунок 4.4 - Розподіл похибок вимірювання у робочому діапазоні (0–100 мг/л)

Графік абсолютної та приведеної похибки надає важливу інформацію про характер математичної моделі. Видно, що похибка розподілена не хаотично, а має чітку синусоїдальну структуру. Модель має тенденцію до заниження прогнозу на краях діапазону (0–10 мг/л та 90–100 мг/л) і до завищення в середній частині (20–80 мг/л). Це вказує на наявність незначної, але систематичної нелінійності у відгуку сенсора, яку проста лінійна модель не враховує повністю.

Тим не менш, важливо підкреслити, що величина цієї нелінійної складової є критично малою. Усереднена абсолютна похибка залишається в межах приблизно 1.4 мг/л, а приведена похибка не перевищує 1.4% від усієї шкали. Це підтверджує, що лінійна апроксимація є цілком вірною та надійною для практичних вимірювань.

Підсумовуючи результати експериментальних досліджень на чистій дистильованій воді, можна стверджувати, що етап валідації системи успішно завершено вирішенням двох ключових завдань.

По-перше, отримано кількісне підтвердження ефективності апаратної модернізації. Інтеграція колімуючої оптики забезпечила суттєвий приріст рівня корисного сигналу та підвищення аналітичної чутливості порівняно з базовою схемою, що виправдовує ускладнення конструкції вимірювального вузла.

По-друге, в ідеалізованих умовах найкращого сценарію зафіксовано базові метрологічні характеристики системи. Канал 310 нм остаточно визначено як основний аналітичний інструмент, що забезпечує оптимальне співвідношення сигнал/шум. Для даної конфігурації встановлено межу кількісного визначення на рівні 11.74 мг/л при максимальній приведеній похибці менше 2.83%.

При цьому аналіз шуму бланку дозволив ідентифікувати фізичне розсіяння світла у водному середовищі як домінуючий фактор, що обмежує точність, тоді як внесок електронних компонентів є другорядним.

Розраховані показники слугують еталонними значеннями. Оскільки вони отримані в матриці, вільній від сторонніх домішок, головним практичним викликом залишається перевірка здатності методу зберігати цю точність у реальних умовах.

Зважаючи на те, що теоретичні підходи до математичного моделювання та робочі гіпотези компенсації завад вже були обґрунтовані у попередніх розділах, необхідно практично підтвердити ефективності запропонованих методів нівелювання впливу хромофорного органічного фону.

4.5. Аналіз фонового поглинання

Після встановлення еталонних метрологічних характеристик в ідеальній матриці на базі дистильованої води, наступним критичним етапом є перевірка завадостійкості та селективності методу в присутності реальних фонових перешкод. У природних та стічних водах основним інтерференційним фактором є

хромофорна розчинена органічна речовина (CDOM). Ця компонента має сильне безперервне поглинання в ультрафіолетовому діапазоні, спектр якого накладається на робочі довжини хвиль аналітичних каналів 265 нм та 310 нм, що потенційно створює суттєву систематичну похибку вимірювань. Для кількісної оцінки цього впливу та декомпозиції оптичного сигналу було проведено порівняльний аналіз трьох типів водних матриць з різним рівнем органічного навантаження:

- Дистильована вода (Reference): Еталонне середовище.
- Річкова вода 1:1: Природна вода, розведена дистилятом.
- Річкова вода 0:3: Концентрована природна проба.

Порівняльний аналіз спектральних характеристик зазначених матриць дозволяє виконати декомпозицію повного оптичного сигналу та кількісно оцінити внесок інтерферуючих компонентів. Оскільки розроблюваний метод має забезпечувати інваріантність до типу води, критично важливим є розуміння того, як саме трансформується спектр поглинання при переході від ідеального середовища до реального. Дослідження проводилося у два етапи. На першому етапі аналізувалися оптичні властивості самих матриць за відсутності нітратів, що дозволило оцінити базовий рівень спектральних завад. На другому етапі досліджувалася динаміка відгуку сенсора на додавання нітратів у кожному з середовищ для виявлення ефектів зміни чутливості.

Першим кроком є кількісна оцінка власної оптичної густини водної матриці за відсутності нітратів.

Це дозволяє ізолювати адитивну складову похибки, що виникає внаслідок поглинання світла розчиненими органічними речовинами (CDOM) та розсіювання на мікрочастинках. Для аналізу було порівняно дві матриці з різним рівнем концентрації річкової води: розведену пробу «Річка 1:1» та концентровану пробу «Річка 0:3». Вимірювання проводилися на трьох ключових довжинах хвиль: 265 нм (допоміжний), 310 нм (основний аналітичний) та 365 нм (референтний).

Результати вимірювань оптичної густини фону та розраховані спектральні співвідношення наведено у таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 - Аналітика фонового поглинання матриць за відсутності нітратів

Тип матриці	265 нм (Abs)	310 нм (Abs)	365 нм (Abs)	Ratio 310/365	Ratio 265/365
Річка 0:3	1.0346	0.6565	0.1389	4.7255	7.4465
Річка 1:1	0.4539	0.2424	0.0472	5.1361	9.6161
Ratio (0:3 /1:1)	2.2794	2.7083	2.9436	0.9201	0.7744

Для наочної демонстрації спектрального перекосу, який вносить матриця, побудовано порівняльну гістограму рівнів поглинання (рис 4.5).

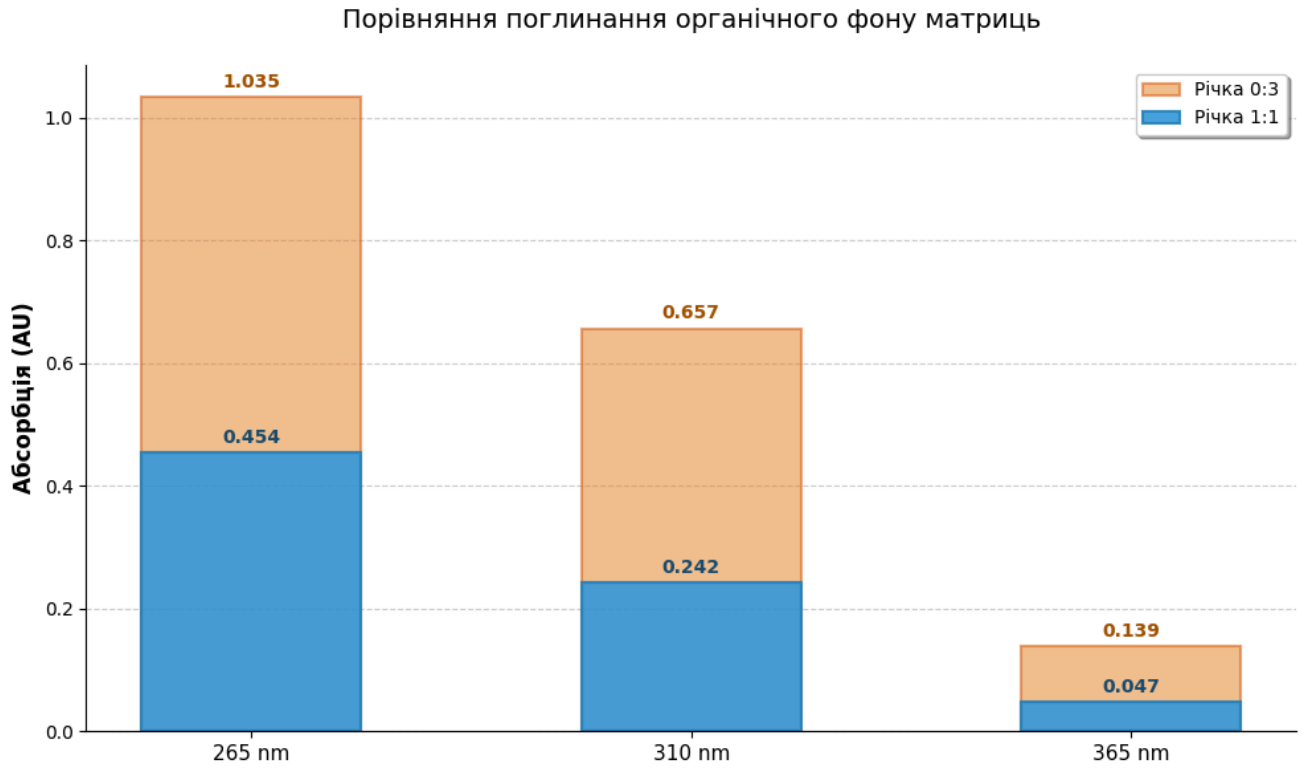

Рисунок 4.5 - Порівняння поглинання органічного фону матриць

Аналіз отриманих даних демонструє, що природна матриця формує потужний хибно-позитивний сигнал, рівень якого на основному аналітичному каналі 310 нм досягає 0.6565 AU, а на допоміжному 265 нм перевищує 1.03 AU, критично звужуючи динамічний діапазон приладу. При цьому спектральний профіль завади має виражений експоненційний характер: інтенсивність

поглинання на 310 нм у 5 разів перевищує сигнал на референтному каналі 365 нм, що підтверджує селективне поглинання органіки в УФ-області.

Важливим фактором є виявлена нелінійність трансформації спектру при зміні концентрації матриці. Як видно з розрахованих співвідношень (Ratio 0:3 / 1:1), коефіцієнт зростання фону не є константою по спектру: при переході від розведеної до концентрованої проби поглинання на 365 нм зросло у 2.94 рази, тоді як на короткохвильовому каналі 265 нм - лише у 2.28 рази.

Така спектральна диспропорція свідчить про складну природу оптичної взаємодії через ймовірний вплив розсіювання і доводить непридатність простих лінійних коефіцієнтів корекції.

4.6. Базовий спектральний відгук у еталонному середовищі

Для коректної оцінки ефектів пригнічення сигналу у природних водах необхідно встановити точку відліку - функцію відгуку сенсора в ідеальному середовищі, вільному від інтерференцій.

Хоча базове калібрування приладу виконувалося на попередніх етапах, даний експеримент має на меті зафіксувати поточну максимальну чутливість системи безпосередньо перед серією вимірювань у забруднених матрицях. Це дозволить у подальшому використати отримані значення як дільник для розрахунку ефективності сенсора в реальних умовах.

У таблиці 4.6 наведено результати вимірювання абсорбції та диференціального приросту сигналу при додаванні нітратів з кроком 10 мг/л.

Для візуалізації стабільності відгуку побудовано діаграму накопичення сигналу. Аналіз отриманих еталонних даних демонструє класичну лінійну поведінку спектральної системи в ідеальній матриці. Основний аналітичний канал 310 нм характеризується найвищою стабільною чутливістю, де середній приріст

сигналу становить 0.0162 AU на кожні 10 мг/л нітратів, що підтверджується мінімальним відхиленням кроку у всьому діапазоні вимірювань.

Таблиця 4.6 - Спектральний відгук у дистильованій воді

Концентрація (CNO3), мг/л	A265 (Abs)	Приріст ΔA265	A310 (Abs)	Приріст ΔA310	A365 (Abs)	Приріст ΔA365
0.00	0.0051	—	0.0023	—	0.0024	—
10.00	0.0215	0.0165	0.0202	0.0179	0.0023	-0.0001
20.00	0.0358	0.0142	0.0370	0.0168	0.0032	0.0009
30.00	0.0499	0.0141	0.0536	0.0166	0.0039	0.0007
40.00	0.0646	0.0147	0.0705	0.0169	0.0048	0.0009
50.00	0.0781	0.0135	0.0866	0.0161	0.0053	0.0005
60.00	0.0918	0.0137	0.1028	0.0162	0.0066	0.0013
70.00	0.1047	0.0128	0.1186	0.0158	0.0070	0.0004
80.00	0.1170	0.0123	0.1339	0.0153	0.0071	0.0001
90.00	0.1298	0.0128	0.1492	0.0152	0.0077	0.0006
100.00	0.1420	0.0122	0.1640	0.0148	0.0079	0.0002
Середній крок		0.0136		0.0162		0.0005

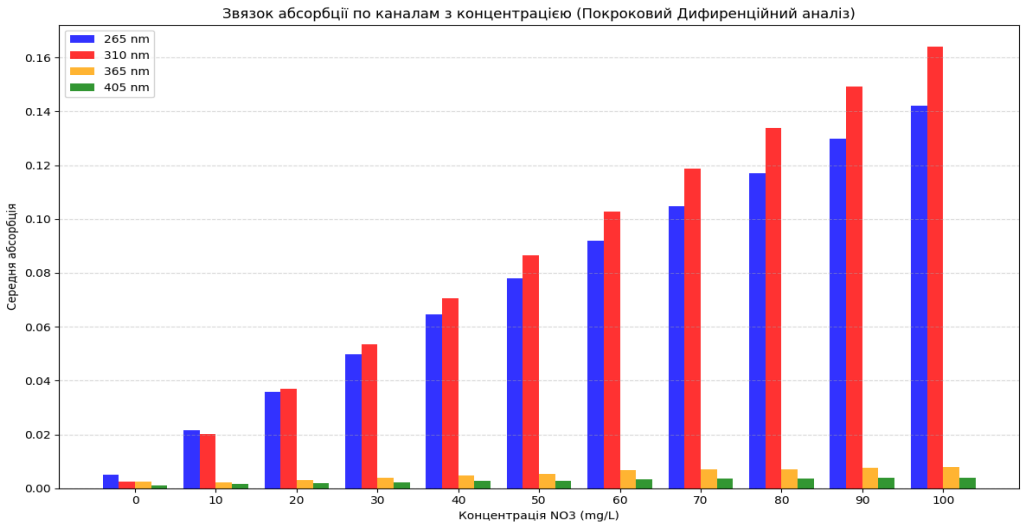

Рисунок 4.6 - Зв'язок абсорбції по каналам з концентрацією (Покроковий Диференційний аналіз)

Допоміжний канал 265 нм показує дещо меншу чутливість 0.0136 AU, формуючи специфічне співвідношення відгуків S_{310}/S_{265} рівне 1.19, яке надалі слугуватиме спектральним маркером чистого розчину. Референтний канал 365 нм залишається повністю індиферентним до зміни концентрації нітратів, зберігаючи рівень сигналу в межах власного шуму, що остаточно підтверджує його придатність як нульового базису для корекції.

Таким чином, встановлено еталонне значення ефективної чутливості сенсора 1.62 mAU / (мг/л), яке приймається за 100% ефективності для подальшої оцінки впливу природних матриць.

4.7. Аналіз матричних ефектів у середовищі

Метою наступного етапу є комплексне дослідження поведінки сенсора в умовах реального органічного забруднення різної інтенсивності. Порівняльний аналіз помірно забрудненої («Річка 1:1») та концентрованої («Річка 0:3») матриць дозволяє встановити межі застосовності методу прямої фотометрії та кількісно оцінити спотворення сигналу. Експеримент передбачав подвійний розрахунок абсорбції для кожної точки вимірювання:

- Глобальний бланк (AD): Розрахунок відносно дистиляту. Цей режим імітує роботу приладу зі стандартним заводським калібруванням, коли характеристики поточної води невідомі.
- Локальний бланк (AL): Розрахунок відносно самої досліджуваної матриці (без нітратів). Цей режим дозволяє виключити початкове зміщення і оцінити істинну чутливість сенсора в даному середовищі.

У таблиці 4.7 представлено детальні дані спектрального відгуку для матриці, що імітує середній рівень забруднення поверхневих вод.

Таблиця 4.7 - Порівняльний аналіз поглинання: Дистильований бланк до Локального бланку (Річка 1:1)

Conc (CNO3)	AD 265 (Global)	AL 265 (Local)	Δ 265 (Step)	AD 310 (Global)	AL 310 (Local)	Δ 310 (Step)	AD 365 (Ref)
0.00	0.5515	0.0005	—	0.3080	0.0005	—	0.0679
10.00	0.5595	0.0085	0.0080	0.3206	0.0131	0.0126	0.0665
20.00	0.5686	0.0175	0.0091	0.3342	0.0267	0.0136	0.0666
30.00	0.5775	0.0264	0.0089	0.3476	0.0401	0.0133	0.0667
40.00	0.5859	0.0348	0.0084	0.3605	0.0530	0.0130	0.0668
50.00	0.5943	0.0433	0.0085	0.3733	0.0659	0.0128	0.0670
60.00	0.6027	0.0517	0.0084	0.3861	0.0786	0.0128	0.0670
70.00	0.6109	0.0599	0.0082	0.3985	0.0911	0.0124	0.0671
80.00	0.6191	0.0681	0.0082	0.4108	0.1033	0.0123	0.0672
90.00	0.6277	0.0766	0.0085	0.4237	0.1162	0.0129	0.0673
100.00	0.6369	0.0859	0.0093	0.4376	0.1301	0.0139	0.0674
Середнє			0.0085			0.0129	

Отримані дані дозволяють чітко ідентифікувати природу похибок вимірювання у реальному середовищі. Перш за все, фіксується значне зміщення «нуля»: навіть за відсутності нітратів глобальна абсорбція (AD) на основному каналі 310 нм досягає рівня 0.3080 AU. Цей потужний хибно-позитивний сигнал органічного фону при використанні стандартної калібрувальної кривої без компенсації помилково інтерпретується як концентрація нітратів понад 190 мг/л при еталонній чутливості 0.0016. Водночас спостерігається ефект пригнічення чутливості сенсора. Аналіз локального приросту сигналу демонструє, що матриця діє як оптичний фільтр, частково екрануючи корисний сигнал. Середній крок на каналі 310 нм знизився до 0.0129 AU, що на 20% менше за еталонний показник у дистильованій воді. Для допоміжного каналу 265 нм падіння є ще більшим - майже на 40% до 0.0085 AU. Проте, незважаючи на адитивне зміщення та мультиплікативне падіння чутливості, залежність корисного сигналу від концентрації залишається строго лінійною. Висока стабільність кроку приросту

підтверджує виконання закону Бугера-Ламберта-Бера, що свідчить про принципову можливість математичного відновлення істинного значення шляхом адаптивної корекції коефіцієнтів. Для візуалізації розбіжностей між дистильованим та локальним бланками побудовано порівняльну діаграму (рис. 4.7).

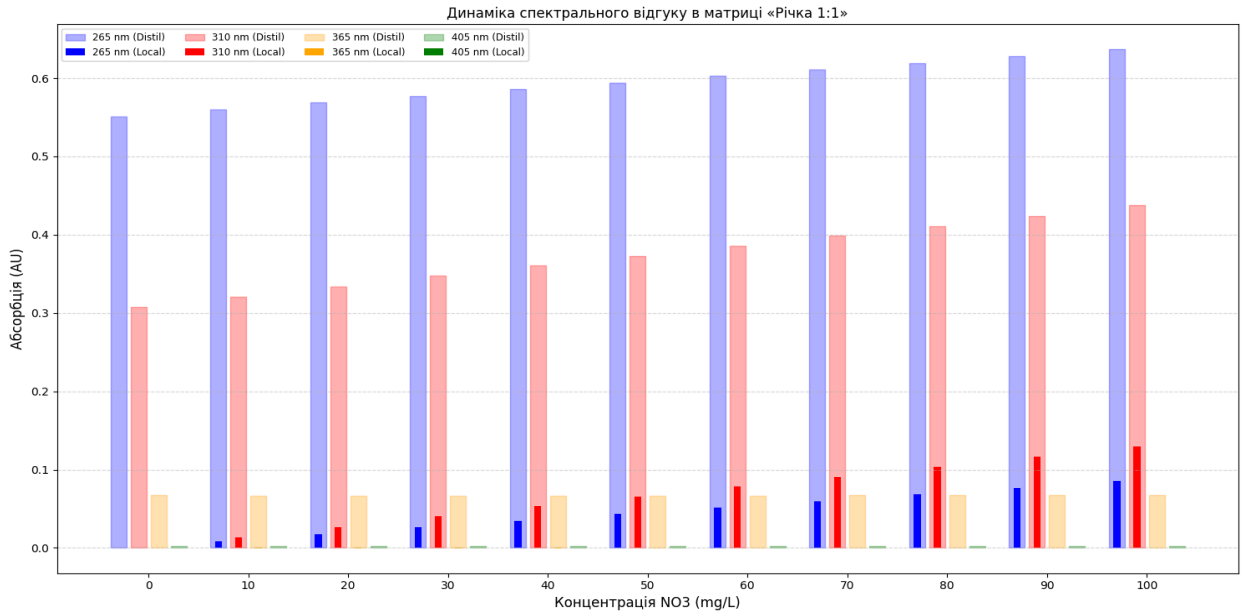

Рисунок 4.7 - Динаміка спектрального відгуку в матриці «Річка 1:1»

Наступним етапом стало випробування сенсора в умовах екстремального органічного навантаження (матриця «Річка 0:3»). Це дозволяє визначити фізичні межі застосовності методу та поведінку оптичної системи при наближенні до межі насичення детектора. У таблиці 4.8 наведено результати вимірювань для концентрованої річкової води. Дані, отримані для концентрованої матриці, демонструють критичне погіршення метрологічних характеристик, яке наближається до межі фізичної працездатності методу абсорбційної спектроскопії. Адитивне зміщення на основному каналі 310 нм досягає значення 0.6565 AU. Це означає, що значна частина динамічного діапазону сенсора витрачається на реєстрацію фону ще до початку вимірювань корисної речовини, що без відповідної компенсації унеможливлює отримання достовірного результату.

Таблиця 4.8 - Порівняльний аналіз поглинання: Дистильований бланк до Локального бланку (Річка 0:3)

Conc (CNO3)	AD 265 (Global)	AL 265 (Local)	Δ 265 (Step)	AD 310 (Global)	AL 310 (Local)	Δ 310 (Step)	AD 365 (Ref)
0.00	1.0346	0.0036	—	0.6565	0.0016	—	0.1389
10.00	1.0322	0.0012	-0.0024	0.6641	0.0092	0.0076	0.1359
20.00	1.0326	0.0016	0.0004	0.6736	0.0186	0.0095	0.1346
30.00	1.0357	0.0047	0.0031	0.6838	0.0289	0.0103	0.1342
40.00	1.0391	0.0081	0.0034	0.6948	0.0399	0.0109	0.1342
50.00	1.0438	0.0128	0.0047	0.7059	0.0510	0.0111	0.1338
60.00	1.0490	0.0180	0.0052	0.7163	0.0613	0.0104	0.1337
70.00	1.0545	0.0235	0.0055	0.7266	0.0717	0.0103	0.1335
80.00	1.0600	0.0290	0.0055	0.7370	0.0821	0.0105	0.1334
90.00	1.0655	0.0345	0.0056	0.7474	0.0925	0.0103	0.1336
100.00	1.0710	0.0400	0.0055	0.7575	0.1026	0.0101	0.1332
Середнє			0.0037			0.0101	

Одночасно спостерігається глибоке пригнічення чутливості. Середній крок приросту сигналу на каналі 310 нм знизився до 0.0101 AU, що свідчить про активне поглинання фотонів органічною матрицею та зменшення ефективного кута нахилу калібрувальної залежності. Ситуація з допоміжним каналом 265 нм є ще гіршою. Через високу загальну абсорбцію фону понад 1.03 AU сенсор працює в зоні низького співвідношення сигнал/шум. Середній крок приросту впав до мізерних 0.0037 AU, а на початковій ділянці концентрацій фіксуються аномальні значення, що вказує на повну втрату лінійності та неможливість використання цього каналу як самостійного вимірювального інструменту в умовах сильного забруднення.

На основі таблиці 4.8 було створено візуалізацію для наочного аналізу результатів (рис.4.8).

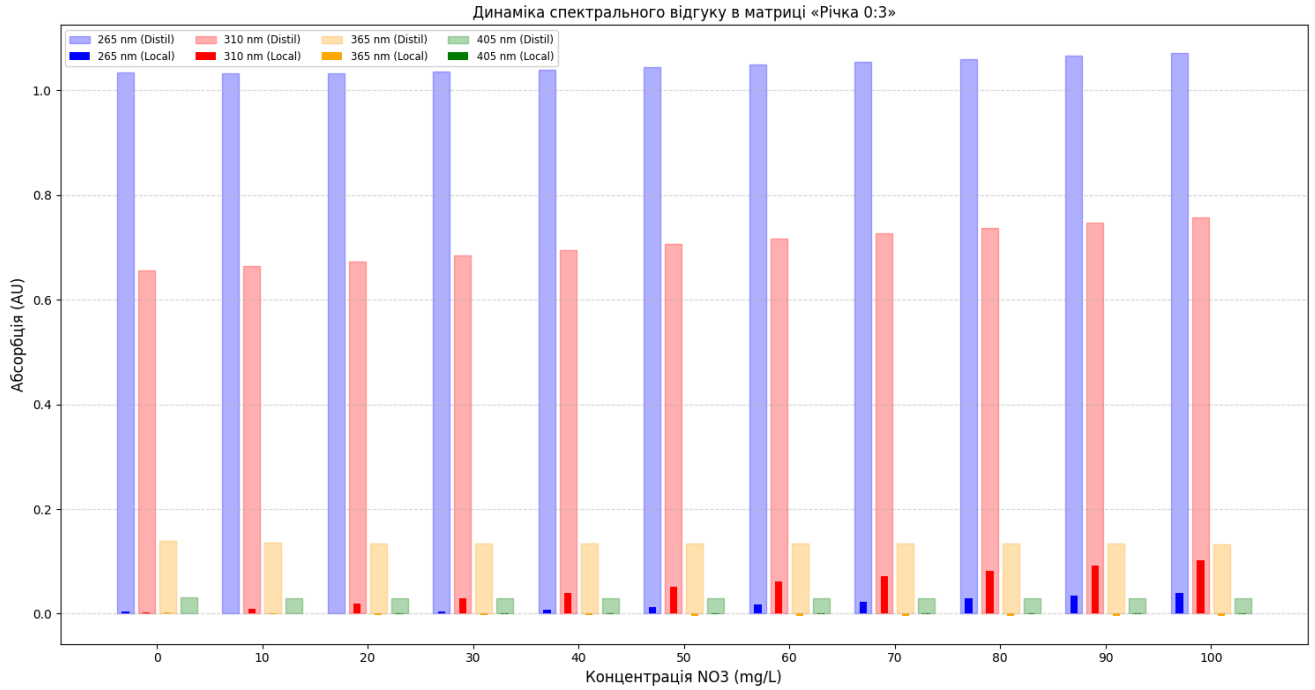

Рисунок 4.8 - Динаміка спектрального відгуку в матриці «Річка 0:3»

Проведений порівняльний аналіз спектрального відгуку в середовищах з різним рівнем органічного навантаження («Річка 1:1» та «Річка 0:3») дозволяє сформулювати ключові закономірності, що унеможливлюють використання класичної двохвильової фотометрії:

1. Мультиплікативно-адитивний характер похибки: Вплив природної води не обмежується простим додаванням фонового сигналу. Спостерігається одночасна дія двох факторів: Адитивне зміщення базової лінії спектру на 0.3–0.65 AU, що імітує високу концентрацію нітратів. Мультиплікативне пригнічення ефективної чутливості сенсора на 20–38% через конкурентне поглинання світла органікою. Це означає, що для отримання точного результату недостатньо просто обнулити прилад, необхідно також динамічно коригувати коефіцієнт нахилу калібрувальної кривої залежно від складу проби.
2. Спектральна деформація: Матриця впливає на різні ділянки спектру нерівномірно. Короткохвильовий канал 265 нм зазнає значно сильнішого пригнічення та швидше виходить у режим насичення, ніж основний канал

310 нм. Це змінює співвідношення сигналів, яке є стабільним у чистій воді, перетворюючи його на індикатор забруднення, а не на інструмент прямого вимірювання.

3. Збереження локальної лінійності: Попри критичні спотворення абсолютних значень, закон Бугера-Ламберта-Бера продовжує виконуватись локально: приріст сигналу від нітратів залишається лінійним навіть на фоні високої оптичної густини.

Оскільки абсолютні значення абсорбції спотворені змінним фоном, а короткохвильові канали схильні до насичення, подальша розробка алгоритму має базуватися на диференційному аналізі форми спектру. Необхідно перейти від вимірювання висоти сигналу до вимірювання його кривизни, що дозволить математично відфільтрувати широкосмугову заваду органіки та виділити вузькосмуговий пік нітратів без необхідності фізичного розділення компонентів.

4.8. Валідація методу Спектральної Кривизни

Враховуючи виявлену неможливість використання абсолютної фотометрії через матричні зсуви, було проведено перерахунок отриманих спектральних даних з використанням алгоритму Спектральної Кривизни. Цей метод базується на аналізі другої похідної спектральної функції. Розрахункова формула для синтетичного сигналу виглядає наступним чином:

$$S_{curv} = 2 \cdot A_{310} - \left(A_{265} + A_{365}\right). \quad (4.8)$$

Фізичний зміст операції полягає у вимірюванні гостроти піку поглинання на 310 нм відносно базової лінії, яку формують сусідні канали. Теоретично, це має нівелювати вплив широкого, плавного спектру органіки [1, 2, 3].

У таблиці 4.9 зведено результати розрахунку кривизни для трьох типів матриць. Усі розрахунки виконано відносно єдиного глобального нуля визначеного на базі дистильованої води, що імітує реальні умови експлуатації приладу.

Таблиця 4.9 - Порівняльний аналіз Спектральної Кривизни дистильований бланк

Conc (CNO3)	Distilled Result (S)	Step(ΔS)	River 1:1 Result (S)	Step(ΔS)	River 0:3 Result (S)	Step(ΔS)
0.00	-0.0028	—	-0.0035	—	0.1396	—
10.00	0.0166	0.0194	0.0151	0.0186	0.1601	0.0205
20.00	0.0350	0.0184	0.0333	0.0181	0.1800	0.0199
30.00	0.0534	0.0184	0.0509	0.0177	0.1978	0.0178
40.00	0.0715	0.0181	0.0683	0.0174	0.2163	0.0185
50.00	0.0897	0.0182	0.0854	0.0170	0.2342	0.0179
60.00	0.1071	0.0174	0.1025	0.0171	0.2498	0.0157
70.00	0.1256	0.0185	0.1190	0.0165	0.2652	0.0153
80.00	0.1438	0.0182	0.1352	0.0162	0.2807	0.0156
90.00	0.1609	0.0170	0.1524	0.0171	0.2956	0.0149
100.00	0.1780	0.0171	0.1708	0.0184	0.3107	0.0151
Середнє		0.0180		0.0174		0.0173

Для візуального порівняння ефективності методу побудовано графік залежності кривизни від концентрації (рис. 4.9).

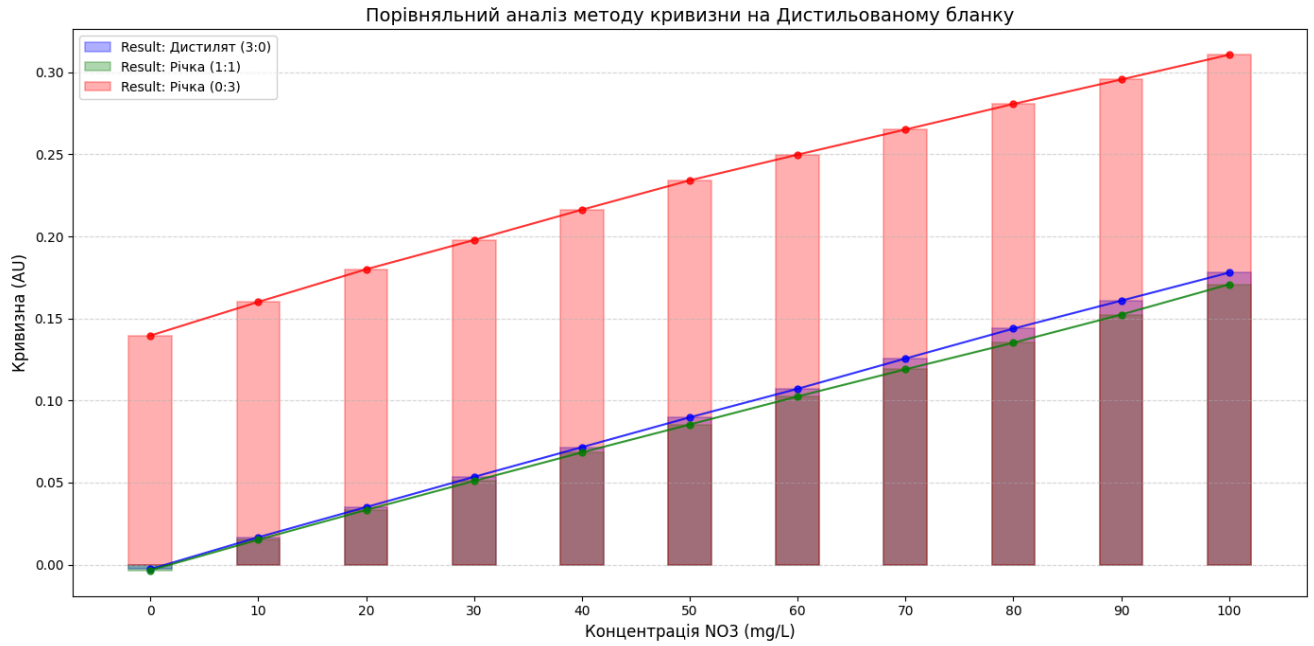

Рисунок 4.9 - Валідація методу кривизни на трьох типах матриць

Застосування методу спектральної кривизни демонструє кардинальне покращення метрологічних характеристик порівняно з моделями прямої фотометрії.

Найважливішим результатом даного етапу є досягнення повної компенсації адитивної похибки в умовах помірного забруднення в матриці «Річка 1:1». Якщо вхідний необроблений сигнал абсорбції на каналі 310 нм мав критичне зміщення на рівні 0.308 AU, то після перерахунку в кривизну значення сигналу при нульовій концентрації склало -0.0035.

Цей показник фактично дорівнює значенню для еталонної дистильованої води (-0.0028), що свідчить про те, що алгоритм успішно нівелював вплив органічного фону. Калібрувальна крива для річкової води ідеально наклалася на криву чистої води, що означає відсутність потреби у перекалібруванні приладу для роботи з помірно забрудненими водами.

Для концентрованої проби («Річка 0:3») адитивне зміщення також зазнало суттєвого зменшення, хоча й не зникло повністю. Початковий зсув абсорбції, який становив 0.6565 AU, завдяки використанню показника кривизни був знижений до рівня 0.1396. Хоча цей залишковий результат все ще вимагає корекції, масштаб

похибки зменшився майже в 5 разів. Наявність залишкового зсуву пояснюється фізичною природою спектру органіки при високих концентраціях, де він перестає бути ідеально лінійним і набуває власної випуклості, яка додається до корисного сигналу.

Окремої уваги заслуговує ефект відновлення чутливості сенсора. Аналіз середнього приросту сигналу демонструє високу стабільність коефіцієнта перетворення: для дистиляту він становить 0.0180, для матриці «Річка 1:1» - 0.0174, а для «Річка 0:3» - 0.0173. На відміну від необробленого сигналу на 310 нм, де ефективна чутливість падала на 20–38% під впливом матриці, параметр кривизни демонструє майже ідентичну реакцію на додавання нітратів незалежно від рівня каламутності води.

Наступним етапом стала перевірка роботи алгоритму в режимі відносних вимірювань, де розрахунок ведеться відносно спектру самої досліджуваної матриці. Цей експеримент моделює сценарій експлуатації стаціонарного моніторингового посту, де реалізується процедура калібрування за місцем встановлення. У реальних умовах це відповідає процесу, коли після занурення сенсора у водойму здійснюється забір контрольної проби для лабораторного аналізу. Отримана різниця між показаннями приладу та верифікованим значенням з лабораторії вноситься у пам'ять контролера як постійна поправка. Критично важливою умовою для коректності такого підходу є стабільність кута нахилу калібрувальної характеристики. Якщо метод спектральної кривизни забезпечує незмінність чутливості незалежно від складу води, то для налаштування приладу достатньо корекції лише однієї точки зсуву фону, що значно спрощує обслуговування. У таблиці 4.10 зведено результати розрахунку, де для кожної серії вимірювань було застосовано власний нульовий спектр, що імітує проведення корекції по контрольному зразку.

Таблиця 4.10 - Порівняльний аналіз Спектральної Кривизни за допомогою Локального бланку

Conc (CNO3)	Distilled Result (S)	Step(ΔS)	River 1:1 Result (S)	Step(ΔS)	River 0:3 Result (S)	Step(ΔS)
0.00	-0.0028	—	-0.0003	—	-0.0019	—
10.00	0.0166	0.0194	0.0177	0.0180	0.0186	0.0205
20.00	0.0350	0.0184	0.0359	0.0181	0.0385	0.0199
30.00	0.0534	0.0184	0.0535	0.0177	0.0563	0.0178
40.00	0.0715	0.0181	0.0709	0.0174	0.0748	0.0185
50.00	0.0897	0.0182	0.0880	0.0170	0.0927	0.0179
60.00	0.1071	0.0174	0.1051	0.0171	0.1083	0.0157
70.00	0.1256	0.0185	0.1216	0.0165	0.1237	0.0153
80.00	0.1438	0.0182	0.1378	0.0162	0.1392	0.0156
90.00	0.1609	0.0170	0.1549	0.0171	0.1542	0.0149
100.00	0.1780	0.0171	0.1734	0.0184	0.1693	0.0151
Середнє		0.0180		0.0174		0.0171

Як і для попереднього розрахунку для візуального порівняння ефективності методу побудовано графік залежності кривизни від концентрації (рис.4.10).

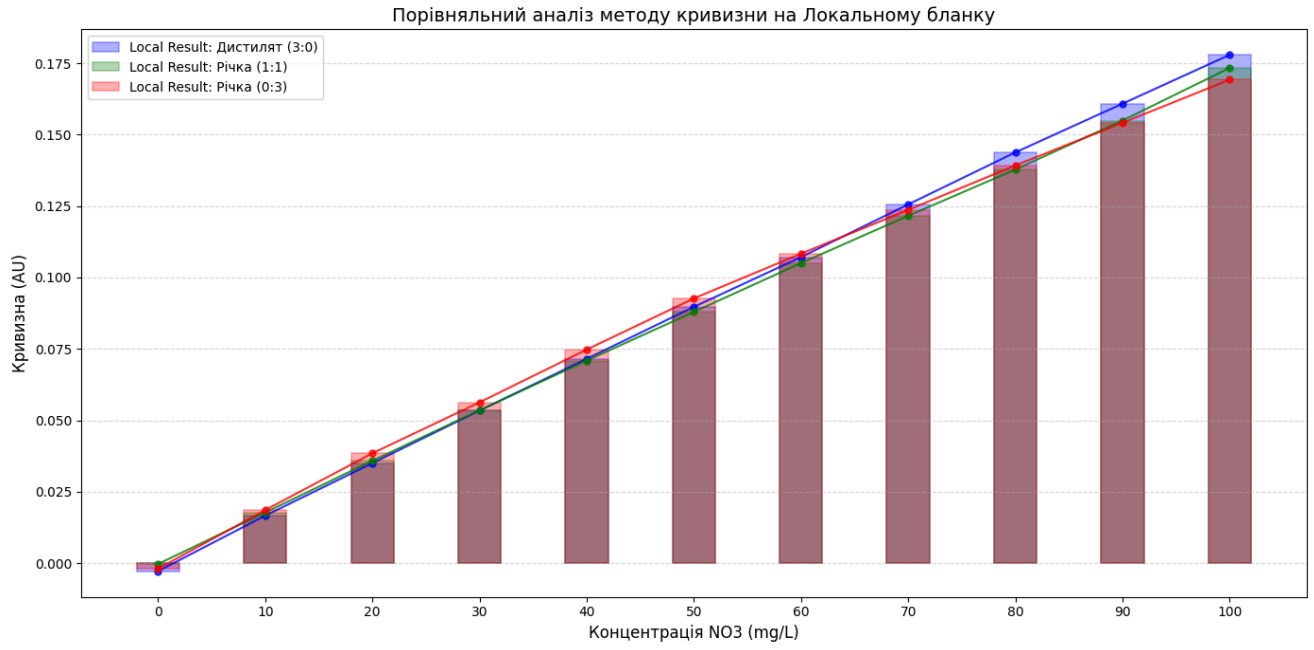

Рисунок 4.10 - Порівняння лінійності методу кривизни при локальному обнуленні

Результати експерименту підтверджують валідність запропонованої моделі для задач довготривалого моніторингу. Ключовим досягненням є уніфікація чутливості сенсора: середній приріст сигналу для еталонної дистильованої води становить 0.0180, а для максимально забрудненої матриці «Річка 0:3» - 0.0171. Різниця між цими показниками складає менше 5%, що свідчить про те, що метод спектральної кривизни успішно нівелює вплив оптичної густини середовища на ефективність детектування. Така висока стабільність нахилу калібрувальної кривої означає, що складні мультиплікативні ефекти матриці фактично усуваються математичним апаратом методу. Відповідно, будь-яка похибка, що виникає при зміні типу води, зводиться до простого адитивного зміщення.

Це дозволяє використовувати спрощену процедуру обслуговування приладу: для забезпечення високої точності вимірювань достатньо періодично коригувати лише нульову точку за результатами контрольного аналізу, без необхідності складної процедури побудови повної калібрувальної шкали в польових умовах.

4.9. Оцінка метрологічної точності відновлення концентрації

Фінальним етапом валідації стала конвертація розрахункового параметра спектральної кривизни у значення концентрації нітратів та комплексна оцінка точності вимірювань, включаючи розрахунок абсолютної похибки та оцінку невизначеності результату.

Для перерахунку значень кривизни у масову концентрацію нітратів використано єдиний універсальний коефіцієнт чутливості K = 0.00174. Фінальна формула розрахунку має вигляд:

$$C_{NO3} = \frac{S}{K}, \qquad (4.9)$$

де: S_{meas} - поточне значення спектральної кривизни проби, а K = 0.00174 визначений коефіцієнт чутливості абс.од./(мг/л).

Оцінка якості роботи алгоритму та апаратної частини проводиться за двома критеріями:

1. Абсолютна похибка: Визначається як пряма різниця між виміряним значенням концентрації та еталонним значенням доданої добавки.
2. Стандартна невизначеність (тип А): Розраховувалася статистичним методом на основі серії повторних вимірювань у кожній точці концентрації. Вона відображає випадкову складову похибки, спричинену шумами детектора та нестабільністю джерел випромінювання.

Для демонстрації критичної важливості процедури локального обнулення у таблиці 4.11 наведено порівняння абсолютних похибок, отриманих при розрахунку відносно дистиляту та відносно бланку матриці.

Як видно з таблиці 4.11, використання глобального калібрування для концентрованої води («Річка 0:3») призводить до катастрофічної помилки - при нульовій концентрації нітратів прилад показує 80.21 мг/л. Натомість перехід до локального базису повністю усуває цю проблему, зменшуючи хибний сигнал до -1.11 мг/л.

Таблиця 4.11 - Вплив методу обнулення на точність визначення концентрації

Еталон	Дистиллят Δ, мг/л			Локальний бланк Δ, мг/л		
мг/л	Distile	Річка 1:1	Річка 0:3	Річка	Річка 1:1	Річка 0:3
0.0	-0.76	-2.13	80.21	-1.60	-0.16	-1.11
10.0	0.41	-1.77	82.00	-0.43	0.19	0.69
20.0	0.96	-1.36	83.43	0.12	0.61	2.11
30.0	1.55	-1.21	83.67	0.71	0.76	2.36

50.0	2.41	-1.41	84.58	1.57	0.55	3.27
100.0	3.11	-2.32	78.58	2.27	-0.36	-2.73

Для детальної оцінки точності методу було зведено дані по трьом серіям вимірювань у єдину таблицю (табл. 4.12). Для кожного вимірювання розраховано абсолютну похибку та проведено оцінку невизначеності.

Розрахунок стандартної невизначеності та середнього значення концентрації виконувався на основі серії повторних незалежних вимірювань для кожної експериментальної точки.

Обсяг вибірки варіювався від 6 до 26 вимірювань залежно від етапу експерименту.

Зокрема, для критично важливих ділянок діапазону таких як нульова точка та область 40 мг/л у складній матриці кількість повторів була збільшена до 24–26, що забезпечує високу статистичну достовірність отриманих оцінок та мінімізує вплив випадкових викидів на результат верифікації.

Таблиця 4.12 - Показники точності відновлення концентрації

C	Дистиллят			Річка 1:1			River 0:3		
мг/л	C	Δ	u	C	Δ	u	C	Δ	u
0	-1.60	-1.60	0.20	-0.16	-0.16	0.11	-1.11	-1.11	0.36
10	9.57	-0.43	0.28	10.19	+0.19	0.04	10.69	+0.69	0.18
20	20.12	+0.12	0.11	20.61	+0.61	0.02	22.11	+2.11	0.13
30	30.71	+0.71	0.14	30.76	+0.76	0.03	32.36	+2.36	0.11
40	41.11	+1.11	0.14	40.76	+0.76	0.04	42.98	+2.98	0.18

50	51.57	+1.57	0.21	50.55	+0.55	0.04	53.27	+3.27	0.10
60	61.57	+1.57	0.17	60.38	+0.38	0.04	62.27	+2.27	0.06
70	72.18	+2.18	0.08	69.89	-0.11	0.02	71.08	+1.08	0.08
80	82.65	+2.65	0.18	79.20	-0.80	0.03	80.02	+0.02	0.05
90	92.44	+2.44	0.18	89.05	-0.95	0.02	88.60	-1.40	0.08
100	102.27	+2.27	0.14	99.64	-0.36	0.04	97.27	-2.73	0.09

Проведена серія експериментів підтвердила ефективність методу аналізу спектральної кривизни для компенсації впливу органічних матриць поверхневих вод. Порівняльний аналіз результатів у середовищах з різним рівнем оптичного навантаження довів, що запропонований алгоритм дозволяє нівелювати як адитивні, так і мультиплікативні складові похибки, які унеможливлювали використання класичної двохвильової фотометрії.

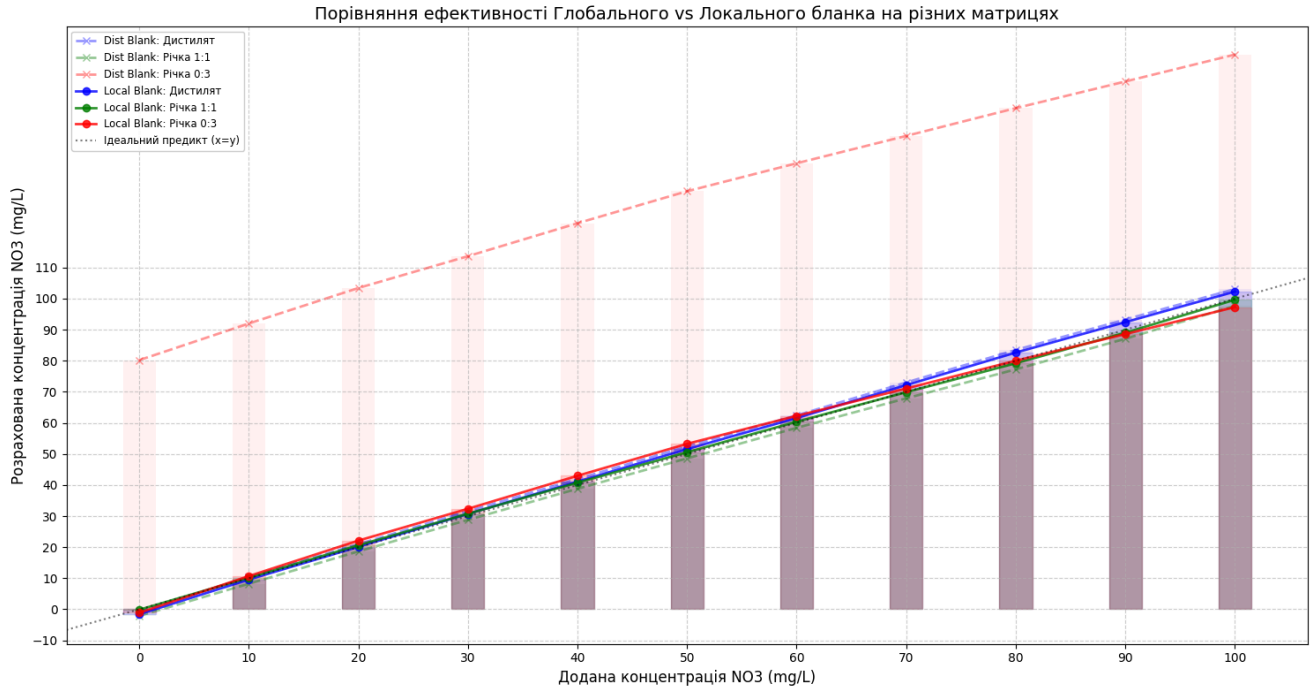

Рисунок 4.11 - Кореляція виміряної концентрації для різних типів вод

Критично важливим результатом верифікації стало обґрунтування процедури калібрування. Встановлено, що використання єдиного універсального

коефіцієнта чутливості у поєднанні з процедурою локального обнулення забезпечує високу точність вимірювань незалежно від типу води.

Для цільового діапазону моніторингу помірно забруднена річкова вода середня абсолютна похибка не перевищує 0.50 мг/л, що відповідає рівню скринінгових методів аналізу. Навіть в умовах екстремального забруднення, де пряма абсорбція дає хибний сигнал понад 80 мг/л, метод кривизни утримує похибку в межах 1.8 мг/л.

Статистичний аналіз серій вимірювань продемонстрував низькі показники невизначеності, що свідчить про високу стабільність та повторюваність результатів.

Отримані дані дозволяють стверджувати, що розроблений метод є робастним до варіацій складу природного середовища і може бути імплементований у вбудоване програмне забезпечення автономних станцій екологічного моніторингу без втрати метрологічної якості.

Висновки до розділу 4

Експериментально доведено ефективність оптимізації вимірювального тракту шляхом інтеграції колімуючої кварцової оптики. Формування паралельного пучка світла дозволило підвищити інтенсивність корисного сигналу на фотоприймачі у 1,55–1,78 раза, що трансформувалося у зростання аналітичної чутливості на 32–63% та суттєве покращення співвідношення сигнал/шум.

На основі статистичного аналізу флуктуацій бланка встановлено, що домінуючим чинником, який обмежує межу виявлення (LOD) системи, є фізичне розсіяння світла на мікро неоднорідностях середовища, а не власні шуми електроніки. Висока кореляція експериментальних даних із законом Релея дозволила ідентифікувати спектральний характер інструментального шуму та розрахувати межу кількісного визначення на рівні 11,74 мг/л для основного каналу.

Проведено декомпозицію спектрального сигналу в умовах матричних завад природних вод («Річка 1:1» та «Річка 0:3»). Виявлено комплексний характер впливу розчиненої органічної речовини, що проявляється у вигляді значного адитивного зміщення базової лінії до 0,65 AU та мультиплікативного пригнічення чутливості сенсора на 20–38%, що робить використання класичної двоканальної фотометрії непридатним для точних вимірювань.

Валідовано метод аналізу спектральної кривизни на трьох обраних довжинах хвиль. Доведено, що перехід від вимірювання абсолютної абсорбції до кривизни дозволяє математично відфільтрувати широкосмуговий органічний фон, знижуючи хибно-позитивну похибку з 80 мг/л до рівня 1,1–1,8 мг/л навіть у концентрованих природних матрицях.

Обґрунтовано використання універсального коефіцієнта чутливості K = 0,00174 у поєднанні з процедурою локального обнуление.

Встановлено, що такий підхід забезпечує інваріантність результатів до типу водної матриці, оскільки метод кривизни стабілізує ефективний кут нахилу калібрувальної кривої з похибкою менше 5% незалежно від рівня забруднення води.

Метрологічна оцінка точності відновлення концентрації засвідчила, що розроблена ІВС забезпечує середню абсолютну похибку на рівні 0,50 мг/л для помірно забруднених поверхневих вод, що повністю відповідає вимогам до засобів оперативного екологічного моніторингу. Низькі показники стандартної невизначеності < 0,36 мг/л підтверджують високу повторюваність та робастність запропонованого алгоритмічного забезпечення.

Таким чином, результати експериментально підтвердили наукову новизну та практичну цінність розробленої системи, довівши можливість точного безреагентного визначення нітратів у складних гідрохімічних середовищах шляхом алгоритмічної компенсації спектральних завад.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Защепкіна Н. М., Мельниченко Д. С. Розробка стійкої спектральної ознаки для безреагентного моніторингу нітратів у складних матрицях. Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. 2025. Т. 84, № 4. С. 95–98. doi: 10.31891/2219-9365-2025-84-11.
2. Защепкіна Н. М., Мельниченко Д. С. Визначення концентрації нітратів у воді методом багатоканального УФ-аналізу. Вісник Київського політехнічного інституту. Серія Приладобудування. 2025. Вип. 69(1). С. 23–29. doi: 10.20535/1970.69(1).2025.331822.
3. Защепкіна Н. М., Мельниченко Д. С. Автономна спектрофотометрична система для аналізу нітратів і нітритів у воді. Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. 2024. № 3. С. 29–33. doi: 10.31891/2219-9365-2024-79-3.
4. Kulaksizoglu, S., Kulaksizoglu, B., Ellidag, H. Y., Eren, E., Yilmaz, N., & Baykal, A. (2016). Measurement of methionine level with the LC-ESI-MS/MS method in schizophrenic patients. Ukrainian Biochemical Journal, 88(5), 107-115. doi: 10.15407/ubj88.05.107.
5. Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла КПІ ім. Ігоря Сікорського. (б. д.). 3. Поглинання та розсіювання світла. У Фізика для бакалаврів. Елементи оптики. Отримано з https://physics.zfftt.kpi.ua/mod/book/view.php?id=301&chapterid=93 (дата звернення: 16.02.2026).

ВИСНОВКИ

Теоретичні положення. У дисертації розглянуті та вдосконалені теоретичні моделі оптичної взаємодії випромінювання з багатокомпонентними рідкими середовищами. Встановлено, що математична модель формування вихідного сигналу повинна базуватися на адитивному врахуванні поглинання цільового компонента, розчиненої органічної речовини, розсіяння на суспензіях та інструментального дрейфу базової лінії. Теоретично обґрунтовано, що використання диференціальних методів локальної кривизни дозволяє відокремити вузькосмуговий пік поглинання нітратів на фоні широкосмугових завад органічної матриці.

Наукова новизна одержаних результатів. В дисертаційній роботі розв’язано науково-прикладну проблему підвищення точності визначення концентрації нітратів на основі аналізу спектральної кривизни за трьома точками - 265, 310, 365 шляхом вдосконалення теоретичних моделей оптичної взаємодії випромінювання з багатокомпонентними рідкими середовищами, розробці нових методів визначення обробки спектральної інформації для забезпечення високої селективності безреагентного аналізу, що реалізовано в отриманні наступних наукових результатів:

- вперше запропоновано метод визначення концентрації нітратів на основі аналізу спектральної кривизни за трьома довжинами хвиль 265, 310, 365 нм, що забезпечує інваріантність до лінійного нахилу спектрів органічних домішок;
- удосконалено процедуру калібрування шляхом впровадження методу локального обнулення, що дозволяє виконувати індивідуальну корекцію адитивної похибки для кожної проби;
- обґрунтовано використання універсального коефіцієнта чутливості K=0.00174, що забезпечує метрологічну простежуваність вимірювань у різних типах поверхневих вод без індивідуального градуювання.

Розробка конструкції вимірювальної системи. На основі запропонованих моделей розроблено архітектуру портативної ІВС, побудовану за модульним принципом. Спроектовано блок випромінювання на базі чотирьох УФ-світлодіодів з довжинами хвиль 265, 310, 365, 405 нм із прецизійною стабілізацією струму. Реалізовано фотоприймальний тракт із трансімпедансним підсилювачем OPA380 та 16-бітним дельта-сігма АЦП ADS1115, що забезпечує високе співвідношення сигнал/шум. Сконструйовано проточну кювету з оптичним шляхом 130 мм із кварцовими вікнами JGS1 та системою гідравлічного підпору для запобігання дегазації рідини.

Технічні рішення та алгоритмічне забезпечення. Для забезпечення стабільності вимірювань впроваджено трирівневу систему живлення з топологічним розділенням аналогової та цифрової земель. Розроблено алгоритмічне забезпечення на базі машини станів (FSM), що реалізує:

- автоматичне адаптивне керування підсиленням (Auto-Gain) для утримання сигналу в лінійному діапазоні АЦП (1.0–4.2 В).
- процедуру цифрової обробки (DSP) із фільтрацією викидів за критерієм 2-сігма та статистичним усередненням.
- мережевий інтерфейс для дистанційного моніторингу та налаштування параметрів через веб-сервер.

Експериментальні підтвердження. Дослідні зразки ІВС пройшли комплексні випробування на модельних та природних матрицях («Річка 1:1», «Річка 0:3»). Експериментально підтверджено дотримання лінійності перетворення R^2=0.9994. Встановлено, що межа виявлення (LOD) на основному каналі становить 3.87 мг/л. Доведено, що метод спектральної кривизни знижує похибку від органічного фону в складних матрицях з 80 мг/л до рівня 1.8 мг/л. Середня абсолютна похибка відновлення концентрації для помірно забруднених вод склала 0.50 мг/л, що відповідає вимогам до засобів екологічного моніторингу.

Практичне впровадження. Розроблена ІВС та алгоритмічне забезпечення можуть бути впроваджені до складу стаціонарних і мобільних станцій контролю якості води. Практичне значення результатів полягає у забезпеченні безперервного

безреагентного вимірювання нітратів для оперативного виявлення залпових забруднень річок та озер. Застосування системи дозволяє суттєво зменшити часові та фінансові витрати на проведення аналізів порівняно з традиційними лабораторними методами.

ДОДАТОК А

НАБІР ДАНИХ СЕНСОРА ДИСТИЛЬОВАНА ВОДА

Index	265	310	365	405	C (мг/л)
15	135981.16	115340.02	114883.28	40592.42	0.0
16	136227.0	115619.63	115286.85	40561.55	0.0
17	136206.16	115696.16	115660.58	40670.4	0.0
18	136260.97	115748.24	115846.38	40669.44	0.0
19	136275.09	115747.97	115786.64	40684.55	0.0
20	136677.17	115835.02	116068.76	40702.17	0.0
21	136327.41	115785.46	115960.86	40634.0	0.0
22	136252.22	115718.9	115957.77	40632.1	0.0
23	136144.73	115586.2	115834.71	40642.41	0.0
24	135582.8	115690.24	116007.64	40635.33	0.0
25	135675.14	115449.55	115874.05	40652.3	0.0
26	135710.73	115621.31	115950.09	40622.88	0.0
27	135608.98	115499.64	115848.86	40638.0	0.0
28	133479.36	114320.31	113893.45	40423.34	0.0
29	134035.48	114461.05	114423.22	40478.36	0.0
30	134011.25	114717.34	114801.25	40529.52	0.0
31	134231.31	114600.83	114994.16	40564.59	0.0
32	133899.73	114831.22	115069.41	40505.75	0.0
33	134201.5	114911.2	115122.56	40525.21	0.0
34	134260.89	114671.39	115382.51	40554.9	0.0
35	133838.52	114786.77	115387.59	40571.59	0.0
36	133834.38	114801.77	115395.59	40566.59	0.0
37	133896.92	114844.95	115397.45	40556.34	0.0
38	133633.81	114780.67	115455.77	40576.86	0.0
39	130342.45	110661.36	115434.84	40567.08	10.0
40	130459.66	110537.15	115562.61	40560.86	10.0
41	130355.99	110662.13	115702.7	40585.86	10.0
42	130153.68	110536.92	115565.12	40563.29	10.0
43	129725.98	110511.86	115209.83	40514.2	10.0

44	129961.63	110535.53	115313.62	40549.77	10.0
45	129896.46	110479.66	115558.34	40547.0	10.0
46	129601.8	110584.78	115380.64	40532.65	10.0
47	126345.1	106604.37	115392.7	40559.41	20.0
48	126154.02	106478.7	115361.8	40542.0	20.0
49	126203.64	106521.3	115239.87	40537.99	20.0
50	125979.41	106486.25	115164.29	40542.16	20.0
51	126013.5	106422.3	115416.49	40541.74	20.0
52	125570.58	106290.16	115198.99	40520.71	20.0
53	125602.06	106217.3	115119.0	40526.79	20.0
54	125441.64	106159.39	115054.28	40521.0	20.0
55	125511.49	106238.49	115071.98	40484.75	20.0
56	122381.92	102571.97	115032.45	40513.21	30.0
57	122259.03	102528.16	115069.9	40433.13	30.0
58	122343.53	102565.07	115146.78	40491.0	30.0
59	122295.3	102453.9	115148.55	40517.55	30.0
60	122014.39	102425.98	115058.63	40468.0	30.0
61	121733.91	102337.69	115015.06	40492.45	30.0
62	121846.9	102504.37	115025.74	40509.93	30.0
63	121825.33	102376.07	115139.82	40499.21	30.0
64	121563.53	102396.57	114959.02	40483.37	30.0
65	121242.39	102237.53	114964.56	40499.52	30.0
66	121475.3	102121.84	114943.86	40472.51	30.0
67	121038.83	102045.02	114930.48	40486.07	30.0
68	118468.3	98725.11	114988.58	40485.99	40.0
69	118171.74	98528.99	114696.01	40466.0	40.0
70	117939.77	98558.47	114827.2	40420.62	40.0
71	118143.47	98609.22	114917.45	40475.96	40.0
72	117892.0	98486.82	114766.57	40454.98	40.0
73	117803.76	98511.23	114828.45	40389.25	40.0
74	117893.27	98574.65	114855.13	40454.79	40.0
75	117849.21	98487.93	114780.41	40447.2	40.0

76	117772.99	98350.76	114799.19	40473.3	40.0
77	117307.46	98468.41	114762.98	40436.36	40.0
78	117359.67	98311.05	114744.63	40462.3	40.0
79	117241.09	98254.46	114664.06	40445.46	40.0
80	117219.58	98395.78	114743.45	40436.74	40.0
81	114587.7	95010.46	114583.12	40442.91	50.0
82	114645.41	95014.52	114668.91	40451.04	50.0
83	114232.96	95024.52	114742.57	40455.58	50.0
84	114302.11	94940.52	114601.4	40435.12	50.0
85	114299.63	94819.15	114658.86	40451.2	50.0
86	114160.63	94754.51	114693.84	40440.2	50.0
87	113946.1	94751.08	114640.41	40386.21	50.0
88	113748.17	94918.01	114741.23	40436.32	50.0
89	113707.59	94881.24	114619.17	40432.77	50.0
90	110895.09	91563.3	114455.41	40411.68	60.0
91	110951.91	91430.07	114400.92	40402.76	60.0
92	110719.92	91459.58	114374.62	40401.14	60.0
93	110494.66	91382.05	114176.47	40355.12	60.0
94	110455.45	91449.58	114234.05	40330.77	60.0
95	110701.51	91434.29	114362.14	40409.5	60.0
96	110384.32	91304.19	114224.18	40372.92	60.0
97	110422.26	91348.66	114274.49	40397.79	60.0
98	107632.3	88232.37	114288.3	40369.99	70.0
99	107506.16	88166.13	114159.3	40381.15	70.0
100	107552.09	88128.1	114015.25	40348.12	70.0
101	107479.17	88154.58	114216.09	40377.77	70.0
102	107392.72	88133.62	114240.44	40362.96	70.0
103	107557.72	88200.58	114338.61	40381.11	70.0
104	107166.79	88137.59	114358.3	40368.5	70.0
105	107003.04	88052.84	114154.45	40377.16	70.0
106	107358.93	88143.33	114195.13	40360.99	70.0
107	104563.51	85095.58	114140.3	40369.04	80.0

108	104606.31	85233.42	114264.15	40365.38	80.0
109	104365.08	85106.27	114180.91	40367.04	80.0
110	104320.89	85121.55	114053.98	40340.27	80.0
111	104185.43	85142.77	114174.02	40376.65	80.0
112	104503.17	85109.13	114284.52	40384.57	80.0
113	104525.31	85019.95	114226.71	40362.98	80.0
114	104344.84	84965.59	114166.49	40360.7	80.0
115	104162.63	85036.34	114222.98	40358.35	80.0
116	101621.61	82182.55	113993.51	40344.44	90.0
117	101637.81	82113.63	114071.26	40340.72	90.0
118	101488.89	82199.1	114030.79	40356.18	90.0
119	101585.52	82205.54	114111.32	40359.32	90.0
120	101393.48	82113.06	113978.8	40361.0	90.0
121	101372.44	82182.05	114117.85	40362.0	90.0
122	101331.41	82230.16	114122.75	40362.6	90.0
123	101029.71	82148.93	113991.6	40325.39	90.0
124	101048.94	82146.27	114011.32	40315.61	90.0
125	101111.8	82095.98	113944.09	40338.64	90.0
126	98806.51	79403.41	113955.23	40335.89	100.0
127	98699.45	79438.73	113992.97	40333.31	100.0
128	98446.21	79434.09	113920.79	40305.11	100.0
129	98633.49	79438.88	113906.67	40324.56	100.0
130	98535.77	79421.49	113952.22	40338.39	100.0
131	98553.38	79386.75	114061.63	40325.63	100.0
132	98338.55	79400.59	114015.07	40328.43	100.0
133	98393.25	79374.7	113974.41	40316.93	100.0

ДОДАТОК Б

НАБІР ДАНИХ СЕНСОРА РІЧКА ДНІПРО РОЗВЕДЕНА ДИСТИЛЯТОМ В ПРОПОРЦІЇ 1 ДО 1

Index	265	310	365	405	C (мг/л)
1	142899.42	118877.87	112122.23	41563.25	0.0
2	142996.08	118725.16	112766.52	41729.23	0.0
3	143084.28	118824.52	112933.43	41713.08	0.0
6	141398.09	119202.09	111537.55	41821.49	0.0
7	141720.69	119267.95	111504.56	41774.86	0.0
8	141644.55	119382.35	111783.25	41828.41	0.0
9	141594.91	119329.03	111809.18	41827.32	0.0
10	141954.27	119313.98	112048.73	41190.27	0.0
11	40043.68	58741.0	96192.59	41546.91	0.0
12	40114.98	58812.16	96294.09	41559.61	0.0
13	40194.38	58694.43	96392.94	41604.14	0.0
14	40199.99	58744.72	96457.97	41572.06	0.0
15	40204.9	58773.21	96535.92	41593.96	0.0
16	40218.9	58642.91	96530.28	41635.09	0.0
17	40228.63	58779.8	96658.98	41647.5	0.0
18	40201.82	58718.2	96678.97	41587.95	0.0
19	40216.36	58714.6	96675.7	41622.39	0.0
20	40217.43	58713.32	96669.07	41625.95	0.0
21	40199.37	58760.24	96728.01	41609.98	0.0
22	40193.43	58770.01	96793.17	41634.23	0.0
23	40186.35	58758.71	96783.2	41644.17	0.0
24	40196.37	58778.61	96798.47	41625.68	0.0
25	39512.06	57124.8	96965.48	41659.72	10.0
26	39503.52	57108.91	96925.16	41653.55	10.0
27	39491.4	57106.44	96897.14	41643.86	10.0
28	39484.21	57078.74	96928.99	41635.59	10.0
29	39464.41	57078.36	96923.69	41644.3	10.0
30	39463.57	57065.17	96920.97	41608.87	10.0
31	39435.24	57072.04	96824.41	41639.04	10.0
32	39429.75	57025.95	96850.6	41639.4	10.0
33	39415.26	57012.59	96860.42	41623.74	10.0

34	39400.69	57034.8	96909.03	41641.27	10.0
35	39408.59	56991.3	96822.27	41634.71	10.0
36	39402.96	57016.9	96866.3	41610.23	10.0
37	38688.68	55344.38	96890.16	41630.04	20.0
38	38666.43	55315.47	96894.77	41622.21	20.0
39	38669.39	55323.32	96905.71	41628.65	20.0
40	38619.52	55295.54	96920.21	41605.32	20.0
41	38625.32	55293.28	96917.04	41630.48	20.0
42	38644.84	55309.81	96897.1	41635.14	20.0
43	38634.44	55298.23	96855.09	41636.6	20.0
44	38628.68	55303.32	96905.28	41633.61	20.0
45	38616.59	55296.51	96864.88	41633.59	20.0
46	38597.79	55253.45	96848.27	41622.59	20.0
47	38598.23	55256.3	96841.91	41622.23	20.0
48	37892.82	53652.98	96852.05	41601.17	30.0
49	37886.84	53644.79	96897.72	41621.65	30.0
50	37878.37	53646.1	96867.58	41614.03	30.0
51	37851.22	53633.35	96873.45	41623.56	30.0
52	37853.8	53639.03	96867.05	41625.85	30.0
53	37823.12	53609.08	96817.08	41618.51	30.0
54	37830.33	53606.37	96829.43	41601.05	30.0
55	37823.82	53586.94	96826.41	41618.06	30.0
56	37143.04	52042.89	96827.4	41588.95	40.0
57	37158.4	52066.11	96864.67	41600.16	40.0
58	37152.42	52059.75	96835.94	41601.17	40.0
59	37131.88	52057.33	96829.27	41613.78	40.0
60	37130.8	52047.55	96833.59	41612.41	40.0
61	37117.53	52053.88	96821.97	41614.08	40.0
62	37109.71	52046.63	96815.26	41609.34	40.0
63	37103.39	52030.72	96782.55	41605.97	40.0
64	36441.12	50546.62	96850.85	41602.21	50.0
65	36445.01	50561.38	96825.62	41594.15	50.0
66	36436.82	50552.52	96789.06	41583.05	50.0
67	36408.1	50527.17	96790.53	41587.85	50.0
68	36399.86	50528.69	96774.95	41576.56	50.0

69	36400.18	50535.36	96798.05	41596.3	50.0
70	36397.18	50523.21	96802.96	41591.87	50.0
71	36379.99	50518.89	96738.85	41580.32	50.0
72	35756.05	49116.7	96840.19	41590.02	60.0
73	35738.06	49099.71	96812.68	41608.11	60.0
74	35742.71	49076.1	96790.83	41588.07	60.0
75	35729.04	49092.35	96800.02	41586.02	60.0
76	35713.59	49073.2	96769.4	41590.27	60.0
77	35709.96	49076.18	96795.12	41589.53	60.0
78	35693.61	49059.36	96777.02	41580.68	60.0
79	35698.99	49054.8	96755.56	41580.36	60.0
80	35690.69	49015.08	96734.79	41586.02	60.0
81	35681.26	49054.72	96783.09	41590.65	60.0
82	35067.08	47705.58	96795.5	41588.31	70.0
83	35067.02	47707.15	96794.25	41577.8	70.0
84	35048.95	47685.02	96747.22	41570.77	70.0
85	35053.82	47699.65	96778.6	41586.25	70.0
86	35035.32	47685.17	96753.98	41587.91	70.0
87	35025.05	47661.14	96752.25	41581.73	70.0
88	35033.98	47673.54	96728.66	41587.15	70.0
89	34414.9	46387.16	96781.59	41577.24	80.0
90	34418.33	46380.11	96774.8	41592.28	80.0
91	34422.0	46387.71	96752.1	41569.64	80.0
92	34388.01	46352.21	96708.95	41571.53	80.0
93	34399.25	46365.16	96749.21	41577.59	80.0
94	34392.87	46341.52	96719.98	41570.0	80.0
95	34384.89	46343.86	96696.42	41569.85	80.0
96	34372.59	46345.42	96719.68	41582.23	80.0
97	34359.14	46343.55	96730.5	41579.07	80.0
98	34360.91	46351.14	96737.44	41571.86	80.0
99	33741.95	45021.04	96743.94	41565.61	90.0
100	33734.75	45016.86	96713.51	41560.86	90.0
101	33739.36	45005.98	96705.7	41561.99	90.0
102	33737.29	45017.45	96725.14	41554.95	90.0
103	33719.84	45010.8	96740.59	41575.5	90.0

104	33712.6	44989.88	96697.16	41568.85	90.0
105	33711.2	45002.41	96716.41	41558.62	90.0
106	33695.62	44982.67	96680.36	41558.82	90.0
107	33041.35	43606.29	96745.03	41558.6	100.0
108	33041.16	43604.88	96751.84	41570.99	100.0
109	33033.56	43611.97	96741.43	41561.69	100.0
110	33020.74	43604.56	96717.27	41563.66	100.0
111	33009.63	43578.13	96693.93	41556.22	100.0
112	33005.72	43588.72	96698.2	41555.96	100.0
113	33003.79	43583.66	96657.92	41563.09	100.0
114	32997.28	43581.77	96666.61	41556.96	100.0
115	32984.57	43561.35	96665.03	41541.4	100.0
116	32973.32	43572.04	96666.95	41547.49	100.0

ДОДАТОК В

НАБІР ДАНИХ СЕНСОРА РІЧКА ДНІПРО

Index	265	310	365	405	C (мг/л)
1	141644.55	119382.35	111783.25	41828.41	0.0
2	12936.13	26170.72	80640.89	38843.25	0.0
3	12996.86	26274.55	80839.68	38925.04	0.0
4	12999.62	26277.62	81121.66	38955.32	0.0
5	13058.79	26342.66	81193.35	38988.68	0.0
6	13068.54	26358.53	81307.66	38971.46	0.0
7	13101.77	26331.54	81270.07	39002.94	0.0
8	13134.91	26371.7	81329.93	38971.08	0.0
9	13153.32	26329.38	81279.41	38963.21	0.0
10	13163.16	26382.79	81321.88	38988.94	0.0
11	13188.12	26425.71	81480.24	39022.66	0.0
12	13097.4	25834.18	81697.38	38986.22	10.0
13	13121.96	25865.52	81632.15	39015.94	10.0
14	13137.45	25873.17	81783.95	39030.99	10.0
15	13138.45	25859.77	81743.61	39036.53	10.0
16	13164.17	25883.92	81770.8	39017.92	10.0
17	13141.41	25871.7	81782.02	39024.57	10.0
18	13202.17	25898.0	81765.17	39006.45	10.0
19	13205.37	25891.97	81823.13	39022.52	10.0
20	13115.86	25311.09	82028.76	39063.79	20.0
21	13112.43	25319.16	82023.8	39050.03	20.0
22	13125.51	25311.98	82009.81	39034.62	20.0
23	13128.15	25322.15	81982.13	39054.51	20.0
24	13137.6	25314.31	82035.33	39036.39	20.0
25	13140.92	25312.81	82041.9	39069.7	20.0

26	13162.92	25304.88	81959.2	39037.57	20.0
27	13161.59	25313.37	81942.54	39049.28	20.0
28	13174.39	25325.15	81994.23	39053.2	20.0
29	13027.68	24729.5	82078.03	39041.63	30.0
30	13028.84	24740.98	82107.88	39030.07	30.0
31	13043.01	24738.39	82132.12	39062.18	30.0
32	13042.35	24736.88	82114.55	39048.0	30.0
33	13036.71	24706.43	82020.97	39054.37	30.0
34	13056.29	24733.49	82155.72	39066.41	30.0
35	13055.44	24696.57	81982.92	39048.62	30.0
36	13055.23	24716.13	82022.06	39027.0	30.0
37	13052.78	24712.35	82029.35	39029.25	30.0
38	13068.9	24723.68	82082.84	39064.71	30.0
39	12906.36	24125.05	81990.97	39033.42	40.0
40	12906.87	24139.04	82101.36	39027.14	40.0
41	12910.1	24143.52	82049.19	39027.4	40.0
42	12917.28	24145.29	82142.63	39051.94	40.0
43	12916.07	24136.15	82083.73	39056.84	40.0
44	12915.55	24137.23	82040.47	39028.29	40.0
45	12930.79	24116.47	82082.54	39055.25	40.0
46	12926.94	24098.48	82033.65	39050.24	40.0
47	12942.79	24138.89	82117.39	39047.37	40.0
48	12934.66	24113.47	81992.05	39011.19	40.0
49	12944.96	24106.84	82044.83	39040.69	40.0
50	12944.67	24115.78	82085.02	39052.39	40.0
51	12949.94	24118.34	82050.86	39019.41	40.0
52	12955.74	24119.19	82049.3	39038.91	40.0

53	12943.82	24097.98	82032.06	39043.89	40.0
54	12955.43	24077.59	82098.73	39040.68	40.0
55	12951.21	24107.07	82059.52	39019.79	40.0
56	12959.27	24102.95	82073.07	39041.84	40.0
57	12971.18	24098.16	82086.04	39034.37	40.0
58	12961.58	24096.08	82114.21	39052.78	40.0
59	12960.51	24099.15	82100.55	39045.72	40.0
60	12967.1	24074.62	82051.73	39054.71	40.0
61	12970.91	24082.54	82134.95	39024.17	40.0
62	12975.66	24076.07	82143.03	39041.73	40.0
63	12964.73	24078.46	82093.7	39051.97	40.0
64	12971.48	24069.74	82079.96	39052.74	40.0
65	12808.86	23505.71	82145.7	39051.39	50.0
66	12803.86	23506.01	82175.02	39032.23	50.0
67	12791.23	23495.5	82113.93	39038.57	50.0
68	12815.29	23492.02	82173.05	39058.3	50.0
69	12799.53	23494.38	82160.02	39057.09	50.0
70	12808.7	23497.9	82111.13	39048.49	50.0
71	12650.18	22950.0	82176.55	39059.05	60.0
72	12652.21	22946.74	82187.68	39040.67	60.0
73	12650.39	22949.74	82191.43	39053.36	60.0
74	12657.91	22951.41	82195.6	39047.27	60.0
75	12650.21	22942.98	82162.45	39045.21	60.0
76	12647.53	22932.56	82088.16	39035.14	60.0
77	12662.87	22939.79	82172.63	39047.23	60.0
78	12497.57	22410.47	82203.84	39046.12	70.0
79	12507.18	22419.92	82219.93	39041.22	70.0

80	12480.74	22415.69	82216.67	39042.88	70.0
81	12496.67	22409.58	82193.01	39044.56	70.0
82	12492.77	22404.23	82171.8	39027.72	70.0
83	12495.33	22412.01	82221.99	39052.52	70.0
84	12498.73	22390.93	82199.8	39030.27	70.0
85	12492.62	22394.4	82133.59	39027.22	70.0
86	12492.0	22393.76	82195.9	39034.83	70.0
87	12337.67	21885.08	82198.59	39037.87	80.0
88	12342.51	21879.67	82281.96	39040.87	80.0
89	12343.41	21877.07	82251.11	39040.41	80.0
90	12338.79	21880.74	82232.23	39048.38	80.0
91	12334.76	21875.63	82232.41	39055.08	80.0
92	12335.71	21876.35	82184.35	39028.72	80.0
93	12345.25	21874.74	82220.89	39033.55	80.0
94	12328.07	21864.01	82234.61	39047.87	80.0
95	12329.59	21860.88	82214.02	39022.29	80.0
96	12342.05	21866.1	82192.0	39048.97	80.0
97	12336.05	21853.64	82161.63	39019.45	80.0
98	12183.88	21380.11	82248.98	39041.92	90.0
99	12184.41	21366.71	82198.61	39030.2	90.0
100	12183.39	21368.79	82183.49	39029.48	90.0
101	12177.19	21366.66	82193.5	39042.04	90.0
102	12173.71	21344.57	82157.41	39014.91	90.0
103	12185.79	21359.17	82213.12	39033.79	90.0
104	12180.65	21342.6	82172.73	39029.54	90.0
105	12175.78	21338.85	82136.95	39029.17	90.0
106	12031.79	20876.46	82272.52	39032.97	100.0

107	12027.38	20874.34	82282.3	39031.87	100.0
108	12025.28	20857.03	82210.48	39031.97	100.0
109	12022.95	20868.61	82212.59	39038.03	100.0
110	12023.52	20858.34	82238.07	39027.31	100.0

ДОДАТОК Г
ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІМЕНІ В.Є. ЛАШКАРЬОВА
03028, Київ - 28, пр.Науки, 41
тел.: (044) 525-40-20, факс: (044) 525-83-42
E-mail: info@isp.kiev.ua
http://www.isp.kiev.ua
Код ЄДРПОУ 05416952

THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE
V. LASHKARYOV INSTITUTE OF SEMICONDUCTOR PHYSICS
41 pr. Nauki, 03028 Kyiv, Ukraine
ph.: +38 (044) 525-40-20, fax: +38 (044) 525-83-42
E-mail: info@isp.kiev.ua
http://www.isp.kiev.ua

18.03.26 № 3207/11-310

Голові спеціалізованої вченої ради НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

про впровадження результатів дисертаційного дослідження

Цим листом підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи *Мельниченка Дмитра Сергійовича* на тему *«Інформаційно-вимірювальна система визначення кількості нітратів в розчинах експрес-методом»* були розглянуті фахівцями Інституту та прийняті до використання у практичну діяльність. Зокрема, в межах діяльності відділу оптоелектроніки, в рамках виконання поточної тематики Інституту було апробовано та застосовано:

- Математичну модель розділення внеску нітрат-іонів та фонових завад у спектральному діапазоні 200–400 нм, що дозволило підвищити точність аналізу складних рідких середовищ.
- Алгоритм аналізу спектральної кривизни за довжинами хвиль 265, 310 та 365 нм, який забезпечив ефективну компенсацію матричних завад без попередньої хімічної підготовки проб.
- Апаратну реалізацію портативної інформаційно-вимірювальної системи для проведення оперативного екологічного моніторингу водних об'єктів у реальному часі.

Використання розроблених методів та засобів дозволило суттєво підвищити оперативність вимірювань та забезпечити високу селективність аналізу в умовах багатокомпонентних розчинів. Результати роботи сприяють автоматизації процесів контролю якості води та зниженню експлуатаційних витрат на проведення хіміко-аналітичних досліджень.

Ми підтверджуємо готовність до подальшої науково-технічної співпраці щодо розвитку та вдосконалення запропонованої інформаційно-вимірювальної системи.

В.о. директора Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, доктор фіз.-мат. наук, проф. Віктор МЕЛЬНИК

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ * ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ім. В.Є. ЛАШКАРЬОВА * Ідентифікаційний код 05416952 * м. КИЇВ *

Левицький Сергій +38(097)3372522

Затверджую

Декану факультету робототехніки та приладобудування
Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Марина ФІЛІППОВА

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи Мельниченка Дмитра Сергійовича на тему: «Інформаційно - вимірювальна система визначення кількості нітратів в розчинах експрес – методом»

Цим актом свідчимо, що результати дисертації Мельниченка Дмитра Сергійовича, представленої на здобуття наукового ступеня доктор філософії, виконана в межах наукової тематики кафедри інформаційно-вимірювальних технологій факультету робототехніки та приладобудування Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Дослідження виконувалися в рамках тем: «Розробка програмного додатку для агрегації даних спектрометричних вимірювань та оптимізація методик його застосування у складі спектрометричного вимірювального комплексу» – державний реєстраційний номер: 0121U112816 та «Застосування інформаційних вимірювальних технологій визначення властивостей матеріалів» Державний реєстраційний номер: 0126U002284, Код за ЄДРПОУ: 02070921, 2026 рік. Мельниченко Д.С. брав участь у постановці задач досліджень, розробки програмного додатку для агрегації даних спектрометричних вимірювань та оптимізація методик вимірювання, застосування інформаційних технологій для спектрометричного вимірювального комплексу.

Результати дисертаційних досліджень використовуються в навчальному процесі кафедри ІВТ, а саме, в проведенні досліджень на практичних заняттях таких дисциплін, як «Інформаційні вимірювальні технології вимірювання та контролю властивостей матеріалів» та «Інформаційні вимірювальні технології контролю фізичних величин».

Використання матеріалів дисертації дозволяє здобувачам вищої освіти отримати, поглибити, систематизувати досвід в розробці та впровадженні математичного моделювання для опису процесів визначення та контролю вмісту нітратів у рідинах, а також розглянути шляхи для підвищення їх ефективності.

Зав. кафедри ІВТ,
д.т.н., доцент — Володимир ЄРЕМЕНКО