

4. Семенов А.В., Гайдук А.Р. Метод построения желаемых передаточных функций дискретных систем с высоким порядком астатизма // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2013. – № 2 (139). – С. 14-20.
5. Гайдук А.Р. Теория автоматического управления: Учебник. – М.: Высшая школа, 2010.
6. Семенов А.В., Гайдук А.Р. Алгебраические условия астатизма дискретных систем. Радиоэлектронные средства передачи и приёма сигналов и визуализации информации // Материалы Второй Всероссийской конференции. – М.–Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2012. – С. 81-84.
7. Семенов А.В. Условия астатизма произвольного порядка дискретных систем управления на основе треугольника Паскаля // Математические проблемы современной теории управления системами и процессами: Материалы Международной молодежной конференции. – Воронеж: ИПЦ Научная книга, 2012. – С. 52-57.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор Р.А. Нейдорф.

Гайдук Анатолий Романович – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»; e-mail: gaiduk_2003@mail.ru; 347904, г. Таганрог, ул. Слесарная 26, кв. 2; тел.: 88634626287; кафедра систем автоматического управления; д.т.н.; профессор.

Семенов Александр Валерьевич – e-mail: semenov-av@rambler.ru; 347922, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2; тел.: 88634312350; ведущий конструктор.

Gaiduk Anatoly Romanovich – « Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”»; e-mail: gaiduk_2003@mail.ru; 26, Slesarnaya street, app. 2, Taganrog, 347904, Russia; phone: +78634626287; the department of automatic control systems; dr. of eng. sc.; professor.

Semenov Alexander Valerevich – e-mail: semenov-av@rambler.ru; 2, Shevchenko street, Taganrog, 347922, Russia; leading designer .

УДК 504.064.36

С.С. Алхасов, Л.П. Милешко, А.А. Целых

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПОСРЕДСТВОМ БЛОКА ОБРАБОТКИ ДАННЫХ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ВОДНЫХ СРЕД

Рассматриваются мультисенсорные системы (МСС), которые уже начинают находить широкое применение в экологическом мониторинге. В МСС для мониторинга водных сред наиболее часто в качестве сенсоров используют ионоселективные электроды (ИСЭ). Блок обработки данных – программный компонент МСС. Он состоит из двух модулей. Первый разделяет вектор-столбцы разностей потенциалов на кластеры посредством сети Кохонена. Вторым модулем выполняется количественная идентификация с помощью радиальных базисных сетей. Обучающий массив концентраций формируется генератором псевдослучайных чисел. Для анализа точности вычислений созданы дополнительные скрипт-программы. Показано, что точность вычисления концентраций ионов зависит от величины коэффициента селективности ИСЭ. Даны рекомендации по подбору ИСЭ для МСС.

Мультисенсорная система; экологический мониторинг; тяжёлые металлы; ионоселективные электроды; искусственные нейронные сети; сети Кохонена; радиальные базисные сети.

S.S. Alkhasov, L.P. Milesenko, A.A. Tselykh

DETECTION OF HEAVY METALS IONS CONCENTRATIONS BY MEANS OF DATA PROCESSING UNIT OF MULTI-SENSOR SYSTEM FOR AQUEOUS MEDIA MONITORING

Nowadays multi-sensor systems (MSS) already begin finding wide use in environmental monitoring. In MSS for aqueous media monitoring most often ion-selective electrodes (ISE) apply as sensors. Data processing unit is software component of MSS. It consists of two modules. The first module shares column-vectors of voltages into some clusters by means of Kohonen network. The second module performs quantitative identification via radial basic function networks. Training array of concentrations is made by pseudorandom number generator. For analysis of calculation accuracy additional script-programs have been made. It's shown that calculation accuracy of ion concentrations depends on value of ISE selectivity coefficient. Recommendations for selection of ISEs are given for MSS.

Multi-sensor system; environmental monitoring; heavy metals; ion-selective electrodes; artificial neural networks; Kohonen networks; radial basic function networks.

Введение. До сих пор в аналитической химии чрезвычайно широкое распространение имеют классические химические методы количественного анализа. В числе их недостатков трудоёмкость, ограниченные возможности автоматизации процесса и невозможность онлайн-анализа. Поэтому химические методы анализа в ряде случаев желателен заменять более прогрессивными физическими и физико-химическими методами.

Важное место среди физико-химических методов занимает потенциометрия, основанная на измерении разности между потенциалами электродов, опущенных в анализируемую пробу. Для селективного определения ионов многих металлов, нитрат-, фторид-, хлорид-ионов и т. д. применяются специальные типы электродов, называемые ионоселективными (ИСЭ). Они позволяют определять концентрацию ионов в анализируемой пробе с высокой точностью. Однако если проба содержит мешающие ионы в высоких концентрациях, то точность определения основного иона существенно снижается.

Соответственно задача экспресс- и, тем более, онлайн-анализа проб, взятых из природных или техногенных водных сред (морская вода, сточные воды и т.п.), содержащих множество иных растворённых и взвешенных компонентов, на ионы тяжёлых металлов в целях экологического мониторинга выглядит весьма проблематичной. Решить эту задачу, используя обыкновенные электроды, селективные, например, к ионам калия, становится возможным, применяя интеллектуальные методы анализа измерительных данных.

В настоящем исследовании данные обрабатываются посредством искусственных нейронных сетей (ИНС). Массив сенсоров, блок сбора и блок обработки данных образуют мультисенсорную систему (МСС). В настоящее время уже существуют разнообразные прототипы МСС, такие, например, как системы «электронный язык», позволяющие предсказать вкус и проанализировать качество того или иного пищевого продукта [1–3]. Целью нашего исследования является разработка блока обработки данных мониторинговой МСС для экспресс-анализа ионов тяжёлых металлов (на примере ионов кобальта Co^{2+} , никеля Ni^{2+} и меди Cu^{2+}) в водных средах.

В качестве сенсоров для массива сенсоров МСС нами выбраны четыре электрода, селективных к ионам калия [4]. Верхний предел диапазона определения величины концентрации для всех ионов взят равным 0,01 моль/л. Учитывая, что предполагается исследовать пробы, представляющие собой разбавленные растворы, можно (аналитическую) концентрацию ионов приравнять к их активной концентрации (активности).

Структура блока обработки данных. Блок обработки данных – программный компонент МСС. Он реализуется посредством специальных алгоритмов, составленных на языке программирования высокого уровня. В настоящем исследовании применялся язык программирования пакета прикладных программ MATLAB. Была написана программа, содержащая два основных функциональных элемента: модуль кластеризации (подпрограмма №1) и модуль количественной идентификации (подпрограмма №2). Оба модуля могут функционировать в двух режимах: режиме обучения и рабочем режиме [5–6].

На вход блока обработки данных подаётся измерительная информация – массив (вектор-столбец в случае, если анализируется только одна проба) разностей электродных потенциалов ИСЭ. На выходе этого блока формируется массив (вектор-столбец) вычисленных концентраций идентифицируемых компонентов анализируемой среды.

При первичном запуске блока обработки в режиме обучения выполняется подпрограмма № 1. Посредством генератора псевдослучайных чисел (ГПСЧ) формируется массив целевых концентраций СТ. Элементы этого массива имеют значения в интервале 0...0,01 (моль/л). Исходя из полученного массива по уравнению Никольского – Эйзенмана (1) рассчитывается массив разностей потенциалов ЕТ.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i + \sum_{j=1}^n K_{ij} a_j^{z_i/z_j} \right), \quad (1)$$

где E° – стандартный электродный потенциал, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея, z_i и z_j – заряды основного и мешающего ионов соответственно, a_i и a_j – активности (активные концентрации) основного и мешающего ионов соответственно, K_{ij} – коэффициент селективности ИСЭ к основному иону i в присутствии мешающего иона j [1]. На данном этапе проектирования МСС значения коэффициентов селективности были взяты из технических отчётов ИЮПАК [4] (табл. 1).

Таблица 1

Десятичные логарифмы коэффициентов селективности для ИСЭ, рассмотренных в настоящем исследовании

Условное обозначение марки ИСЭ в [4]	Десятичный логарифм коэффициента селективности K^+ -селективных электродов к мешающим ионам		
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
K^+-50	-2,2	-1,5	-0,2
K^+-51	-1,6	-1,3	0,8
K^+-52	-2,6	-1,3	-0,9
K^+-56	-2,1	-1,7	0

Если в уравнение (1) подставить числовые значения постоянных R и F и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, то при $T = 298$ К получим

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{z_i} \lg \left(a_i + \sum_{j=1}^n K_{ij} a_j^{z_i/z_j} \right). \quad (2)$$

Массив разностей потенциалов поступает на вход сети Кохонена, являющейся основным функциональным элементом модуля кластеризации. Сеть в течение определённого числа циклов обучения тренируется некоторым определённым об-

разом распределять обучающие вектор-столбцы $\mathbf{E}\mathbf{T}^k$ (k – число в интервале $\overline{1, \ell}$, где ℓ – число вектор-столбцов) по кластерам. Параметры обученной сети заносятся в память и применяются при последующих запусках блока.

После того как сеть Кохонена выдаёт вектор-строку номеров кластеров $\mathbf{A}\mathbf{T}$, для каждого кластера формируются актуальные обучающие массивы $\mathbf{C}\mathbf{T}\mathbf{A}$ и $\mathbf{E}\mathbf{T}\mathbf{A}$. Избыточные части обучающих массивов $\mathbf{C}\mathbf{T}$ и $\mathbf{E}\mathbf{T}$ удаляются, и благодаря этому становится возможным уменьшить время выполнения подпрограммы №2 и при этом повысить точность обучения ИНС [7].

После завершения обучения модуля кластеризации блок обработки готов к количественному анализу химического состава представленных водных проб. Входные данные (т.е. разности потенциалов, измеренные сенсорами) \mathbf{E} не обязательно должны быть вектор-столбцами. Блок обработки может за один цикл своей работы производить анализ нескольких проб. При этом модуль кластеризации функционирует в рабочем режиме, а модуль количественной идентификации – сначала в режиме обучения, а затем рабочем.

Первая подпрограмма каждому вектор-столбцу \mathbf{E}^p ставит в соответствие некоторое натуральное число $A_{1,p}$ (p – число в интервале $\overline{1, q}$, где q – число вектор-столбцов), соответствующее номеру наиболее характерного кластера. Далее для каждого \mathbf{E}^p берутся соответствующие обучающие массивы $\mathbf{C}\mathbf{T}\mathbf{A}$ и $\mathbf{E}\mathbf{T}\mathbf{A}$ и подаются на вход модуля количественной идентификации. Основной функциональный компонент этого модуля – радиальные базисные сети (РБФ-сети). Число сетей соответствует числу j идентифицируемых ионов, исключая основной для всех ИСЭ ион. Для настоящего исследования это число равняется трём, а основной для всех сенсоров ион – ион калия. Таким образом, каждая сеть ориентирована на идентификацию одного компонента j . РБФ-сети обучаются для каждого нового вектор-столбца \mathbf{E}^p заново. На входы сетей при обучении подаются соответствующие массивы $\mathbf{E}\mathbf{T}\mathbf{A}$. Массивы актуальных целевых концентраций $\mathbf{C}\mathbf{T}\mathbf{A}$ разделяются на отдельные вектор-столбцы $\mathbf{C}\mathbf{T}\mathbf{A}^j$, каждый из которых передаётся соответствующей РБФ-сети. Когда сети обучены, то на их входы подаются вектор-столбцы \mathbf{E}^p . На выходе каждая сеть выдаёт вычисленное значение концентраций $C_{1,p}$. Эти данные объединяются в массив $(C_{j,p})$ и выводятся как окончательный результат вычислений [8].

Анализ точности вычисленных концентраций. Для анализа точности вычислений дополнительно создан блок проверки вычислений. Этот блок реализуется в виде двух скриптов, написанных на языке программирования системы MATLAB.

Первоначально с помощью ГПСЧ формируется массив $\mathbf{T}\mathbf{X}$ размера $m \times n$, где $m = 4$ – единица плюс число анализируемых ионов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}), $n = 30$ – число анализируемых проб. Элементы $\mathbf{T}\mathbf{X}_{j,p}$ имеют случайные значения и располагаются в интервале $0 \dots 0,01$ (моль/л).

Массив $\mathbf{T}\mathbf{X}$ вводится в скрипт №1, где с помощью уравнения Никольского – Эйзенмана (2) определяется массив целевых концентраций $\mathbf{E}\mathbf{X}$ и многократно (50 раз в эксперименте; $t = 50$) запускается последовательное независимое выполнение подпрограмм кластеризации и количественной идентификации в блоке обработки данных. При каждом запуске обучение производится заново и в полном объёме, чтобы оценить стабильность количественного распознавания ионов блоком обработки.

Выдаваемые блоком обработки массивы вычисленных концентраций $\mathbf{C} = (C_1, C_2, \dots, C_t)^T$ и ошибок вычисления $\mathbf{CE} = (CE_1, CE_2, \dots, CE_t)^T$ (где $\mathbf{CE} = |\mathbf{C} - \mathbf{TX}|$) фиксируются как глобальные переменные системы MATLAB.

Скрипт №2 запускается после завершения вычислений подпрограммами блока обработки. Этот скрипт служит для анализа и визуализации результатов многократных вычислений концентраций. Данный скрипт производит статистическую обработку результатов вычислений и исключает промахи и грубые погрешности. Верхний допустимый предел h погрешностей $CE_{j,p}$ устанавливается в соответствии с требованиями точности, предъявляемыми к мультисенсорной системе.

Сначала исключаются промахи и грубые погрешности. Для этого устанавливается максимальный порог h , превышать который не должен никакой $CE_{j,p}$. В эксперименте были рассмотрены значения h на интервале $10^{-5} \dots 10^{-2}$ (моль/л).

Далее выделенная полезная часть данных подвергается статистической обработке. При этом учитываются лишь вектор-столбцы, длина которых составляет не менее $[0,9t]$, чтобы исключить из рассмотрения те элементы $TX_{j,p}$ и соответствующие им $C_{j,p}$ и $CE_{j,p}$, которые недопустимо часто при многократных идентичных вычислениях превосходят верхний предел h .

На рис. 1 показана зависимость вероятности вычисления концентрации с погрешностью, не превышающей верхнего предела h от величины этого предела. Так, например, 22, 28, и 30 из $n = 30$ проб при $h = 0,001$ дают удовлетворительный результат в отношении количественного определения ионов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) соответственно.

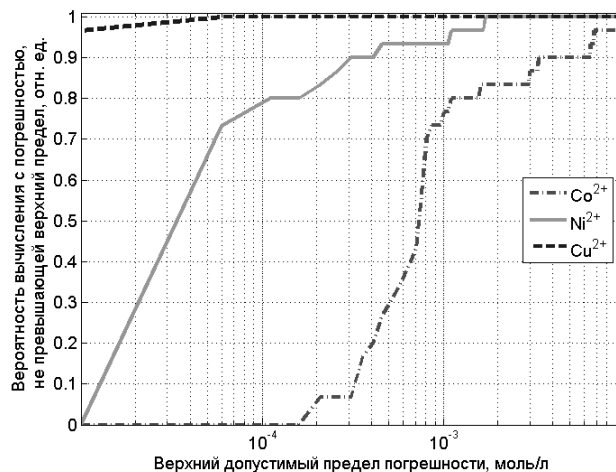


Рис. 1. Зависимость вероятности вычисления концентрации ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} с погрешностью, не превышающей верхнего предела h от величины этого предела

По окончании всех основных и вспомогательных операций скрипт №2 строит график зависимости, где целевая концентрация $TX_{j,p}$ – абсолютная погрешность $CE_{j,p}$ вычисления концентрации с учётом средних, минимальных и максимальных значений $CE_{j,p}$. График, соответствующий значению $h = 0,001$, представлен на рис. 2.

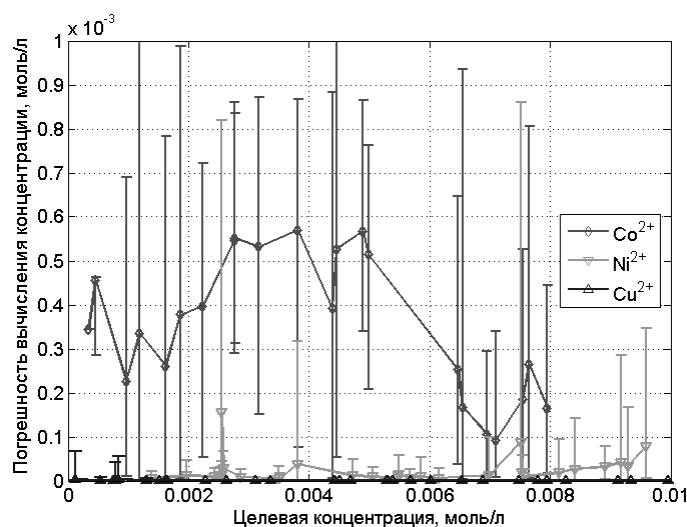


Рис. 2. Абсолютные погрешности определения целевой концентрации ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} при $h = 0,001$

На рис. 1 и 2 заметно существенное различие в точности определения разных ионов. Видно, что в ряду Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} точность убывает. Наиболее высока погрешность вычисления концентраций ионов кобальта(II). Характерно, что среднее значение $\lg K_{ij}$ в ряду вышеуказанных ионов также убывает $-0,0750$, $-1,4500$, $-2,1250$.

Чтобы сделать вывод о влиянии K_{ij} на точность определения ионов, в программе и скриптах табличные значения (табл. 1) логарифма коэффициента были заменены на некоторые произвольно выбранные числа из интервала $-1 \dots 1$ (табл. 2), тогда как исходные значения $\lg K_{ij}$ для ионов Co^{2+} и Ni^{2+} находились в интервале $-2,6 \dots -1,3$. В качестве значений логарифма коэффициента селективности для иона №3 были сохранены прежние значения для Cu^{2+} . Предполагалось, что гипотетические ионы №1, №2, №3 тоже являются двухзарядными, а электроды №1, №2, №3, №4 селективны к ионам калия.

Таблица 2

Десятичные логарифмы произвольно выбранных коэффициентов селективности

Условное обозначение ИСЭ	Десятичный логарифм коэффициента селективности K^+ -селективных электродов к мешающим ионам		
	Ион №1	Ион №2	Ион №3
Электрод №1	0,2	0,5	-0,2
Электрод №2	-0,6	-0,3	0,8
Электрод №3	0,9	0,3	-0,9
Электрод №4	-0,1	0,7	0

Исходя из вышеприведённых данных, проведено идентичное исследование ($t = 50$, $n = 30$, тот же массив **ТХ**) точности вычисления концентраций. Значения h рассмотрены в интервале $10^{-8} \dots 10^{-2}$ (моль/л). Его результаты представлены на рис. 3–4.

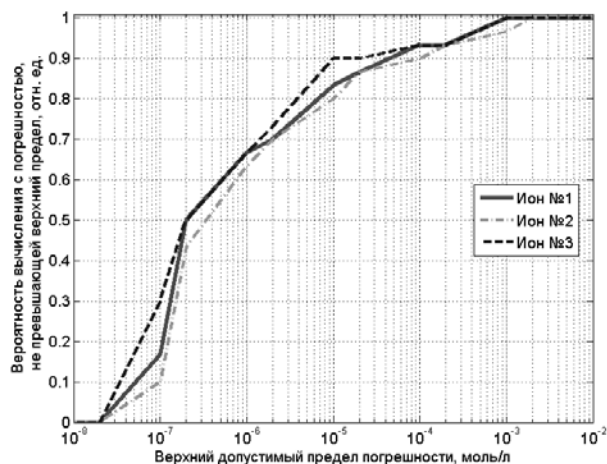


Рис. 3. Зависимость вероятности вычисления концентрации условных ионов №1, №2, №3 с погрешностью, не превышающей верхнего предела h от величины этого предела

В результате проведённого эксперимента определено, что 30, 29 и 30 из $n = 30$ проб при $h = 0,001$ дают удовлетворительный результат в отношении гипотетического определения условных ионов №1, №2 и №3 соответственно (рис. 4).

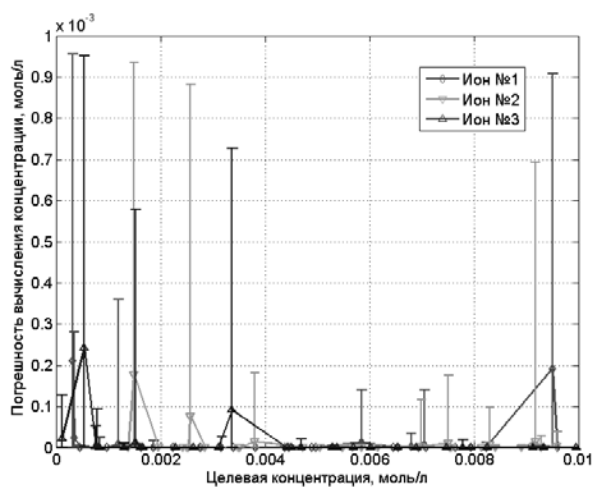


Рис. 4. Абсолютные погрешности определения целевой концентрации условных ионов №1, №2, №3 при $h = 0,001$

Заклучение. В результате проведённых исследований установлено, что разработанный блок обработки данных способен количественно определять содержание ионов тяжёлых металлов в анализируемых водных средах. Доказано, что подбор ИСЭ с оптимальными для конкретной задачи величинами коэффициента селективности K_{ij} является задачей первостепенной важности, от которой зависит точность вычислений в блоке обработки данных. Рекомендуется использовать та-

кие ИСЭ, у которых значения $\lg K_{ij}$ для всех анализируемых системой ионов отрицательны. Вместе с тем наличие нескольких отрицательных значений логарифма представляется допустимым. Важно, чтобы эти значения были больше -1 (меньше $|-1|$).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Электронный язык – системы химических сенсоров для анализа водных сред // Рос. хим. ж. – 2008. – Т. ЛП, № 2. – С. 101–112.
2. Власов Ю.Г., Ермоленко Ю.Е., Легин А.В., Рудницкая А.М., Колодников В.В. Химические сенсоры и их системы // ЖАХ. – 2010. – Т. 65, № 9. – С. 900–919.
3. Милешко Л.П., Котов В.Н., Королев А.Н., Черепанин И.И., Щербинин И.П. Мультисенсорные системы: Учебное пособие. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2009. – 236 с.
4. Umezawa Y., Bühlmann P., Umezawa K., Tohda K., Amemiya S. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (Technical Report) // Pure Appl. Chem. – 2000. – Vol. 72, № 10. – P. 1851–2082.
5. Алхасов С.С., Милешко Л.П., Целых А.А. Разработка блока обработки информации мультисенсорной системы «электронный язык» для мониторинга концентраций ионов тяжелых металлов в водных средах // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2012. – № 6 (131). – С. 242–244.
6. Алхасов С.С. Нейросетевые алгоритмы в блоке обработки данных мультисенсорной системы для мониторинга концентраций ионов тяжелых металлов в водных средах // XI Всероссийская научная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Техническая кибернетика, радиоэлектроника и системы управления»: Сборник материалов. – Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2012. – Т. 1. – С. 141.
7. Алхасов С.С. Применение нейросетевых методов обработки данных для определения концентраций ионов тяжелых металлов в водных средах // Информационные технологии, системный анализ и управление – ИТСАиУ-2012 / Сборник трудов X Всероссийской научной конференции молодых ученых аспирантов и студентов. – Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2012. – Т. 1. – С. 226–227.
8. Алхасов С.С., Милешко Л.П., Пятилова О.В. Структура блока обработки данных мультисенсорной системы для мониторинга концентраций ионов тяжелых металлов в водных средах // Инженерный вестник Дона. – 2012. – Т. 23, № 2-4. – С. 2.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор В.П. Карелин.

Алхасов Станислав Сергеевич – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»; e-mail: ecology2014@yandex.ru; 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44; тел.: 89081936793, 88634371624; кафедра химии и экологии; магистрант.

Милешко Леонид Петрович – e-mail: mileshko.leon@yandex.ru; кафедра химии и экологии; д.т.н., профессор.

Целых Алексей Александрович – e-mail: atselykh@sfedu.ru; тел.: 88634371743; кафедра информационно-аналитических систем безопасности; к.т.н., доцент.

Alkhasov Stanislav Sergeevich – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”; e-mail: ecology2014@yandex.ru; GSP 17A, 44 Nekrasovsky, Taganrog, 347928, Russia; phones: +79081936793; +78634371624; the department of chemistry and ecology; master student.

Mileshko Leonid Petrovich – e-mail: mileshko.leon@yandex.ru; the department of chemistry and ecology; dr. of eng. sc.; professor.

Tselykh Alexey Alexandrovich – e-mail: atselykh@sfedu.ru; tel.: +78634371743; the department of information system security; cand. of eng. sc.; associate professor.