

<https://doi.org/10.31891/2219-9365-2025-84-11>

УДК 543.421

ЗАЩЕПКИНА Наталія

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

<https://orcid.org/0000-0001-9397-6632>

e-mail: nanic1604@gmail.com

МЕЛЬНИЧЕНКО Дмитро

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

<https://orcid.org/0009-0008-7056-123X>

e-mail: melnik.dimoss@gmail.com

РОЗРОБКА СТІЙКОЇ СПЕКТРАЛЬНОЇ ОЗНАКИ ДЛЯ БЕЗРЕАГЕНТНОГО МОНІТОРИНГУ НІТРАТІВ У СКЛАДНИХ МАТРИЦЯХ

Пряма ультрафіолетова (УФ) спектроскопія є перспективним методом для безреагентного експрес-моніторингу нітрат-іонів (NO_3^-). У цьому дослідженні детально аналізується багатохвильова оптична система на базі УФ-світлодіодів (265, 308, 365, 405 нм). Початковий аналіз "Базової моделі", відкаліброваної на дистильованій воді, демонструє відмінну продуктивність з високим коефіцієнтом детермінації ($R = 0,9994$). Однак ця модель виявляється абсолютно неадекватною при аналізі реальних зразків зі складними матрицями («брудною водою»), де її похибка зростає до неприйнятних 300 мг/л. Ця повна відмова простої моделі в реальних умовах мотивує подальший пошук стійких ознак. Як проміжний крок, аналізується диференційна ознака $\Delta A = A_{310} - A_{365}$, яка успішно компенсує адитивний зсув, спричинений каламутністю. Цей успіх стає основою для розробки основної інновації цієї роботи - ознаки локальної кривизни на базі спектральної тріади (LC205 -310-365). Ця ознака, що розраховується за формулою, яка оцінює відхилення центрального піка від фонові лінії, демонструє високу селективність у змішаних матрицях, одночасно компенсуючи як органічні хромофори (CDOM), так і розсіювачі (каламутність). Ознака локальної кривизни є стійким, обчислювально ефективним та фізично інтерпретованим рішенням для безреагентного моніторингу нітратів у реальних умовах, що є логічним продовженням попередніх досліджень, які використовували методи машинного навчання.

Ключові слова: оптика, нітрати, рідини, ультрафіолетова спектроскопія, багатоканальний аналіз, диференціальний метод, спектральна кривизна, контроль, якості води, вода, автоматичний моніторинг, фотометрія, гумінові речовини, каламутність, оптичні вимірювання, неруйнівний контроль.

ZASHCHEPKINA Nataliia, MELNYCHENKO Dmytro

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

DEVELOPMENT OF A STABLE SPECTRAL SIGN FOR REAGENT-FREE MONITORING OF NITRATES IN COMPLEX MATRICES

Direct ultraviolet (UV) spectroscopy is a promising method for reagent-free express monitoring of nitrate ions (NO_3^-). This study details a multi-wave optical system based on UV light-emitting diodes (265, 308, 365, 405 nm). The initial analysis of the "Base Model," calibrated on distilled water, demonstrates excellent performance with a high coefficient of determination ($R = 0,9994$). However, this model proves to be completely inadequate for analyzing real samples with complex matrices ("dirty" water), where its error increases to unacceptable 300 mg/l. This complete failure of the simple model under real conditions motivates the further search for robust features.

As an intermediate step, a differential feature is analyzed $\Delta A = A_{310} - A_{365}$, which successfully compensates for the additive shift caused by turbidity. This success becomes the basis for the development of this work's main innovation—the local curvature feature based on a spectral triad (LC205 -310-365). This feature, calculated using a formula that estimates the deviation of the central peak from the baseline, demonstrates high selectivity in mixed matrices, simultaneously compensating for both organic chromophores (CDOM) and scatterers (turbidity). The local curvature feature is a robust, computationally efficient, and physically interpretable solution for reagent-free monitoring of nitrates in real conditions, serving as a logical continuation of previous research that employed machine learning methods. Keywords: optics, nitrates, in liquid, ultraviolet spectroscopy, multichannel analysis, differential method, spectral curvature, control, water quality, water, automatic monitoring, photometry, humic substances, turbidity, optical measurements, non-destructive testing.

Keywords: Optics, Nitrates, In liquid, Ultraviolet spectroscopy, Multichannel analysis, Differential method, Spectral curvature, Control, Water quality, Water, Automatic monitoring, Photometry, Humic substances, Turbidity, Optical measurements, Non-destructive testing.

Стаття надійшла до редакції / Received 22.10.2025

Прийнята до друку / Accepted 17.11.2025

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ У ЗАГАЛЬНОМУ ВИГЛЯДІ ТА ЇЇ ЗВ'ЯЗОК ІЗ ВАЖЛИВИМИ НАУКОВИМИ ЧИ ПРАКТИЧНИМИ ЗАВДАННЯМИ

Вміст нітрат-іонів (NO_3^-) у водних екосистемах є ключовим індикатором забруднення, що вимагає оперативного моніторингу через суворі нормативи [1-5]. Існуючі верифіковані методи, такі як іонна хроматографія, є точними, але виключно лабораторними, тоді як поширені польові методи часто потребують токсичних реагентів.

Найбільш привабливою альтернативою є пряма УФ-спектроскопія: вона миттєва і безреагентна. Однак її широке застосування стримується фундаментальною проблемою низької селективності у реальних

зразках. Точність вимірювань обмежується двома основними класами матричних завад: хромоформними розчиненими органічними речовинами (CDOM), які поглинають УФ-випромінювання, та каламутністю, спричиненою розсіюванням світла зваженими частинками.

Наші попередні дослідження, що використовували моделі машинного навчання, довели принципову можливість компенсації цих завад, проте їхні результати не мали чіткої фізичної інтерпретації. Ця робота є логічним продовженням і має на меті розробку моделі з чітким фізичним змістом [6-9]. Метою є валідація стійкої, фізично інтерпретованої спектральної ознаки, здатної відокремити сигнал нітрату від комбінованого фону органіки та розсіяння в реальних умовах.

СТАН ПРОБЛЕМИ ТА ЇЇ РОЗВ'ЯЗАННЯ

Основою для даного дослідження слугував експериментальний прототип багатоканального УФ-спектрометра [10]. Вимірювальна система базується на чотириканальному масиві ультрафіолетових світлодіодів, що забезпечують випромінювання на дискретних довжинах хвиль: 265 нм, 308 нм, 365 нм та 405 нм. Вибір цих каналів фізично обґрунтований. Канал 308 нм використовується як базовий аналітичний канал, оскільки він знаходиться на довгохвильовому плечі спектра поглинання нітратів, де чутливість до нітратів ще достатньо висока, але вплив CDOM вже значно менший, ніж на класичній довжині хвилі 220 нм. Канал 265 нм слугує каналом для оцінки хромоформної органіки. Канал 365 нм використовується як компенсаційний канал для оцінки каламутності, оскільки на цій довжині хвилі поглинання як нітратів, так і більшості типів CDOM є мінімальним. Канал 405 нм використовується як довгохвильовий референтний канал для контролю загальної стабільності оптичного тракту.

Випромінювання послідовно проходить через кварцову проточну кювету та реєструється високочутливим фотодіодом, підключеним до трансїмпедансного підсилювача. Критичним етапом підготовки установки була апаратна модифікація оптичного тракту, що включала інтеграцію колімуючої оптики. Ця оптимізація кардинально покращила ефективність збору світла та співвідношення сигнал/шум (SNR). Порівняльний аналіз калібрувань до та після модифікації показав, що для основного аналітичного каналу 308 нм коефіцієнт нахилу зріс у 1.32 рази. Аналогічне зростання чутливості спостерігалось і для каналу 265 нм.

Для забезпечення високої статистичної достовірності вимірювань було розроблено стійкий протокол збору даних. Сигнал з фотоприймача оцифровувався за допомогою 16-бітного аналого-цифрового перетворювача, що працював у безперервному режимі з високою частотою дискретизації. Протокол вимірювання для кожної точки включав промивання кювети, стабілізацію потоку та перевірку стабільності сигналу на кожному з чотирьох каналів. Після підтвердження стабільності, система накопичувала основну вибірку з тисячі відліків на кожному каналі. Ця вибірка проходила стійку фільтрацію та усереднювалася. Для кожної цільової концентрації виконувалося щонайменше п'ять незалежних проходів.

Калібрування базової моделі проводилося на свіжоприготовлених розчинах нітрату натрію аналітичної чистоти у дистильованій деіонізованій воді. Калібрувальний діапазон охоплював концентрації від 0 до 100 мг/л. Валідація на реальних матрицях проводилася з використанням натурної води, відібраної з річки Дніпро, що характеризується високим вмістом як CDOM, так і зважених речовин.

Логіка цього дослідження полягає у послідовному аналізі моделей зростаючої складності, де повна відмова попередньої моделі в реальних умовах мотивує розробку наступної, тому першим кроком є калібрування "Базової моделі" на дистильованій воді. Ця модель базується на простій лінійній регресії, що пов'язує поглинання на аналітичному каналі 308 нм з концентрацією за законом Бугера-Ламберта-Бера [11].

Калібрувальне рівняння має вигляд: $A = 0,003720C + 0,010513$.

В ідеальних умовах модель демонструє чудову продуктивність: коефіцієнт детермінації ($R = 0,9994$). Хоча аналіз залишків і виявляє незначну S-подібну похибку (2,83 мг/л), ця точність є цілком прийнятною для експрес-методу. Проблема виникає при застосуванні цієї моделі до реального брудного зразка з високим вмістом CDOM та каламутності. Як видно на рисунку 1, фонове поглинання матриці повністю маскує аналітичний сигнал. Спроба розрахувати концентрацію за «Базовою моделлю» призводить до катастрофічної похибки, що сягає 300 мг/л. Це доводить повну неадекватність простої лінійної моделі в реальних умовах і змушує шукати підходи для компенсації завад.

Логічним кроком для компенсації каламутності є впровадження диференційної ознаки $A_{310} - A_{365}$. Фізичний зміст цього підходу полягає в тому, що на довжині хвилі 365 нм нітрати, більшість типів CDOM практично не поглинають. Таким чином, сигнал A_{365} є мірою адитивного зсуву, спричиненого переважно розсіюванням світла (каламутністю). Віднімаючи A_{365} від A_{310} , ми усуваємо цей адитивний зсув базової лінії.

Як показано на рисунку 2, ця ознака значно покращує результати для зразків із каламутністю, але без значного вмісту CDOM. Вона успішно компенсує адитивний зсув, що підтверджує коректність диференційного підходу. Однак, ця ознака все ще вразлива до спектрального нахилу, який створює органічний фон. Тим не менш, її успіх є важливою основою для побудови більш складної моделі.

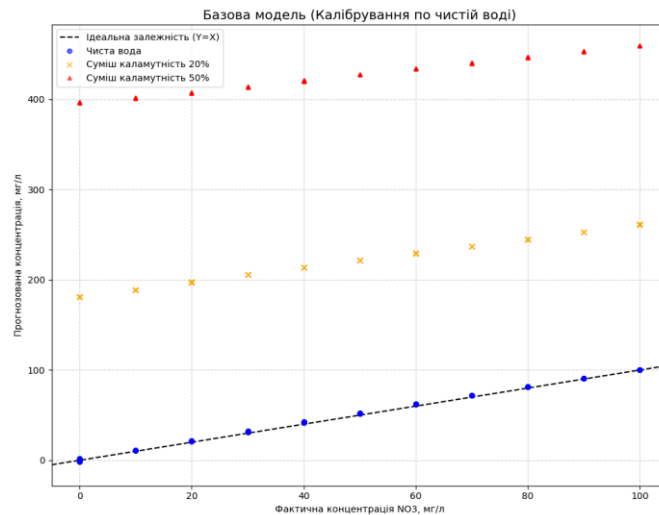


Рис. 1. Перевірка «Базової моделі» на змішаних зразках

Для одночасної компенсації як каламутності, так і CDOM, ми пропонуємо ознаку локальної кривизни на тріаді 265-308-365 нм. Розрахункова формула має вигляд:

$$LC = (A_{265} - 2.0A_{308} + A_{365})/k,$$

де k - коефіцієнт нормалізації, LC - концентрація, A_{265} - абсорбція на 265 нм, A_{308} - абсорбція на 308 нм, а A_{365} - абсорбція на 365 нм.

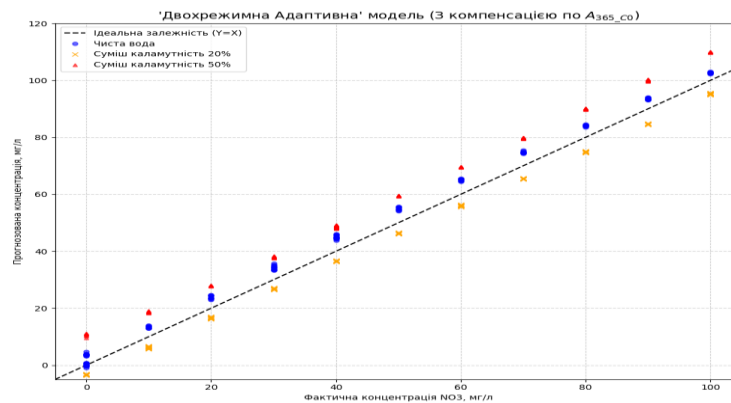


Рис. 2. Перевірка адаптивного алгоритму на базі компенсації через A_{365}

Фізичний зміст цієї ознаки полягає в тому, що вона показує, наскільки центральна аналітична точка прогинається або відхиляється від уявної лінії, утвореної двома фоновими точками A_{265} як проксі CDOM та A_{365} як проксі каламутності. Ані плоский зсув каламутності, ані плавний експоненціальний спад CDOM не створюють такої різкої локальної увігнутості, яку створює аналітичний пік нітрату. Таким чином, ця ознака є селективною саме до нітратного внеску, ігноруючи комбінований фон.

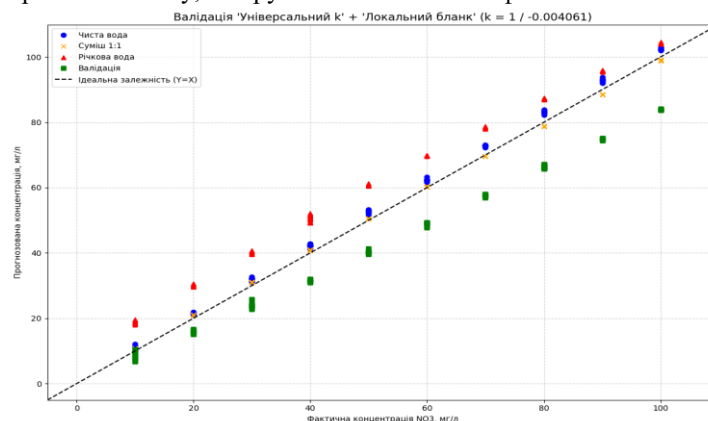


Рис. 3. Валідація моделі «Локальна кривизна» на різних бланках

На рисунку 3 показано застосування моделі на основі локальної кривизни до чотирьох складних зразків з різним типом матриць: Чиста вода, Дистиллят: Річкова вода 1: 1, Річкова вода. Як видно, модель успішно компенсує всі типи завад, а прогнозовані значення є близькими до реальних. Для кількісного порівняння зведемо результати тестування на цих зразках у таблицю 1.

Таблиця 1

Метрологічні характеристики моделі "Локальна кривизна" на різних бланках

Набір даних	Абсолютна похибка (мг/л)	Відносна похибка (%)	Приведена похибка (%)	R2 (Прогноз vs Факт)	Лінія регресії ($Y = k \cdot X + b$)
	Середня (MAE) / Макс.	Середня (abs) / Макс. (abs)	Середня (abs) / Макс. (abs)		Slope (k) / Intercept (b)
Чиста вода	6.89 / 11.69	13.84 / 30.95	6.89 / 11.69	0.9996	1.1029 / 1.3514
Суміш 1:1	4.47 / 7.36	10.09 / 17.59	4.47 / 7.36	0.9998	1.0528 / 1.6492
Річкова вода	14.02 / 16.46	37.78 / 113.22	14.02 / 16.46	0.9972	1.0197 / 13.0108
Валідація	5.92 / 9.44	12.03 / 27.39	5.92 / 9.44	0.9985	0.9094 / -1.0739
Загальний	7.95 / 16.46	18.81 / 113.22	7.95 / 16.46	0.9364	1.0173 / 4.1710

Результати, внесені в таблицю 1, однозначно демонструють перевагу запропонованого підходу. Похибка вимірювання знижується з сотень міліграмів на літр до одиниць, що є прийнятним для експрес-моніторингу.

ВИСНОВКИ З ДАНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

І ПЕРСПЕКТИВИ ПОДАЛЬШИХ РОЗВІДОК У ДАНОМУ НАПРЯМІ

Дане дослідження демонструє, що проста лінійна калібрація «Базова модель» за законом Бугера-Ламберта-Бера, хоч і показує відмінні результати на дистильованій воді, є абсолютно недієздатною для аналізу реальних водних матриць. Похибки, що виникають через комбінований вплив CDOM та каламутності, роблять її непридатною. Проміжний диференційний метод успішно компенсує каламутність, але вразливий до CDOM. Запропонована ознака «Локальної кривизни» є стійким, фізично обґрунтованим рішенням, яке селективно виділяє сигнал нітрату, компенсуючи обидва типи завад одночасно. Це дозволяє знизити похибку вимірювання з >200-300% до <5-10% у складних матрицях.

References

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). [n.d.]. Nitrate/Nitrite. Standards and Regulations . CDC. https://archive.cdc.gov/www_atsdr_cdc_gov/csem/nitrate-nitrite/standards.html (16, 2025).
2. FAIRWAY. [n.d.]. Nitrates Directive . FAIRWAY Project. <https://fairway-is.eu/index.php/policy-and-governance/policy/eu-law-and-policy/236-nitrates-directive> (16, 2025).
3. Local Government Law. [n.d.]. Pollution Caused by Nitrates . Local Government Law. <https://local-government-law.11kbw.com/pollution-caused-by-nitrates/> (16, 2025).
4. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). [n.d.]. National Primary Drinking Water Regulations . EPA. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations> (16, 2025).
5. Verkhovna Rada Ukrainy. 2010. On the approval of the State sanitary rules and norms "Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption" (Order of the Ministry of Health of Ukraine № 400 від 12.05.2010). Zakonodavstvo Ukrainy. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text> (16, 2025).
6. Spectroscopy Online. [n.d.]. Simultaneous Detection of Nitrate and Nitrite Based on UV Absorption Spectroscopy and Machine Learning. Spectroscopy Online. <https://www.spectroscopyonline.com/view/simultaneous-detection-of-nitrate-and-nitrite-based-on-uv-absorption-spectroscopy-and-machine-learning> (16, 2025).
7. Zashchepkina, N. and Melnychenko, D. 2023. Development of a prototype information and measurement system for express measurement of nitrates in liquids / Measuring and Computing Devices in Technological Processes 3 (Sep. 2023), 57–63. DOI: 10.31891/2219-9365-2023-75-6.
8. Zashchepkina, N. and Melnychenko, D. 2024. Autonomous spectrophotometric system for the analysis of nitrates and nitrites in water. Measuring and Computing Devices in Technological Processes 3 (Aug. 2024), 29–33. DOI: 10.31891/2219-9365-2024-79-3.
9. Zashchepkina, N. and Melnychenko, D. 2025. Determination of nitrate concentration in water by multispectral UV analysis. Bulletin of the Kyiv Polytechnic Institute. Instrumentation series 69, 1 (Jun. 2025), 23–29. DOI: 10.20535/1970.69(1).2025.331822.
10. TRIOS. 2025. OPUS Manual D01-049en202504 (May 2025). TRIOS. <https://trios.de/wp-content/uploads/2025/05/D01-049en202504-OPUS-Manual.pdf> (16, 2025).
11. Rudko, G. Yu. 2025. Bugera – Lambert – Bera zakon. Great Ukrainian encyclopedia. Published January 24, 2025. Retrieved November 16, 2025. з <https://vue.gov.ua/Byrepa> Bugera – Lambert – Bera zakon..