ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2020, том 75, № 3, с. 248–258

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.4

ОСНОВНЫЕ ВЛИЯЮЩИЕ ФАКТОРЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МУТНОСТИ И ЦВЕТНОСТИ ВОДЫ ФОТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2020 г. В. И. Голованов*

Челябинский государственный университет, химический факультет
ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия
**e-mail: vlagolo@yandex.ru*

Поступила в редакцию 05.12.2018 г.
После доработки 16.01.2019 г.
Принята к публикации 04.10.2019 г.

Изучены основные факторы, влияющие на метрологические характеристики определения мутности и цветности воды методом цифровой цветометрии в полевых условиях (on-site). Объектами исследования являются формазиновые взвеси, а также растворы дихромат-кобальтовой шкалы цветности, которые применяют для градуирования в унифицированных спектрофотометрических методиках контроля качества воды. К влияющим факторам относят геометрию сосуда для цветометрических проб, качество изготовления юстировочного устройства (рисунка шахматных полей), способ фиксации фотокамеры при съемке, способ выполнения контрольного опыта, освещенность объекта фотосъемки, степень обрезки краев фотоснимка шахматных полей при его цифровой обработке, технические характеристики камеры, взаимное влияние цветности и мутности на контраст фотоснимка и его среднеквадратическую яркость. Показано, что для дизайна фотографического метода on-site достаточно иметь цифровую камеру, юстировочное устройство и измерительный сосуд. Фотографирование можно выполнять “с рук”. В качестве оптически прозрачного образца для контрольного опыта можно использовать пустой измерительный сосуд. Выработаны рекомендации по оптимизации измерений мутности и цветности фотографическим методом. На примере мониторинга качества водопроводной воды показана возможность одновременного определения ее мутности и цветности.

Ключевые слова: цветометрия, цифровые цветометрические технологии, цифровой фотоаппарат, смартфон, мутность воды, цветность воды.

DOI: 10.31857/S0044450220030056

Применение в химическом анализе бытовых цветорегистрирующих устройств, таких как цифровые фотокамеры и смартфоны, привлекает все больший интерес аналитиков [1]. Во многом это обусловлено новыми требованиями к традиционным полевым химическим измерениям и экспресс-анализу [2], а также появлением новых направлений в аналитике, таких как химические тест-методы и методы анализа вне лаборатории (on-site analysis) [3].

В работе изучена возможность применения фотографического метода [4, 5] для анализа мутности и цветности воды on-site.

Сообщается [4, 5] об использовании контраста цифрового изображения для количественных измерений мутности жидкостей. Аналитический сигнал получают при фотографировании юстировочного устройства (шаблона) через слой испытуемой жидкости. “Белый золь” в измерительном сосуде выполняет функцию матового светофильтра в обычной фотографии. Шаблон исполнен в виде черно-белого рисунка шахматных полей на матовой стеклянной подложке. В работах [4, 5] использовали установку [6], предназначенную для визуального измерения прозрачности технической серной кислоты. Согласно рекомендациям [6], признаком прозрачности является четкость контуров квадратиков шаблона. При измерениях испытуемую жидкость помещают в стандартный мерный цилиндр в исполнении 1–500 емк. 500 мл (цилиндр № 1). Высота столба жидкости в сосуде составляет 27 см, диаметр цилиндра – 5.3 см. Недостатком использования такого цилиндра в качестве колориметрической трубки является заметная кривизна дна цилиндра, что приводит к геометрической и хроматической аберрации изображения и, как следствие, к уменьшению контрастности фотоснимка. Геометрия сосуда и его оптические свойства являются влияющими факторами метода.

Другая особенность измерений в работах [4, 5] – это использование массивного штатива для фиксации камеры. Следует отметить, что наличие

штатива делает измерительную установку громоздкой.

Полученный при фотографировании снимок передают в специальную компьютерную программу для цифровой обработки. После загрузки фотоснимка программа выполняет обрезку его краев с целью выделения наиболее информативных пикселей в центре кадра. В программе предусмотрен выбор степени обрезки (α) кадра, одинаковой для всех четырех его краев. В работах [4, 5] задавали $\alpha = 0.45$ (45% длины границ кадра). По оставшимся после кадрирования пикселям программа вычисляет двухмодальную гистограмму яркостей (светлоты) пикселей в цветовом пространстве RGB. Левая мода находится в области теней, а правая – в области светов. Чем больше "размах" между пиками света и тени, тем больше контраст. В связи с этим для определения мутности более других числовых характеристик гистограммы подходит среднеквадратичный разброс яркостей пикселей, который называют контрастом фотоснимка (K). Степень обрезки кадра является существенным фактором точности измерения контраста.

Из простых геометрических соображений следует, что в идеальном приближении максимальный контраст фотоснимка шахматных полей должен быть равен $K_{\text{id}} = 256/2 = 128$, т.е. половине числа уровней яркости в RGB. Из тех же соображений медиана гистограммы яркости $L_{\text{m}} = 128$ на любом из световых каналов R, G или B. Равенство $K = 0$, которое практически не достигается, означало бы полное превращение двухмодальной гистограммы в одномодальную, мода которой находится при $L_{\text{m}} = 128$. Отсюда среднее значение яркости (L) при изменении контраста в интервале $K = 0–128$ не должно зависеть от контрастности фотоснимка. Неидеальность исполнения рисунка шахматных полей[1] должна приводить к сужению рабочего интервала измерений контраста как со стороны теней, так и со стороны светов. Таким образом, светотехнические свойства юстировочного устройства, например выцветание чернил рисунка, является важным влияющим фактором фотографического метода.

Уравнение связи метода, в показательной форме, имеет вид:

$$K = K_0 \exp(-khc), \quad (1)$$

где K_0 – контраст в контрольном опыте, k – удельный коэффициент мутности, h – высота столба жидкости в цилиндре, c – концентрация взвеси. При градуировании методики используют линеаризованную форму уравнения (1):

$$S_f = \lg(K_0/K) = khc. \quad (2)$$

[1] Например, блеклость цветов белых и черных квадратиков шаблона.

Зависимой переменной является фотографическая мутность S_f, которая имеет смысл отрицательного логарифма относительного контраста $T = K/K_0$ (степени прозрачности). Величина коэффициента мутности должна определяться химической природой взвеси, размером и формой частиц, спектральным составом световых потоков, а также светочувствительностью матрицы фотокамеры. С точки зрения аналитического применения произведение $kh = k'$ имеет смысл градуировочной характеристики методики[2]. Результат анализа получают из функции анализа:

$$c = S_f/k'. \quad (3)$$

Чем больше k', тем выше чувствительность определения. Важная особенность цветометрической турбидиметрии заключается в том, что уравнение связи (2) содержит не абсолютное, а относительное значение контраста. Благодаря этому влияние ряда факторов, например светотехнических свойств шаблона и геометрии измерительного сосуда, при относительных измерениях нивелируются.

Отмечают [1], что при цветометрии окрашенных растворов в ряде случаев выполняется аналогичное уравнению (2) выражение:

$$F = \lg(L_0/L) = khc, \quad (4)$$

где L – среднестатистическая яркость цветового канала. Функцию F называют эффективным поглощением.

Существенной особенностью измерений мутности в работах [4–6] является "расстановка света". Различают два вида освещения: "контровым светом" от лампы накаливания, размещенной за юстировочным устройством (объектом съемки), и "заполняющим светом" в помещении ("естественная освещенность"). Очевидно, что существенна не только расстановка света, но также интенсивность света, падающего на единицу площади шаблона, т.е. его освещенность в абсолютных единицах освещенности – люксах. При недостаточной освещенности объекта фотоснимки получаются неконтрастными. Потеря контрастности происходит и при слишком ярком освещении. Должен существовать некоторый оптимальный диапазон освещенности, который является еще одним влияющим фактором методики.

К влияющим факторам можно также отнести выбор цветорегистрирующего устройства. Сегодня для целей химической цветометрии чаще других используют цифровые фотоаппараты и смартфоны. Камеры смартфонов пока уступают по чувствительности фотоаппаратам [1], однако благодаря "облачным технологиям" использова-

[2] Часто k' называют просто чувствительностью методики.

ние смартфонов позволяет существенно упростить обработку результатов.

При разработке тест-методик и методик измерения в полевых условиях на первый план выступает требование предельной простоты измерений [2]. Цель настоящей работы – изучение возможности использования фотографического метода для измерения мутности и цветности воды вне лаборатории. Для этого необходимо минимизировать аппаратурное оформление метода, а также упростить стадии анализа. Вместе с тем эти упрощения не должны сопровождаться существенной потерей точности по сравнению с ее нормированными значениями [7]. Отсюда возникает задача более подробного изучения основных факторов, влияющих на правильность фотографических измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ[3]

Исходя из поставленной задачи, установку, которую использовали ранее [4, 5], а также условия получения фотоснимков существенно упростили. Отказались от контровой подсветки юстировочного шаблона лампой накаливания, а также от фиксации камеры штативом. Фотографирование проводили при естественной освещенности, удерживая камеру в руках. Таким образом, все оформление метода состояло из фотокамеры, цилиндра с пробой и юстировочного устройства. В отличие от работ [4, 5], в данном исследовании использовали цилиндр емк. 500 мл с неискривленным дном. Высота цилиндра $h = 18.5$ см, диаметр $d = 6$ см (цилиндр № 2). Освещенность при съемке контролировали люксметром МЕГЕОН–21010.

Фотосъемку одних и тех же образцов осуществляли тремя камерами одновременно: 1) фотоаппаратом NIKON марки Coolpix L22 с размером кадра 4000 × 3000 пикселей, настроенным на режим макросъемки; 2) смартфоном Sony Xperia Z2 с размером кадра 3840 × 2160, настроенным на автоматический режим; 3) смартфоном Samsung Galaxy, настроенным на режим макросъемки с размером кадра 2560 × 1440.

Для построения измерительных шкал согласно ГОСТ [8] использовали реактивы: 1) ГСО 65-41-92 мутности по формазину с аттестованным значением 4029 ЕМ/л; 2) дихромат калия ($K_2Cr_2O_7$) ч. д. а.; 3) гептагидрат сульфата кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ч.; 4) кислоту серную (1.84 г/мл); 5) воду дистиллированную.

Шкалу мутности по формазину строили описанным в работах [4, 5] способом множественной добавки. Основной 210 ЕМ/л стандартный раствор формазина последовательно вносили в измерительный цилиндр, содержащий 500 мл дистиллированной воды. Перед отбором аликвоты стандартный раствор обязательно перемешивали. Перемешивали также раствор с добавкой. Цветометрические характеристики фотоснимков (K и L) измеряли на каждом шаге такого титрования. Дихромат-кобальтовую шкалу получали аналогично, титруя разбавленный в отношении 1 : 1000 раствор серной кислоты основным стандартным раствором, концентрация которого соответствует 500 градусов этой шкалы.

Полученные в сериях опытов фотоизображения передавали с фотокамеры в ПК для обработки в программе TRANSPARENCE. Программа осуществляет цифровую обработку пикселей снимка с построением гистограмм яркости на цветовых каналах R, G и B. Одновременно по гистограммам вычисляются показатели яркости (L) и контрастности (K) изображения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение влияния освещенности на измерения контраста и яркости выполняли при фотографировании юстировочного устройства в отсутствие измерительного цилиндра. Устройство освещалось только заполняющим солнечным светом в лаборатории на различных расстояниях от окна. После каждого фотографирования измеряли освещенность люксометром, располагая его датчик в горизонтальном положении на месте объекта фотосъемки.

Из табл. 1 видно, что в диапазоне $E = 500$–2000 лк зависимость контраста от освещенности, полученная с использованием фотокамеры, носит случайный характер на всех цветовых каналах. Вместе с тем при переходе от B- к R-каналу контрастность закономерно убывает. Аналогичное поведение характерно и для яркости изображений. Вычисленные для R-, G- и B-каналов метрологические характеристики ($\bar{L}$ и s_L/L) соответственно равны: 108, 120, 126 (средние) и 3.1, 2.3, 3.3% (относительные стандартные отклонения, s_r).

Из сравнения контраста реального шаблона с его теоретическим значением получаем: $\bar{K}/K_{\lim} = 73/128$. Динамический интервал контраста реального шаблона в лучшем случае составляет 57% от теоретического. Понятно, что чем выше качество изготовления шаблона, тем шире рабочий интервал для контраста. Аналогичное отношение для яркости $\bar{L}/L_{\lim} = \bar{L}/128$, усредненное по каналам, составляет 92% от теоретического.

По определению (см. уравнение (2)) $S = \lg(K_0/K)$. Тогда из закона переноса погрешностей можно оценить погрешности отыскания фотографической мутности:

[3] При участии К.А. Поблагуевой.

Таблица 1. Контраст фотоснимков шаблона на разных каналах в зависимости от освещенности

E, лк (метрологические характеристики)	Канал		
	RED	GREEN	BLUE
483	63.5	69.4	74.7
980	65.0	68.4	72.4
1177	61.3	69.9	73.9
1321	63.0	70.2	71.0
1721	62.0	74.2	71.6
1980	65.8	68.2	75.9
$\bar{K}$	63.4	70.1	73.2
s_K	1.59	1.98	1.73
$s_K/\bar{K}$	2.5%	2.8%	2.4%
s_S	0.015	0.017	0.014

Таблица 2. Мутность и эффективное поглощение цилиндров (на зеленом канале)

Образец	Яркость	Контраст	Мутность (S_f)	$\lg(L^0/L)$*
Шаблон	121	69	0.00	0.00
Цилиндр № 1	132	45	0.19	–0.04
Цилиндр № 2	120	67	0.01	0.00

* Эффективное поглощение.

Таблица 3. Метрологические характеристики холостых опытов на зеленом канале

Контрольный образец	$\bar{K}$	s_K	S_f	s_S
Шаблон	70.2	1.98	–0.051	0.025
Цилиндр	62.2	3.20	0.000	0.032
Вода	61.2	2.48	0.007	0.028

$$s_S = 0.434\sqrt{\left(\frac{s_{K_0}}{K_0}\right)^2 + \left(\frac{s_K}{K}\right)^2}. \quad (5)$$

Будем полагать, что при $K \approx K_0$ измерения равноточны. Тогда вместо выражения (5) запишем:

$$s_S \approx 0.434\sqrt{2}\frac{s_{K_0}}{K_0}. \quad (6)$$

Вычисленные по уравнению (6) оценки стандартного отклонения фоновой мутности приведены в табл. 1. По порядку величины s_S близки к оценкам стандартного отклонения измерений оптических плотностей на разных спектрофотометрах. Из уравнения (6) следует, что значение стандартного отклонения мутности тем меньше, чем больше K_0. Расширение динамического интервала контраста должно приводить к увеличению точности фотографического метода.

Влияние оптических свойств цилиндра на цветометрические характеристики демонстрирует табл. 2. Сначала измеряют яркость и контраст фотоснимков шаблона. Затем на шаблон поочередно устанавливают цилиндр № 1, который применяли ранее в работах [4, 5], а затем цилиндр № 2 с лучшими оптическими характеристиками. Контраст и яркость шаблона служили базой для измерения мутности и эффективного поглощения цилиндров.

Предпочтительно использование сосуда, контраст которого близок к контрасту шаблона. Контраст цилиндра № 2 практически не отличается от контраста шаблона. Отсюда следует, что геометрические и оптические свойства такого цилиндра оптимальны для фотографического метода. При измерении мутности цилиндра № 1 относительно цилиндра № 2 находили величину сдвига шкалы мутности первого цилиндра относительно шкалы мутности второго, который составляет существенную величину $\Delta S = 0.17$. Дальнейшие измерения проводили с цилиндром № 2.

Табл. 3 иллюстрирует возможности использования в холостом опыте пустого цилиндра вместо заполненного дистиллированной водой. Показаны выборочные средние и стандартные отклонения контраста для объектов фотосъемки в сериях из шести измерений в каждой. Здесь же для наглядности приведены значения мутности и их стандартные отклонения, измеренные относительно пустого цилиндра.

При проверке гипотезы о равной точности измерений K в сериях по критерию Кохрена получили: $G = 0.19 < 0.82 = G(0.05; 1; 6)$. Гипотеза не отвергается. Эффективной оценкой стандартного отклонения контраста будет его обобщенное значение 2.86. При попарном сравнении средних по критерию Стьюдента нашли, что для пары шаблон–цилиндр t-критерий превышает теоретическое значение: $t = 4.31 > 2.31 = t(0.05; 8)$, тогда как для пары цилиндр–вода $t = 0.82 < 2.31 = t(0.05; 8)$. Отсюда следует, что в качестве начала отсчета мутности можно использовать пустой цилиндр без существенной потери в точности, что в полевых условиях является предпочтительным. Отметим также, что значения в табл. 1 и 3 сопоставимы.

Для изучения влияния выбора камеры на результаты градуирования методики фотосъемку одних и тех же образцов проводили тремя камерами параллельно. Также как в экспериментах с каолином [4, 5], формазиновые градуировочные функции описываются уравнением (1). В качестве примера на рис. 1 показаны результаты одной из пяти параллельных серий опытов по по-

строению формазиновой шкалы, выполненных с использованием фотоаппарата. В контрольном опыте фотографированное осуществляли через дистиллированную воду. Каждую серию выполняли в разные дни. Одновременно контролировали освещенность юстировочного устройства. Измерения показали, что освещенность изменялась в интервале $E = 400–1800$ лк.

Результаты аппроксимации градуировочных зависимостей методом наименьших квадратов по всем сериям приведены в табл. 4. Как следует из значений коэффициентов детерминации, качество линейной аппроксимации высокое и сопоставимо с качеством результатов, полученных ранее в опытах со взвесями каолина [4, 5]. Отсюда следует, что существенное упрощение фотографической методики, связанное с отказом от контровой подсветки шаблона и от штатива, не приводит к заметным погрешностям.

Полученные при градуировании коэффициенты наклона (k) для разных цветорегистрирующих устройств заметно различаются. По чувствительности фотоаппарат превосходит смартфоны на зеленом и голубом каналах. Это подтверждается статистической проверкой гипотезы о неразличимости k по критерию Стьюдента. Так, в самом благоприятном для принятия гипотезы случае разность коэффициентов $0.076–0.072 = 0.004$ для фотоаппарата и смартфона Samsung на зеленом канале является статистически значимой, поскольку $t = 6.01 > 2.01 = t(0.05;38)$. Градуировочные характеристики камер на красном канале различаются в меньшей степени.

Несмотря на то, что различия в чувствительности камер носят неслучайный характер, их можно рассматривать как случайную составляющую неустраненной систематической погрешности метода, обусловленную случайным выбором камеры. Ограничения на этот выбор накладывает норма погрешности измерения мутности [7], которая для воды не должна превышать 20%.

Из уравнения (3) следует, что относительная систематическая погрешность измерения мутности по модулю равна относительной погрешности коэффициента k[4]. Усредненные по всем камерам коэффициенты k на R-, G- и B-каналах соответственно равны: 0.051, 0.069 и 0.098. Для тех же каналов оценки s_r измерения мутности составляют 12, 11 и 25% соответственно; значения s_r на красном и зеленом каналах отвечают норме. Измерения мутности на этих каналах менее критичны к выбору цветорегистрирующего устройства. В перспективе возможна разработка программного приложения для смартфонов, которое будет хранить градуировочные характеристики для измерений мутности и цветности on-site.

[4] Вариативностью S пренебрегаем.

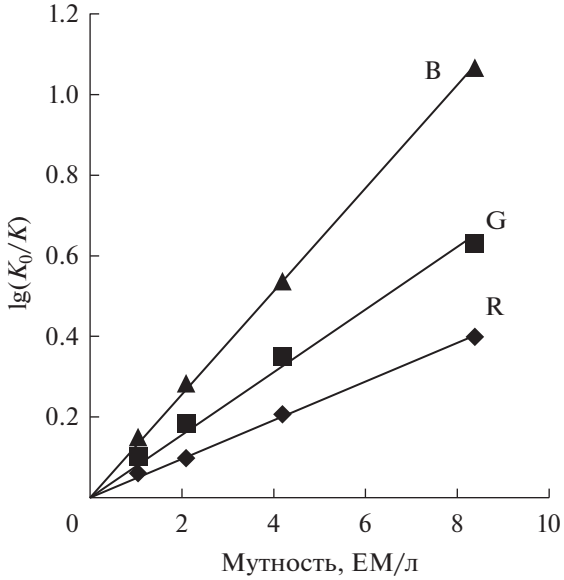

Рис. 1. Зависимости фотографической мутности на разных цветовых каналах от концентрации формазина.

Очевидно, что различия коэффициентов мутности обусловлены конструкционными особенностями и техническими характеристиками камер. Обычно при выборе камеры пользователь ориентируется на заявленное производителем разрешение фотодиодной матрицы, измеренное в мегапикселях (Мрх). В нашем случае при измерениях мутности на G- и B-каналах чувствительность камер k уменьшается в последовательности: Nikon > Samsung > Sony, тогда как разрешение сенсора убывает в ряду: Nikon (12 Мрх) > Sony (8.3 Мрх) > Samsung (3.7 Мрх). Наблюдается несогласованность между приведенными последовательностями. Можно сделать вывод, что на качество измерений мутности должны влиять и другие технические характеристики камеры, например режимы автофокусировки, а также разрешение объектива.

Предварительное кадрирование фотоснимка также может влиять на метрологические характеристики методики. В программе TRANSPARENCE кадрирование осуществляют в отношении подобия линейных размеров исходного снимка и снимка, полученного после обрезки всех четырех краев исходного снимка. С учетом симметрии задачи, степень обрезки (α) задают выражением:

$$\alpha = \frac{W^0 - W}{W^0}\frac{1}{2} = \frac{H^0 - H}{H^0}\frac{1}{2}$$

для каждого из краев снимка (горизонтального W или вертикального H). Максимальная степень обрезки одного края $\alpha = 0.5$, а для двух коллинеарных

Таблица 4. Сравнение метрологических характеристик градуировочных зависимостей для разных цветорегистрирующих устройств

Канал	k	s_k	s_S	R^2	n	$c_н$	c_{min}
		Фотоаппарат (Nikon)					
RED	0.048	0.001	0.010	0.996	20	0.6	0.4
GREEN	0.076	0.002	0.026	0.990	20	1.1	0.7
BLUE	0.123	0.002	0.037	0.993	20	0.9	0.6
		Смартфон (Samsung)					
RED	0.058	0.001	0.008	0.998	8	0.4	0.3
GREEN	0.072	0.001	0.008	0.999	8	0.3	0.2
BLUE	0.097	0.001	0.014	0.999	8	0.4	0.3
		Смартфон (Sony)					
RED	0.047	0.002	0.025	0.978	20	1.6	1.0
GREEN	0.061	0.001	0.020	0.992	20	1.0	0.6
BLUE	0.074	0.002	0.025	0.991	20	1.0	0.7

краев $\alpha = 1$. Эта условность продиктована лаконичностью при написании программного кода.

Степень обрезки краев будет оптимальной если на обрезанном снимке отсутствуют проекции стенок цилиндра, а также детали, отличные от рисунка шахматных полей. Оптимальное значение степени обрезки можно установить точнее, варьируя α при цифровой обработке фотоснимка и измеряя контраст изображения. Так, зависимость контраста от α в диапазоне 0.35–0.47, измеренная на G-канале для холостого опыта с использованием фотокамеры, описывается полиномом: $K = -1814\alpha^2 + 1586\alpha - 285$. После дифференцирования в точке максимума K находим $\alpha = 0.44$. Визуальный метод дает близкое значение $\alpha = 0.45$. Аналогичные результаты наблюдаются и для смартфонов. Во всех описанных в табл. 4 опытах задавали значение $\alpha = 0.45$.

Как следует из математического описания процедуры кадрирования, аналитический сигнал фотографического метода формируется по существенно усеченному числу пикселей сенсора камеры. Это число (A), которое можно считать эффективным разрешением цветорегистрирующего устройства, зависит от степени обрезки краев в соответствии с формулой:

$$A = A_0 (1 - 2\alpha)^2, \quad (7)$$

где A_0 – приписанное разрешение камеры. Так, при $\alpha = 0.45$ для фотоаппарата Nikon имеем $A = 0.12$ Мрх, что в 100 раз меньше $A_0 = 12$ Мрх. Из закона больших чисел следует, что эффективность оценок метрологических характеристик метода при увеличении A должна возрастать. Тот факт, что даже 1% от имеющихся у мультисенсора пикселей обеспечивает приемлемую точность измерения мутности, указывает на резерв возможностей фотографического метода. Для реализации потенциальных возможностей необходимо оптимизировать отдельные стадии анализа. Так, например, очевидно, что использование цилиндра большего диаметра должно уменьшать степень обрезки краев снимка и, как следствие (см. уравнение (7)) увеличивать эффективное разрешение цветорегистрирующего устройства. Уменьшение угла обзора объектива также может уменьшить степень обрезки фотоснимка.

Отметим, что стандартные отклонения остатков аппроксимирующей функции (2) (табл. 4) по порядку величины сопоставимы со значениями при измерениях мутности шаблона (табл. 1). Можно думать, что вклады других факторов рассеяния результатов, таких как приготовление взвесей, сопоставимы с разбросом при фотографировании.

Несмотря на то, что градуировочные коэффициенты k смартфона Samsung на G-и B-каналах меньше чем у фотоаппарата, смартфон характеризуется меньшими значениями нижней границы определяемых содержаний $c_н$ и предела обнаружения c_{min}. Причиной может быть более совершенная система фокусировки смартфона, купирующая “дрожание рук”.

Приведенные в табл. 4 оценки пределов обнаружения и определения вычисляли с использованием уравнения:

$$\frac{s_c}{c} = \frac{1}{k}\sqrt{\left(\frac{s_S}{c}\right)^2 + s_k^2} \approx \frac{s_S}{kc}, \quad (8)$$

которое является следствием применения закона переноса погрешностей к функции анализа (3). Уравнение можно считать уравнением кривой погрешностей метода. Если предположить, как рекомендуют авторы работы [9], что относитель-

Таблица 5. Характеристики градуировочных зависимостей для определения цветности, полученные по методу наименьших квадратов

Канал	По контрасту				По яркости			
	$k_ц$	s_k	s_S	R^2	k_L	s_k	s_S	R^2
RED	–0.0010	0.00011	0.0051	0.963	–0.239	0.029	1.32	0.958
GREEN	0.0007	0.00007	0.0033	0.965	0.153	0.013	0.60	0.979
BLUE	0.0031	0.00017	0.0080	0.991	0.727	0.029	1.34	0.995

ная погрешность при $c = c_н$ составляет 33.3%, а при $c = c_{min} - 50\%$, тогда $c_н \approx 3s_S/k$ и $c_{min} \approx 2s_S/k$. Этот способ оценки концентрационных пределов можно назвать методом с заданной погрешностью. Метод с заданной вероятностью c_{min} (метод Кайзера [9]) более известен. Очевидно, что названные способы оценивания взаимосвязаны подобно обратной и прямой функциям распределения вероятностей[5]. Выбор между методами зависит от метрологических требований при поставке задачи оценивания, а также от качества статистического материала. В работе [9] приведены примеры, когда метод Кайзера применить не удается.

Из уравнения (8) находим, что при измерениях мутности воды на уровне норматива по формазину 2.6 ЕМ/л [7, 8] относительная погрешность составляет $s_c/c = 14\%$. Такую точность для полевых измерений считают приемлемой [2].

Эксперименты, описанные в табл. 4, выполняли при контроле освещенности. Установлено, что при уровне освещенности E 400–1800 лк коэффициенты k изученных устройств практически не зависят от E на всех цветовых каналах. Заметим, что верхняя граница диапазона E соответствует освещенности на открытой местности в пасмурную погоду, а нижняя граница – освещенности на рабочем месте для точных работ.

Цветность воды при измерении мутности можно считать влияющим фактором пробы. При турбидиметрических измерениях мутности мешающее влияние цветности устраняют выбором зеленого светофильтра [8]. Цветность воды измеряют с синим светофильтром после микрофильтрации пробы. В работе [10] цветность воды в дихромат-кобальтовой шкале предложено измерять на голубом канале. Выбор R-, G- или B-канала при цветометрических измерениях аналогичен выбору красного, зеленого или синего светофильтров для спектрального прибора.

Для оценки влияния окрашивания образцов на результат измерения мутности фотографическим методом необходимо изучить зависимости контраста, а также яркости от цветности. Описание изученных зависимостей методом ЛМНК дано в табл. 5. Градуирование фотокамеры проводили по 4 сериям растворов со стандартной цветностью 5, 10, 20 и 40 градусов в дихромат-кобальтовой шкале.

Оказалось, что зависимость контраста фотоснимков от цветности ($c_ц$) удовлетворительно описывается уравнением:

$$S_ц = \lg(K_0/K) = kc_ц, \quad (9)$$

где $S_ц$ – кажущаяся мутность, обусловленная цветностью. Эту величину назовем цветностью по контрасту. Аналогично, $S_м$ в уравнении (2) – это мутность по контрасту. Полагая $S_м = S_ц$, можно оценить селективность измерения мутности по отношению к цветности на G- и B-каналах и наоборот. Для этого запишем уравнения:

$$c'_ц = \frac{k_м^{(G)}}{k_ц^{(G)}}\frac{N_м}{N_ц} \quad и \quad c'_м = \frac{k_ц^{(B)}}{k_м^{(B)}}\frac{N_ц}{N_м}. \quad (10)$$

Уравнения позволяют вычислить цветность и мутность в единицах норматива цветности $N_ц$ и мутности $N_м$ при условии, что аналитический сигнал, обусловленный эффектом мутности, равен аналитическому сигналу, обусловленному цветностью образца, и наоборот. Эффективную цветность $c'_ц$ вычисляют для G-канала, предназначенного для измерения мутности. Эффективную мутность $c'_м$ находят для B-канала, предпочтительного для измерения цветности.

Коэффициенты $k_ц^{(G)} = 0.0007$ и $k_ц^{(B)} = 0.0031$ чувствительности в шкале цветности по контрасту на G- и B-каналах приведены из табл. 5. Коэффициенты $k_м^{(G)} = 0.076$ и $k_м^{(B)} = 0.123$ известны из табл. 4. Согласно данным [8] $N_ц = 20$ градусам цветности (ЕЦ) и $N_м = 2.6$ ЕМ/л. Получим $c'_ц = 14$ и $c'_м = 1/5$. Для того чтобы ошибочно принять измеренную на зеленом канале мутность отвечающей нормативу, потребуется 14-кратное превышение цветности пробы над ее нормативом. Высокая цветность образца практически не должна мешать определению мутности. На голубом канале, наоборот, присутствие в пробе уже 1/5 части взвеси от норматива 2.6 ЕМ/л будет воспри-

[5] Детальный анализ взаимосвязи этих двух подходов не входит в задачу данной статьи.

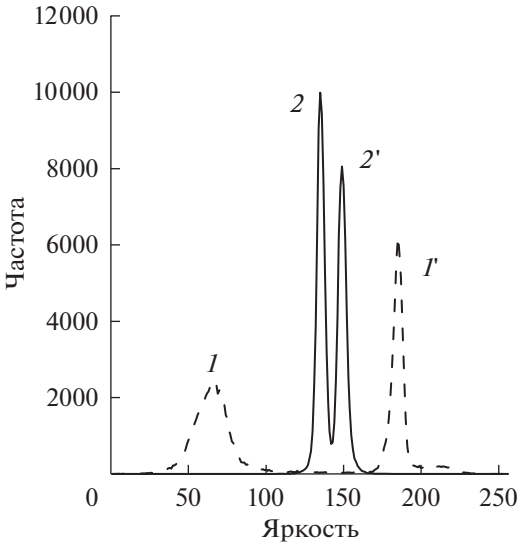

Рис. 2. Гистограмма яркости дистиллированной воды (*1*, *1'*) и формазиновой взвеси с мутностью 8 ЕМ/л (*2*, *2'*).

ниматься как наличие цветности на уровне 20 ЕЦ. Необходимо предварительное удаление взвешенных частиц микрофильтрацией или центрифугированием [9].

Другим подходом к решению проблемы избирательности может быть применение к данным цифровой цветометрии метода Фирордта [11], основанного на принципе аддитивности оптических плотностей. Это следует из аналогий между законом светопоглощения и уравнениями (2) и (9).

В работе [10] показана возможность использования яркости цветовых каналов в качестве цветометрических функций для определения цветности воды. Измерения выполняли с использованием специальной приставки для сканера. Цифровой обработке подвергали фотоснимок кюветы с окрашенным раствором. Найдено, что усредненная по В-каналу яркость как функция цветности подчиняется уравнению:

$$L = L_0 - k_L c_ц \quad \text{или} \quad -\Delta L = k_L c_ц, \qquad (11)$$

где L_0 – яркость в холостом опыте, k_L – коэффициент яркости. Уравнение выполняется при $c_ц \leq 60$ ЕЦ.

Оказалось, что уравнение (11) справедливо и в том случае, когда обрабатывают фотоснимки юстировочного устройства, сделанные через окрашенный раствор. Отметим, что при визуальной колориметрии образцы воды рассматривают на белом фоне [2]. Однако при фотографировании равномерно окрашенных поверхностей мы наблюдали нежелательное явление “расфокусировки”, сопровождающееся потерей зависимостей как яркости, так и контраста от цветности. Расфокусировку можно объяснить отсутствием четких ориентиров для фокусировочного устройства “умного фотоаппарата”. Использование юстировочного устройства устраняет эффект расфокусировки.

В принципе, оба уравнения – и уравнение (9), и уравнение (11) – пригодны для измерений цветности на В-канале. Коэффициенты уравнения (11) на разных цветовых каналах приведены в табл. 5. Без детального анализа регрессионных моделей градуировочных зависимостей в табл. 5 укажем только на возможные погрешности измерения цветности на уровне ПДК = 2.6 ЕМ/л. По нашим оценкам значения $s_г$ определения цветности по контрасту, а также определения цветности по яркости соответственно равны 14 и 13%, тогда как установленный [7] норматив погрешности равен 20%. Для реальных образцов измерение цветности по контрасту предпочтительнее.

Обнаружено, что яркость несколько возрастает с увеличением мутности градуировочных взвесей, в то время как увеличение дихромат-кобальтовой цветности градуировочных растворов, напротив, уменьшает яркость. В связи с этим мутность и цветность реальных образцов могут взаимно компенсировать яркость друг друга. Это должно приводить к занижению результатов измерения цветности по яркости. При измерении цветности по контрасту антагонистический эффект не ожидается. Рис. 2 и 3 поясняют природу аналитических сигналов, обусловленных мутностью и цветностью. На двухмодальных гистограммах наблюдаются пики теней *1* и *2* (слева) и пики светов *1'* и *2'* (справа). При увеличении мутности (рис. 2) тени смещаются в сторону светов, а света сдвигаются навстречу теням. Это приводит к уменьшению контраста и некоторому увеличению среднестатистической яркости. При увеличении цветности (рис. 3) пик теней мало меняет положение в шкале яркости, а света переходят в область теней. Это приводит к уменьшению яркости, а также контраста фотоснимков. Мутность реального образца должна повышать яркость, а его цветность – уменьшать яркость. Эти два эффекта могут компенсировать друг друга. Увеличение яркости за счет мутности можно объяснить тем, что часть рассеянного раствором света воспринимается фотоматрицей как дополнительно отраженный от объекта световой поток. Увеличение яркости изображения за счет мутности раствора назовем “оптическим отбеливающим эффектом мутности”.

Добавленная за счет “отбеливающего эффекта“ формазиновых растворов яркость описывается в интервале $c_м$ 1–8 ЕМФ эмпирическим уравнением[6]:

[6] Качество аппроксимации не хуже 0.995.

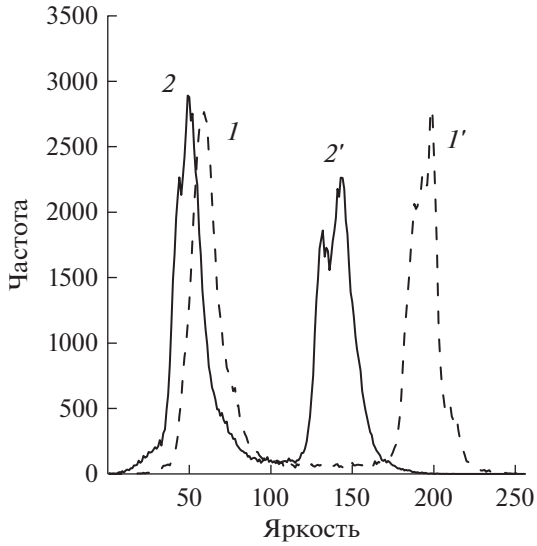

Рис. 3. Гистограмма яркости дистиллированной воды (*1*, *1*') и дихромат-кобальтового раствора с цветностью 40 ЕЦ (*2*, *2*').

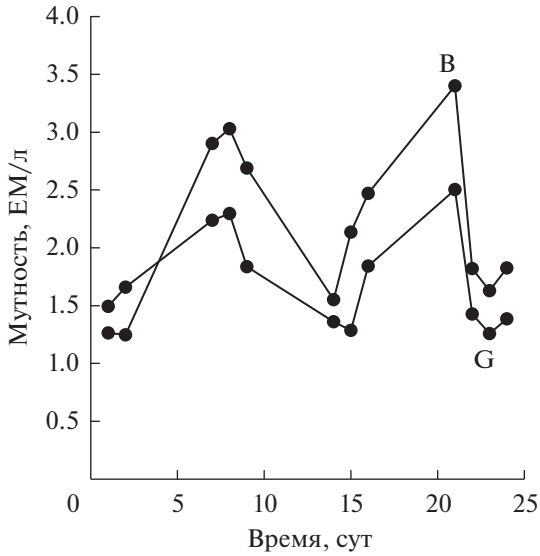

Рис. 4. Временные последовательности истинной (G) и кажущейся (B) мутности водопроводной воды.

$$\Delta L = 17c_{\text{м}}/(1 + 0.30c_{\text{м}}). \quad (12)$$

Уравнение (12) позволяет оценить вклад мутности в погрешность определения цветности по яркости. Для этого вычисленную из уравнения поправку следует разделить на коэффициент чувствительности: $\delta c_{\text{ц}} = \Delta L/k_L$. Так, для окрашенного гипотетического раствора, мутность которого равна 2.6 ЕМФ, поправка составит 34 ЕЦ.

Справедливость закономерностей, найденных при изучении цветометрических функций, проверяли в ходе экспериментов с водопроводной водой. Измеряли временные последовательности мутности проб воды на G- и B-каналах с использованием фотоаппарата. Холостой опыт выполняли с пустым цилиндром. Мутность находили по уравнению (3) с градуировочными коэффициентами из табл. 4. Результаты мониторинга мутности воды приведены на рис. 4. Мониторинг проводили в период начало–конец апреля. Каждая точка на траектории ряда получена как результат усреднения мутности двух параллельных проб.

Зарегестрированную на G-канале траекторию мутности следует рассматривать как траекторию действительной мутности воды, поскольку на этом канале мешающее влияние цветности должно отсутствовать. Напротив, на голубом канале ожидалось существенное завышение результатов измерения мутности воды из-за ее цветности[7], что можно наблюдать на рис. 4. Наличие цветности легко обнаружить по разности значения $c_{\text{м}}^{\text{каж}}$, измеренной на B-канале, и действительной мутностью $c_{\text{м}}$, измеренной на G-канале.

Для количественного измерения цветности к нашим данным применим принцип Фиродта. Будем полагать, что на каждом выбранном канале эффективные поглощения, обусловленные цветностью и мутностью, суммируются:

$$\begin{cases} S^{(\text{B})} = k_{\text{м}}^{(\text{B})}c_{\text{м}} + k_{\text{ц}}^{(\text{B})}c_{\text{ц}} \\ S^{(\text{G})} = k_{\text{м}}^{(\text{G})}c_{\text{м}} \end{cases}. \quad (13)$$

Решения системы (13) приведены ниже:

$$\begin{cases} c_{\text{м}} = \dfrac{S^{(\text{G})}}{k_{\text{м}}^{(\text{G})}} \\ c_{\text{ц}} = \dfrac{k_{\text{м}}^{(\text{B})}}{k_{\text{ц}}^{(\text{B})}}\left(c_{\text{м}}^{\text{каж}} - c_{\text{м}}\right) \end{cases}, \quad (14)$$

где $c_{\text{м}}^{\text{каж}} = S^{(\text{B})}/k_{\text{м}}^{(\text{B})}$. Восстановленная при этом временная зависимость цветности (цветности по контасту) показана на рис. 5, линия *1*. Для вычислений использовали коэффициенты, приведенные в табл. 4 и 5. Траекторию цветности, восстановленную из измерений яркости (рис. 5, линия *2*) вычисляли по уравнению $c_{\text{ц}} = -\Delta L/k_L$ с коэффициентом $k_L = 0.727$, приведенным в табл. 5.

Оценивали прецезионность методики одновременного определения мутности и цветности. Для этого использовали результаты анализа параллельных проб воды. Оказалось, что измерения в точках каждой траектории на рис. 4 и 5 являются равноточными. Для проверки равноточности стандартного отклонения (s) использовали критерий Кохрена. Обобщенное $s = 0.16$ ЕМ/л при $f =$

[7] Эти выводы следуют из результатов оценки избирательности в описанных выше градуировочных экспериментах.

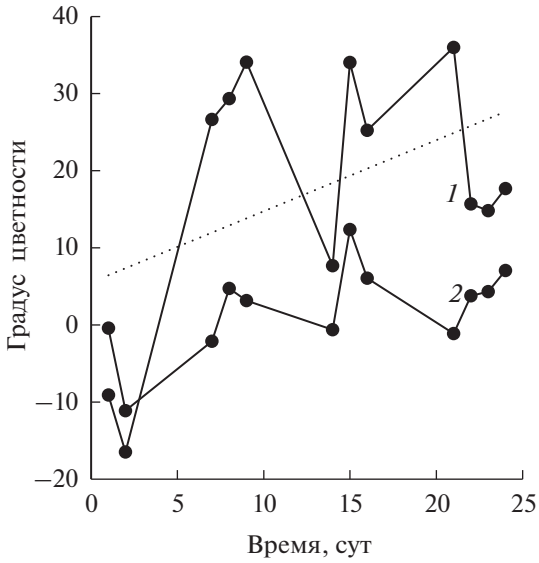

Рис. 5. Временные последовательности цветности воды, измеренной по контрасту (*1*) и по яркости (*2*) на В-канале.

= 12 для мутности. Обобщенное s =4.6 ЕЦ при f = = 12 для цветности. При нормативном значении мутности 2.6 ЕМ/л значение s_r составляет 6.3%. При нормативном значении цветности 20 ЕЦ значение s_r составляет 23%. Эти показатели качества анализа согласуются с установленными [7] нормативами точности измерений мутности и цветности.

Содержательный анализ временных последовательностей косвено указывает на правильность определений мутности и цветности воды фотографическим методом. Временная последовательность мутности на рис. 4 (G) характеризуется цикличностью на фоне случайностей. Ряд практически не имеет направленности. Существенно, что мутность воды за весь период наблюдений не превысила ПДК по формазину 2.6 ЕМФ. Цветность (рис. 5, линия *1*) также имеет цикличный характер. Вместе с тем отчетливо заметна ее положительная направленность. Цикличность последовательностей можно объяснить тем, что процесс осветления и обесцвечивания заборной воды на станции водоподготовки осуществлялся в периодическом режиме с периодом ≈2 нед. Положительную динамику цветности в паводковый период можно объяснить сезонной периодичностью состава воды.

Показанная на линии *2* рис. 5 временная последовательность цветности, измеренной по яркости, повторяет структуру ряда цветности, измеренной по контрасту. Систематические расхождения между рядами *1* и *2* на рис. 5 можно было ожидать, исходя из найденного при градуировании "отбеливающего эффекта". Оптическое отбеливание приводит к занижению результатов измерения цветности по яркости.

Можно предположить, что отрицательные значения цветности, которые для общности поместили на линии *1* рис. 5, случайным образом отличаются от нуля и обусловлены вычислением разностей близких чисел (уравнение (14)) при $c = c_{\min}$. Очевидно, что смещение ряда на линии *2* рис. 5 от действительного к отрицательным значениям цветности обусловлено влиянием мутности водопроводной воды. Разности между первым и вторым рядом ($\Delta c_ц$), т.е. эмпирические поправки, находятся в хорошем согласии с вычисленными по уравнению (12) теоретическими поправками. Так, для воды с мутностью 2.6 ЕМФ прогнозировали занижение цветности на $\delta c_ц$ = 34 ЕЦ. При мониторинге получили $\Delta c_ц$ = 37 ЕЦ в точке с максимум мутности 2.5 ЕМФ. Более того, установлено, что для всех точек временных последовательностей (кроме первых двух) выполняется регрессионная зависимость: $\Delta c_ц = 0.79\delta c_ц$ с $R^2 = 0.50$, т.е. эффективность прогноза в среднем составляет 80%. Сравнительно невысокое (но значимое) качество аппроксимации обусловлено значительным числом случайных величин, которые использовали при вычислениях.

Объяснение данных рис. 5, исходя из "отбеливающего эффекта", указывает на правильность результатов определения цветности воды по контрасту. Более того, найденная при мониторинге цветность воды не превысила предельно допустимого значения 35 ЕЦ, которое разрешено использовать для воды сетевого водоснабжения в паводковый период [12]. Определение по контрасту точнее и поэтому предпочтительнее измерений цветности по яркости. Вместе с тем, измеряя яркость воды, получаем простой тест на наличие ее цветности. Цветность можно принять равной нулю, если выполняется неравенство $L_В \le L_x$, т.е. яркость в холостом опыте не превышает яркость пробы.

Согласованность результатов мониторинга воды указывает на правильность фотографического метода в целом. Кроме того, воду сетевого водоснабжения можно использовать в качестве образца сравнения для скрининга проб при определении мутности и цветности воды других источников[8]. Такая возможность обусловлена тем, что водопроводная вода имеет регламентированные СанПиН [12] показатели мутности и цветности. С другой стороны, из эксперимента (рис. 4, линия G) следует, что в среднем $c_м$ = 1.72 ЕМ/л при s_r = = 0.25. Особенностью фотографического метода является возможность одновременного определения мутности и цветности без предварительно-

[8] Например, при полевых измерениях.

го разделения, что с точки зрения анализа on-site является существенным преимуществом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Апяри В.В., Горбунова М.В., Исаченко А.И., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Использование бытовых цветорегистрирующих устройств в количественном химическом анализе // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 11. С. 963. (*Apyari V.V., Gorbunova M.V., Isachenko A.I., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* Use of household color-recording devices in quantitative chemical analysis // J. Analyt. Chem. 2017. V. 72. № 11. P. 1127.)
2. *Муравьев А.Г.* Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. СПб: Крисмас+, 2004. 248 с.
3. *Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г.* Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2006. 304 с.
4. *Голованов В.И., Голованов С.В., Батюшев Р.С.* Определение мутности воды фотографическим методом // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 3. С. 13.
5. *Голованов В.И., Голованов С.В., Варганов М.С.* Использование контраста фотоизображения для определения мутности жидкостей // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 7. С. 1. (*Golovanov V.I, Golovanov S.V., Varganov M.S.* Use of contrast of digital photo images for the determination of the turbidity of liquids // J. Analyt. Chem. 2018. V. 72. № 7. P. 667.)
6. ГОСТ 2184. Кислота серная техническая. М.: Стандартинформ, 2014. 34 с.
7. ГОСТ 27384. Вода. Нормы погрешности измерения показателей состава и свойств. М.: Стандартинформ, 2010. 9 с.
8. ГОСТ 3351-74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности. http://docs.cntd.ru/document/1200008322 (26.10.2018).
9. *Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А.* Еще раз о пределах обнаружения и определения // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 3. С. 229. (*Eksperiandova L.P., Belikov K.N., Khimchenko S.V., Blank T.A.* Once again about determination and detection limits // J. Analyt. Chem. 2010. V. 65. № 10. P. 223.)
10. *Болотов В.М., Комарова Е.В., Саввин П.Н., Хрипушин В.В.* Изучение цветометрических характеристик воды с использованием метода компьютерной цветометрии / Вестник воронежского государственного университета инженерных технологий. Воронеж: Изд-во ВГУИТ, 2013. № 4. С. 154.
11. *Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. М.: Химия, 1986. 200 с.
12. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. http://docs.cntd.ru/document/901798042 (26.10.2018).