

УДК 51-76:577.29

Олевская Ю.Б.^а, Олевский В.И.^б, Тымчий Е.И.^б, Олевский А.В.^в

МЕТОД НЕЧЕТКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

^а ГВУЗ «Национальный технический университет «Днепропетровская политехника», г. Днепр, Украина^б ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр, Украина^в ГВУЗ «Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара», г. Днепр, Украина

Вследствие техногенного воздействия на биосферу и ее составляющие, значительное количество тяжелых металлов и радионуклидов оказываются в окружающей среде. Одним из основных направлений улучшения экологических составляющих безопасности окружающей среды является биотрансформация донных отложений водоемов, содержащих тяжелые металлы, с помощью вермиккультуры в биологически безопасное органическое удобрение. Оценка концентрации тяжелых металлов в донных отложениях является актуальной задачей, решение которой позволит сохранить природную среду, улучшить состояние почв и как следствие — здоровье человека. Проблемой использования донных залежей в этом случае является точность определения содержания в них различных тяжелых металлов, которые влияют на жизнедеятельность дождевых червей. Валовую и подвижную формы тяжелых металлов в опытных субстратах наиболее точно можно определять методом атомно-абсорбционного спектрального анализа. Атомно-абсорбционный анализ — метод аналитической химии, основанный на селективном поглощении (абсорбции) электромагнитного излучения определенной длины волны свободными от всех молекулярных связей нейтральными атомами определяемого элемента. В процессе абсорбции электрон переходит с основного энергетического уровня на более высокий в результате фотонного возбуждения. При этом интенсивность возбуждающего света данной частоты уменьшается. Точному количественному определению зачастую препятствуют значительные матричные помехи и неоднородное распределение аналита. Для достижения точности и достоверности метода, необходимых для вермиккультурирования, в настоящей работе предлагается модификация метода анализа путем применения нечеткого моделирования результатов эксперимента. С математической точки зрения процесс построения градуировочного графика может быть реализован при помощи процедуры построения нечеткой шкалы в методе расшифровки веса белков при электрофорезе. Описан алгоритм определения нечеткой концентрации металла по данным атомно-абсорбционного сигнала с последующей дефазификацией полученной нечеткой концентрации для анализа и практического использования.

Ключевые слова: нечеткое моделирование, спектральный анализ, тяжелые металлы.

DOI: 10.32434/2521-6406-2020-1-7-29-36

Постановка проблемы в общем виде и ее связь с важными практическими задачами

Вследствие техногенного воздействия на биосферу и ее составляющие, значительное количество тяжелых металлов и радионуклидов

оказываются в окружающей среде. Интенсификация миграционных процессов этих соединений в экосистемах обуславливает актуальность контроля их содержания в объектах, в том числе в донных отложениях водоемов, на которых

© Олевская Ю.Б., Олевский В.И., Тымчий Е.И., Олевский А.В., 2020

The method of fuzzy determination of the concentration of heavy metals in the atomic absorption spectral analysis of bottom sediments

происходит влияние как природных, так и антропогенных факторов. Следует отметить, что донные отложения имеют свойство аккумулировать такие екополютанты, как тяжелые металлы. Поэтому, учитывая экологические составляющие безопасности окружающей среды, особого внимания заслуживает изъятия донных отложений водоемов, и их биотрансформация с помощью вермикультуры дождевых червей в биологически безопасное органическое удобрение [1–3]. Проблемой использования донных залежей является определение содержания в них различных тяжелых металлов. Все дело в концентрации химического элемента в среде обитания: при дефиците его содержания для живых организмов он рассматривается как микроэлемент, при избытке — как тяжелый металл [4]. Оценка концентрации тяжелых металлов в донных отложениях является актуальной задачей, решение которой позволит сохранить природную среду, улучшить состояние почв и как следствие — здоровье человека. Валовую и подвижную формы тяжелых металлов в опытных субстратах наиболее точно можно определять методом атомно-абсорбционного спектрального анализа [5–7]. Метод обеспечивает нахождение элементов с концентрацией $1 \times 10^{-4} \div 6 \times 10^{-3}$ г/м³, что дает возможность анализировать донные отложения без предварительного концентрирования элементов. Точному количественному определению зачастую препятствуют значительные матричные помехи и неоднородное распределение аналита [6]. Таким образом, повышение точности и надежности метода представляет существенный практический интерес.

Анализ публикаций, выделение нерешённых частей проблемы

Благодаря автоматизации и компьютеризации, атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) по-прежнему, является одним из наиболее универсальных, быстрых и недорогих методов анализа проб в любом физическом состоянии, так как обеспечивает пределы обнаружения большинства элементов на уровне и ниже кларковых содержаний и высокую геохимическую информативность данных, как о валовом содержании, так и о формах присутствия элемента в пробе [8]. В ААС для атомизации вещества и возбуждения атомов используют пламя, дуговой и искровой разряды, индуктивно связанную плазму или лазер. Разнообразие вариантов атомизации позволяет широко использовать прямые методики анализа различных по составу и свойствам проб. Общей проблемой для

всех типов атомно-абсорбционных спектрометров является очень интенсивное неселективное поглощение, возникающее при непосредственной атомизации таких объектов, как почва, пищевые продукты, горные породы, нефть и многих других. Это приводит к неопределенности данных, снижению эффективности спектрометров и ухудшению их чувствительности.

Имеется значительное количество работ, посвященных использованию ААС для анализа техногенных отходов, рек, почв и донных отложений. Так, например, в работе [9] показана важность измерения тяжелых металлов (свинец, кадмий, марганец, цинк, кобальт, никель, медь) в реке Днестр и проведено их исследование атомно-абсорбционным методом с помощью спектрофотометра ААС-115-М1 с полый лампой для соответствующих металлов. В работе [10] сравнены методы подготовки проб при определении мышьяка и ртути в грунтах с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии. Показана целесообразность применения метода атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием современных высокотехнологичных спектрометров. По результатам исследования выявлены проблемные узлы в существующих схемах анализа.

Перечисленные работы имеют главной целью повышение точности ААС при анализе разнородных веществ за счет модификации технических средств и методологии подготовки образцов. При этом существуют работы, где особое внимание уделяется совершенствованию методов обработки и интерпретации результатов испытаний. Так, например, в работе [11] проанализировано совершенствование схем анализа почв и донных отложений с использованием атомно-абсорбционной спектрометрии. Работа состояла в совершенствовании схем элементного анализа геохимических объектов и оптимизации схемы экстракции для определения элементов в почвах и донных отложениях на основе использования кластеризованных ранжировок для выбора сочетания способов подготовки проб с различными вариантами атомно-абсорбционной спектрометрии. Автором в рамках теории принятия решений показано, что эффективными являются методы прикладной статистики объектов нечисловой природы, позволяющие сократить продолжительность анализа и улучшить метрологические характеристики результатов.

Таким образом, перспективным представляется улучшение точности и надежности коли-

качественного определения концентрации тяжелых металлов в донных отложениях на основе качественно новых методов расшифровки результатов испытаний образцов.

Формулирование целей статьи и постановка задачи

Задачей настоящей работы является разработка метода нечеткого определения концентрации тяжелых металлов при атомно-абсорбционном спектральном анализе донных отложений. С этой целью в работе производится адаптация ранее разработанного нами метода нечеткого определения массы белков при гелелектрофорезе [12,13].

Изложение основного материала исследования

Атомно-абсорбционный анализ — метод аналитической химии, основанный на селективном поглощении (абсорбции) электромагнитного излучения определенной длины волны свободными от всех молекулярных связей нейтральными атомами определяемого элемента. В процессе абсорбции электрон переходит с основного энергетического уровня на более высокий в результате фотонного возбуждения. При этом интенсивность возбуждающего света данной частоты уменьшается (рис. 1). Для получения спектра необходимо произвести атомизацию вещества пробы, т.е. превращение ее в атомные пары, для чего его раствор распыляют в пламени или испаряют сухой остаток раствора в электрической печи в интервале температур 2000–3000°C. В этом температурном интервале более 90% атомов находятся в невозбужденном состоянии и окружающие атомы и молекулы не могут его изменить и, следовательно, не могут повлиять на величину атомного поглощения. Этот факт, наряду с малым количеством линий поглощения, обуславливает высокую избиратель-

ность атомно-абсорбционного метода.

Все методы количественного спектрального анализа являются относительными, определение неизвестной концентрации базируется на сравнении интенсивностей спектральных линий в спектрах проб и стандартных образцов. Это связано с тем, что практически невозможно установить точную количественную связь между интенсивностью испускания или поглощения спектральной линии атома какого-либо элемента с его концентрацией в пробе. Процессы атомизации пробы и возбуждения атомов в используемых источниках света чрезвычайно сложны и до настоящего времени не разработаны методы их количественного описания [6,7]. Поэтому «абсолютные» методы спектрального анализа пока не существуют. Правильность результатов в значительной степени определяется соответствием состава и физико-химических свойств стандартных образцов и анализируемых проб.

Теоретически для анализа результатов ААС используется линейная зависимость Бугера-Ламберта-Бера между концентрацией элемента в пробе C и оптической плотностью пламени I при постоянной длине оптического пути l вида $I = kCl$.

Практически определение концентрации проводят методами градуировочного графика, стандартных добавок или ограничивающих растворов [7]. В методе калибровочного графика, который дает наиболее точное описание зависимости, определение содержания элемента в пробе проводят с использованием экспериментально установленной функциональной зависимости между аналитическим сигналом и концентрацией элемента в градуировочном растворе. Неизвестная концентрация определяется сравнением интенсивностей спектральных линий в спектрах пробы и маркеров. Строится градуировочный график зависимости интенсивности линий в спектрах атома определяемого элемента от его концентрации в маркерах (рис. 2). Неизвестная концентрация определяется на основе измеренной интенсивности в спектре пробы интерполяцией по градуировочному графику. После этого определяют оптическую плотность при анализе исследуемого образца и, путем сравнения с графиком, находят концентрацию определяемого компонента.

Возможная форма атомно-абсорбционного сигнала, характерного для реальных проб аналита донных отложений, приведена на рис. 3.

Анализ сигнала атомного поглощения при малом шуме (рис. 3,а), а также при среднем

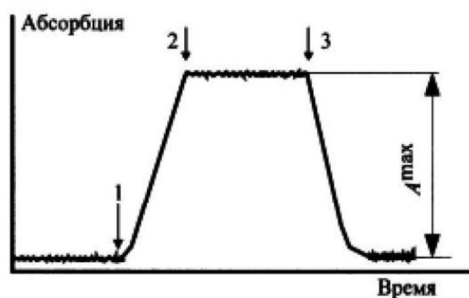
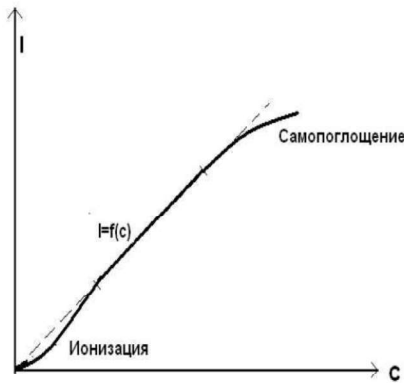


Рис. 1. Изменение сигнала атомного поглощения во времени при равномерном введении пробы: 1 — момент ввода пробы; 2 — момент установления максимального постоянного сигнала A^{\max} ; 3 — момент выключения подачи пробы

Рис. 2. Градуировочный график $I=f(C)$

(рис. 3,б) и большом допустимом шуме (рис. 3,в) приводит к заключению, что изучаемая величина является нечеткой [10].

Поэтому исследования концентрации необходимо производить с позиций нечеткого анализа данных. Не трудно заметить, что с математической точки зрения процесс построения градуировочного графика с учетом этого может быть реализован при помощи процедуры построения нечеткой шкалы в методе расшифровке веса белков при электрофорезе [12,13]. Действительно, рассмотрим отображение вектора $X = \{x_i\}_{i=1}^n$ четких числовых значений влияющих факторов в нечеткое значение функции отклика yt в форме:

$$X \rightarrow yt = \int_{y \in [\min y, \max y]} \frac{\mu(yt, y)}{y}, \quad (1)$$

где $\mu(yt, t)$ – функция принадлежности нечеткого числа yt на носителе $[\min y, \max y]$

$$[\min y, \max y] = \text{supp}(yt). \quad (2)$$

Предполагается, что искомое нечеткое число может быть описано параметрической функцией принадлежности одного типа на всем фак-

торном пространстве. Обозначим эту функцию принадлежности $mf(y, Z)$, где Z есть вектор параметров функции принадлежности, и аппроксимируем зависимость $Z=f(X, P)$ системой регрессионных моделей с коэффициентами P . Каждая из них связывает влияющие факторы с одним параметром функции принадлежности нечеткого числа y . Таким образом, получается зависимость вида

$$mf(y, Z) = mf(y, f(X, P)). \quad (3)$$

Нечеткая обучающая выборка берется для m пар данных

$$(X_r, yt_r); \quad r \in \overline{1, m}, \quad (4)$$

где $X_r = \{x_{ri}\}_{i=1}^n$ – входной вектор в r -ой строке образца, и

$$yt_r = \int_{y \in [\min y, \max y]} \frac{\mu(yt_r, y)}{y} \quad (5)$$

соответствующий отклик в виде нечеткого числа.

Для поставленной задачи обучающая выборка задается значениями концентраций маркеров и нечетким значением их атомно-абсорбционного сигнала.

Задача нечеткого регрессионного анализа для нечеткой выборки (3) состоит в том, чтобы найти такие коэффициенты P , которые обеспечивают

$$\sqrt{\frac{1}{m} \sum_{r=1}^m \text{RMSE}(yt_r, F(P, X_r))^2} \rightarrow \min, \quad (6)$$

где $F(P, X_r)$ – нечеткое число с функцией принадлежности $mf(y, f(X_r, P))$, полученное для входного вектора X_r по системе регрессионных моделей с коэффициентами P ;

RMSE – расстояние между двумя нечеткими

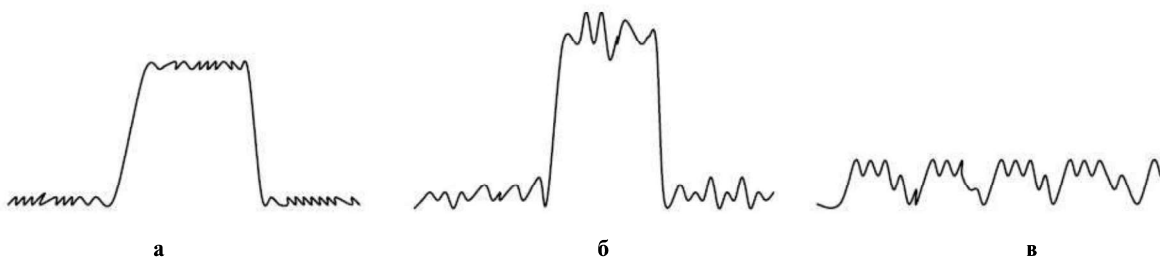


Рис. 3. Атомно-абсорбционный сигнал: а – хорошее соотношение сигнал/шум; б – плохое соотношение сигнал/шум; в – сигнал и фон на пределе обнаружения

числами, соответствующими желаемому и фактическому поведению модели в точке X_r .

В соответствии с [14] имеем в виду выражение RMSE в форме:

$$\text{RMSE}(A, B) = \sqrt{\frac{1}{\max y - \min y} \int_{\min y}^{\max y} (\mu(A, y) - \mu(B, y))^2 dy} \quad (7)$$

как расстояние между двумя нечеткими числами A и B с функциями принадлежности $\mu(A, y)$ и $\mu(B, y)$ на непрерывном носителе в интервале $[\min y, \max y]$, и выражение вида:

$$\text{RMSE}(A, B) = \sqrt{\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k (\mu(A, y_i) - \mu(B, y_i))^2} \quad (8)$$

в случае дискретного носителя $\{y_i\}_{i=1}^k$.

Если нечеткое число y задается гауссовой функцией принадлежности вида:

$$\mu(y) = \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{y-b}{c}\right)^2\right), \quad (9)$$

где b — значение максимума сигнала, c — его среднеквадратическое отклонение, то зависимость имеет вид $Z=Z(b, c)$. При этом зависимость параметров от факторов X записывается с использованием регрессионных моделей в виде:

$$b = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i, \quad c = c_0 + \sum_{i=1}^n c_i x_i, \quad (10)$$

где $P=(b_0, b_1, \dots, b_n, c_0, c_1, \dots, c_n)$ — коэффициенты

регрессии.

Таким образом, при этих предположениях можно построить нечеткую градуировочную зависимость атомно-абсорбционного сигнала от нечетких значений концентрации вещества.

При количественном ААС для аналита каждого исследуемого металла используются в качестве используются образцы, концентрация металла в которых заранее известна [12]. Атомно-абсорбционный сигнал принимается за функцию нечеткого отклика, при этом длина оптического пути считается постоянной. Производится построение регрессии (10) методом наименьших квадратов, при этом для каждого маркера выбираются в качестве значений параметров максимум поглощения и его стандартное отклонение. Тогда линейная зависимость I от C находится из условия (6) методом нелинейного программирования.

Используем операцию нечеткого пересечения [14], чтобы найти нечеткую концентрацию металла M_r . Найдем пересечение построенной нечеткой градуировочной функции с нечетким атомно-абсорбционным сигналом. Полученная зависимость должна быть приведена к виду:

$$M_r = M_r(Z, R_f). \quad (11)$$

Это позволяет найти доверительные уровни значений для концентрации металла.

Построим нечеткую модель градуировочной функции. Для этого используются измерения поглощения исследуемого металла для маркеров (рис. 4,а).

Каждый след маркера разбивается на дискретные значения с использованием выбранной сетки (рис. 4,б). Таким образом, получаются экспериментальные функции принадлежности

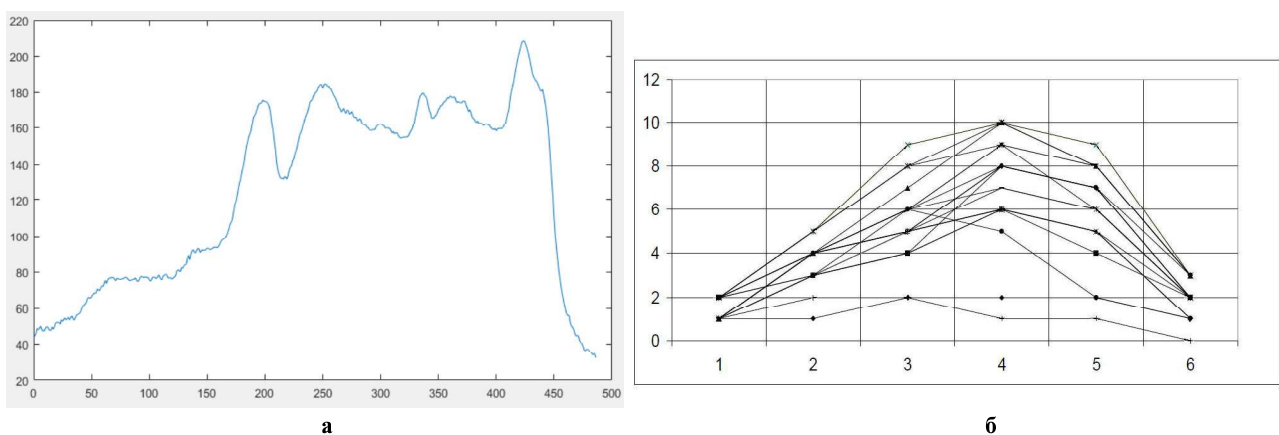


Рис. 4. Атомно-абсорбционный сигнал для аналита: а — данные датчика; б — результат разбиения серии сигналов на сетке

(mf) для атомно-абсорбционного сигнала, соответствующие маркерам с известной концентрацией. В первом приближении рассматривается только расстояние y от начала координат до рассматриваемой точки как фактор. Нечеткая модель градуировочной функции содержит 4 параметра – 2 границы носителя $\min Rf$, $\max Rf$ (2), среднее значение b и стандартное отклонение c (8). Существует много способов аппроксимации нелинейных зависимостей (8)–(9) [12–14]. Построим линейные регрессии с коэффициентом для каждого из этих параметров методом наименьших квадратов в виде:

$$\begin{aligned} \min Rf &= \sum_{i=0}^n \min_i y^i, \quad \max Rf = \sum_{i=0}^n \max_i y^i, \\ b &= \sum_{i=0}^n b_i y^i, \quad c = \sum_{i=0}^n c_i y^i. \end{aligned} \quad (12)$$

Это завершает построение модели масштаба в виде (11).

В результате эксперимента необходимо получить нечеткую оценку концентрации металла. Исходными данными являются след исследуемого вещества в виде атомно-абсорбционного сигнала с носителем $[\min Mr, \max Mr]$ и приближенная функция принадлежности в виде:

$$\mu(y) = \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{y - b_p}{c_p}\right)^2\right). \quad (13)$$

Чтобы найти нечеткое значение Mr , необходимо решить систему уравнений вида:

$$\begin{aligned} \max Mr &= \sum_{i=0}^n \min_i y^i, \quad \min Mr = \sum_{i=0}^n \max_i y^i, \\ y &= A - B \lg Mr, \quad mf(Mr) = \mu(y) \text{Imf}(y, f(X, P)). \end{aligned} \quad (14)$$

Система решается с использованием численных методов. Таким образом, получается носитель и функция принадлежности для Mr .

Далее для практических расчетов проводится дефаззификация полученных нечетких данных. Цель дефаззификации – получить четкое значение для Mr методом α -сечений [14, 15]. α -сечение (или набор α -уровня) нормализованного нечеткого множества – это его четкое подмножество, элементы которого имеют степени принадлежности, большие или равные α (рис. 5):

$$A_\alpha = \{u : \mu(u) \geq \alpha\}, \quad \alpha \in [0, 1]. \quad (15)$$

Alpha-level	Min	Max
0.50	409.990	449.394
0.55	411.667	447.717
0.60	413.343	446.040
0.65	415.020	443.525
0.70	416.697	441.848
0.75	418.374	440.172
0.80	420.051	438.495
0.85	422.566	436.818
0.90	424.242	434.303
0.95	427.596	430.949

Рис. 5. Результат дефаззификации нечеткой концентрации

Носитель начального множества можно рассматривать как часть нечеткого множества на нулевом уровне. После дефаззификации получаем набор четких отрезков, относящихся к α -уровням функции принадлежности Mr .

Выводы

В работе проведен метод нечеткого определения концентрации тяжелых металлов при атомно-абсорбционном спектральном анализе донных отложений. Показана возможность построения нечеткой градуировочной функции при количественном атомно-абсорбционном спектральном анализе металлов. Описан алгоритм определения нечеткой концентрации металла по данным атомно-абсорбционного сигнала с последующей дефаззификацией полученной нечеткой концентрации для анализа и практического использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Investigation of expression of high-molecular substances as the consequence of exposure to laser light on the organism of earth worm *Eisenia veneta* / K.I. Timchy, V.T. Smetanin, O.I. Sidashenko, T.P. Kilochek and V.S. Nedzvetskii. – Problems of Environmental Biotechnology, North America, 2. – 1-8 (2017).
2. Зміни концентрації розчинних та мембранних білків в тканинах черв'яків *eisenia foetida* під впливом лазерного опромінення / В.Т. Сметанін, К.І. Тимчій, В.С. Недзвельський, В.В. Руденко // Науковий вісник НУБіП України. Серія: Біологія, біотехнологія, екологія. – 2015. – № 214. – С.308-314.
3. Сметанин В.Т., Тымчий Е.И., Старишко С.П. Влияние биотрансформации червями вида *Eisenia Foetida* на качество донных отложений / Вестник Днепропетровского государственного аграрно-экономического университета. – 2015. – Т.4. – № 38. – С.65-68.
4. Сысо А.И. Закономерности распределения химических элементов в почвообразующих породах и почвах Западной Сибири. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – 227 с.

5. Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук И.А. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Учебное пособие. — Донецк: Донецкий национальный университет, 2003. — 327 с.

6. Беляцкий В.Н. Основы методов атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии: учеб.-метод. пособие. — Минск: БГМУ, 2015. — 40 с.

7. Бейзель Н.Ф. Атомно-абсорбционная спектрометрия: Учеб. пособие. — Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т., 2008. — 72 с.

8. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2012. — Т.78. — № 1(2). — С.14-24.

9. Станько О.М. Важкі метали у воді: забруднення річки Дністер за останні 10 років (територія Львівської області) / Сучасні проблеми токсикології. — 2012. — Т.3. — № 4. — С.58-63.

10. Модернизация методик анализа почвенных экосистем: атомно-абсорбционное определение ртути и мышьяка / Н.В. Мазняк, В.Н. Лосев, И.Б. Миллер, А.П. Верхотурова // IX Научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», сборник материалов [Электронный ресурс]. — Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2011. — Режим доступа: http://conf.sfu-kras.ru/conf/asfe12/report?memb_id=4511

11. Проїдакова О.А. Совершенствование схем анализа горных пород, почв и донных отложений с использованием атомно-абсорбционной спектрометрии: Дис... канд. хим. наук: 02.00.02 — Иркутск: Иркут. гос. ун-т, 2009. — 175 с.

12. Olevskiy V.I., Smetanin V.T., and Olevska Yu. B. “Fuzzy method of recognition of high molecular substances in evidence-based biology,” in AMiTaNS’17, AIP Conference Proceedings 1895, edited by M.D. Todorov. (American Institute of Physics, Melville, NY, 2017), pp.070003-1–070003-9.

13. Olevska Yu. B., Olevskiy V.I., and Olevskiy O.V. «Using of fuzzy mathematical models in automated systems for recognition of high molecular substances,» in AMiTaNS’18, AIP Conference Proceedings 2025 (1), edited by M. D. Todorov (American Institute of Physics, Melville, NY, 2018), paper 060003, 9p. <https://doi.org/10.1063/1.5064911>

14. Штовба С.Д. Нечеткая идентификация на основе регрессионных моделей параметрической функции принадлежности // Проблемы управления и информатики. — 2006. — № 6. — С.38-44.

15. Fuzzy Systems in Bioinformatics and Computational Biology, edited by Yaochu Jin and Lipo Wang (Springer, Berlin Heidelberg, 2009). — 332 p.

МЕТОД НЕЧІТКОГО ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОМУ СПЕКТРАЛЬНОМУ АНАЛІЗІ ДОННИХ ВІДКЛАДЕНЬ

Олевська Ю.Б., Олевський В.І., Тимчий К.І., Олевський А.В.

Внаслідок техногенного впливу на біосферу та її складові, значна кількість важких металів і радіонуклідів виявляються в навколишньому середовищі. Одним з основних напрямків поліпшення екологічних складових безпеки навколишнього середовища є біотрансформація донних відкладень водоїм, що містять важкі метали, за допомогою вермикюльтури в біологічно безпечне органічне добриво. Оцінка концентрації важких металів в донних відкладеннях є актуальним завданням, рішення якої дозволить зберегти природне середовище, поліпшити стан ґрунтів і як наслідок — здоров'я людини. Проблемою використання донних покладів в цьому випадку є точність визначення вміст у них різних важких металів, які впливають на життєдіяльність дощових черв'яків. Валову і рухливу форми важких металів в дослідних субстратах найбільш точно можна визначити методом атомно-абсорбційного спектрального аналізу. Атомно-абсорбційний аналіз — метод аналітичної хімії, заснований на селективному поглинанні (абсорбції) електромагнітного випромінювання певної довжини хвилі вільними від всіх молекулярних зв'язків нейтральними атомами обумовленого елемента. У процесі абсорбції електрон переходить з основного енергетичного рівня на більш високий в результаті фотонного збудження. При цьому інтенсивність збуджуючого світла даної частоти зменшується. Точному кількісному визначенню часто перешкоджають значні матричні перешкоди і неоднорідний розподіл аналіту. Для досягнення точності і достовірності методу, необхідних для вермикюльтивування, в даній роботі пропонується модифікація методу аналізу шляхом застосування нечіткого моделювання результатів експерименту. С математичної точки зору процес побудови градууювального графіка може бути реалізований за допомогою процедури побудови нечіткої шкали в методі розшифровки ваги білків при електрофорезі. Описано алгоритм визначення нечіткої концентрації металу за даними атомно-абсорбційного сигналу з подальшою дефазифікацією отриманої нечіткої концентрації для аналізу і практичного використання.

Ключові слова: нечітке моделювання, спектральний аналіз, важкі метали.

Поступила в редакцію 22.06.2020

THE METHOD OF FUZZY DETERMINATION OF THE CONCENTRATION OF HEAVY METALS IN THE ATOMIC ABSORPTION SPECTRAL ANALYSIS OF BOTTOM SEDIMENTS

Olevska Yu.B. ^a, Olevskiy V.I. ^b, Timchy K.I. ^b, Olevskiy O.V. ^c

^a National Technical University «Dnipro Polytechnic», Dnipro, Ukraine

^b Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^c Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine

Due to the technogenic impact on the biosphere and its components, a significant amount of heavy metals and radionuclides ends up in the environment. One of the main directions for improving the ecological components of environmental safety is the biotransformation of bottom sediments of reservoirs containing heavy metals, with the help of vermiculture, into biologically safe organic fertilizer. Assessment of the concentration of heavy metals in bottom sediments is an urgent task, the solution of which will allow preserving the natural environment, improving the condition of soils and, as a result, human health. The problem of using bottom deposits in this case is the accuracy of determining the content of various heavy metals in them, which affect the vital activity of earthworms. The gross and mobile forms of heavy metals in experimental substrates can be most accurately determined by atomic absorption spectral analysis. Atomic absorption analysis is a method of analytical chemistry based on the selective absorption of electromagnetic radiation of a certain wavelength by neutral atoms of the element being determined free of all molecular bonds. In the process of absorption, an electron moves from the main energy level to a higher one as a result of photon excitation. In this case, the intensity of the exciting light of a given frequency decreases. Accurate quantification is often hampered by significant matrix interference and non-uniform analyte distribution. To achieve the accuracy and reliability of the method required for vermiculture, this work proposes a modification of the analysis method by applying fuzzy modeling of the experimental results. From a mathematical point of view, the process of constructing a calibration graph can be implemented using the procedure for constructing a fuzzy scale in the method for decoding the weight of proteins during electrophoresis. An algorithm is described for determining the fuzzy concentration of a metal from the atomic absorption signal data, followed by defuzzification of the obtained fuzzy concentration for analysis and practical use.

Keywords: fuzzy modeling, spectral analysis, heavy metals.

REFERENCES

- Investigation of expression of high-molecular substances as the consequence of exposure to laser light on the organism of earth worm *Eisenia veneta*, K.I. Timchy, V.T. Smetanin, O.I. Sidashenko, T.P. Kilochek and V.S. Nedzvetkii. *Problems of Environmental Biotechnology*, North America, 2, 1-8 (2017).
- Zmini koncentracii rozchinnih ta membrannih bilkiv v tkanih cherv'jakiv *eisenia foetida* pid vplivom lazernogo oprominennja [Changes in the concentration of soluble and membrane proteins in the tissues of *eisenia foetida* worms under the influence of laser irradiation], V.T. Smetanin, K.I. Timchij, V.S. Nedzvel's'kij, V.V. Rudenko. *Naukovij visnik NUBiP Ukraini. Serija: Biologija, biotehnologija, ekologija* [Scientific bulletin of NULES of Ukraine. Series: Biology, biotechnology, ecology], 2015, no. 214, pp.308-314. (in Ukrainian).
- Smetanin V.T., Tymchij E.I., Starishko S.P. *Vlijanie biotransformacii cheryjami vida Eisenia Foetida na kachestvo donnyh otlozhenij* [The influence of biotransformation by worms of the species *Eisenia Foetida* on the quality of bottom sediments]. *Vestnik Dnepropetrovskogo gosudarstvennogo agrarno-jekonomicheskogo universiteta* [Bulletin of Dnipropetrovsk State Agrarian and Economical University], 2015, vol. 4, no. 38, pp.65-68. (in Russian).
- Syso A.I. *Zakonomernosti raspredelenija himicheskikh jelementov v pochvoobrazujushhijh porodah i pochvah Zapadnoj Sibiri* [Patterns of distribution of chemical elements in parent rocks and soils of Western Siberia]. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2007, 227 p. (in Russian).
- Alemasova A.S., Rokun A.N., Shevchuk I.A. *Analiticheskaia atomno-absorbcionnaja spektroskopija. Uchebnoe posobie* [Analytical atomic absorption spectroscopy. Tutorial]. — Doneck: Doneckij nacional'nyj universitet, 2003, 327 p. (in Russian).
- Beljackij V.N. *Osnovy metodov atomno-absorbcionnoj i atomno-jemissionnoj spektroskopii: ucheb.-metod. posobie* [Fundamentals of atomic absorption and atomic emission spectroscopy methods: a training manual], Minsk : BGMU, 2015, 40 p. (in Russian).
- Bejzel' N.F. *Atomno-absorbcionnaja spektrometrija: Ucheb. posobie* [Atomic Absorption Spectrometry: A Training Manual]. Novosibirsk: Novosib. gos. un-t., 2008, 72 p. (in Russian).
- Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. *Dugovoj atomno-jemissionnyj analiz dlja issledovanija geohimicheskij ob'ektov* [Arc atomic emission analysis for the study of geochemical objects]. Zavod'skaja laboratorija. Diagnostika materialov.[Diagnostics of materials] 2012, vol. 78, no. 1(2), pp.14-24. (in Russian).
- Stan'ko O.M. *Vazhki metali u vodi: zabrudnennja richki Dnister za ostanni 10 rokiv (teritorija L'vivs'koj oblasti)* [Heavy metals in water: pollution of the Dniester River over the past 10 years (Lviv region)]. *Suchasni problemi toksikologij* [Modern problems of toxicology], 2012, vol. 3, no. 4, pp.58-63. (in Ukrainian).
- Modernizacija metodik analiza pochvennyh jekosistem: atomno-absorbcionnoe opredelenie rtuti i mysh'jaka* [Modernization of soil ecosystem analysis methods: atomic absorption determination of mercury and arsenic]. Maznjak N.V., Losev V.N., Miller I.B., Verhoturova A.P., IX Nauchnaja konferencija «Analitika Sibiri i Dal'nego Vostoka», sbornik materialov [elektronnyj resurs], Krasnojarsk: Sibirskij federal'nyj un-t, 2011, Rezhim dostupa: http://conf.sfu-kras.ru/conf/asfe12/report?memb_id=4511. (in Russian).
- Projdakova O.A. *Sovershenstvovanie shem analiza gornij porod, pochv i donnyh otlozhenij s ispol'zovanijem atomno-absorbcionnoj spektrometrii* [Improving the analysis of rocks, soils and bottom sediments using atomic absorption spectrometry]: Dis... kand. him. nauk: 02.00.02, Irkutsk: Irkut. gos. un-t, 2009, 175 p. (in Russian).
- Olevskiy V.I., Smetanin V.T., and Olevska Yu. B. Fuzzy method of recognition of high molecular substances in evidence-based biology, in AMiTaNS'17, AIP Conference Proceedings 1895, edited by M.D. Todorov. (American Institute of Physics, Melville, NY, 2017), pp.070003-1-070003-9.
- Olevska Yu. B., Olevskiy V.I., and Olevskiy O.V. Using of fuzzy mathematical models in automated systems for recognition of high molecular substances, in AMiTaNS'18, AIP Conference Proceedings 2025(1), edited by M.D. Todorov (American Institute of Physics, Melville, NY, 2018), paper 060003, 9p. <https://doi.org/10.1063/1.5064911>
- Shtovba S.D. Nechetkaja identifikacija na osnove regressionnyh modelej parametricheskij funkcionnaja prinalozhnosti [Fuzzy identification based on regression models of a parametric membership function]. *Problemy upravlenija i informatiki*, 2006, no. 6, pp.38-44. (in Russian).
- Fuzzy Systems in Bioinformatics and Computational Biology, edited by Yaochu Jin and Lipo Wang (Springer, Berlin Heidelberg, 2009), 332 p.