

АНАЛІТИЧНЕ ТА ЕКОЛОГІЧНЕ ПРИЛАДОБУДУВАННЯ

DOI: 10.20535/1970.69(1).2025.331822

УДК 543.421

ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ НІТРАТІВ У ВОДІ МЕТОДОМ
БАГАТОСПЕКТРАЛЬНОГО УФ-АНАЛІЗУ

Защепкіна Наталія, Мельниченко Дмитро

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, Україна

E-mail: nanic1604@gmail.com, melnik.dimoss@gmail.com

У роботі представлено результати дослідження з розробки, калібрування та випробування експериментального прототипу портативної системи для визначення концентрації нітратів у воді на основі багатоспектрального ультрафіолетового аналізу в поєднанні з алгоритмами машинного навчання. Актуальність проблеми пов'язана з масштабним поширенням нітратного забруднення природних і питних вод, що виникає через надмірне використання азотних добрив, стоки та природне ґрунтове вимивання. Високі концентрації нітратів у воді викликають серйозні загрози здоров'ю, особливо у дітей, зумовлюючи розвиток метгемоглобінемії та сприяючи виникненню хронічних захворювань. З огляду на це, критично необхідним є створення автономних рішень, здатних забезпечити швидкий і точний аналіз води без використання складних лабораторних процедур та хімічних реагентів. Запропонована система базується на використанні чотирьох світлодіодів з довжинами хвиль 265, 308, 365 і 395 нм. Кожен з каналів виконує окрему функцію: 308 нм – виявлення нітратів, 265 нм – контроль органічних домішок, 365 нм – моніторинг мутності, 395 нм – стабілізація вимірювань. Оптична система побудована на фотодіоді у фотопровідному режимі з трансимпедансним підсилювачем. Було реалізовано алгоритм автоматичного затримання вимірювання у випадку виявлення нестабільного середовища за допомогою каналу 395 нм. Диференційна обробка спектральних даних (A308–A265, A308/A265) у поєднанні з алгоритмом Random Forest забезпечила точне визначення концентрації нітратів у діапазоні до 300 мг/л. Отримано високу кореляцію між прогнозованими та реальними значеннями ($R^2 = 0.9806$) при середній абсолютній похибці 0.77 мг/л. Запропонований підхід дозволяє розв'язати проблему впливу спектрального фону та відхилень від закону Бугера–Ламберта–Бера за рахунок використання адаптивної математичної моделі. Система має перспективи впровадження у мобільних польових приладах моніторингу водних ресурсів, станцій спостереження за довкіллям, аграрному секторі та побутовому водокористуванні. Подальші дослідження передбачають розширення кількості каналів, інтеграцію сенсорів рН та електропровідності, а також застосування в складніших багатокомпонентних системах.

Ключові слова: оптика; нітрати; рідина; ультрафіолетова спектроскопія; Random Forest; багатоканальний аналіз; диференціальний метод; контроль якості води; вода; автоматичний моніторинг; фотометрія; гумінові речовини; оптичні вимірювання; неруйнівний контроль.

Вступ. Постановка проблеми

Нітрати (NO_3^-) є одними з найпоширеніших забруднювачів природних і питних вод. Їх надмірна концентрація у водних об'єктах виникає внаслідок інтенсивного застосування азотних добрив у сільському господарстві, скидів стічних вод і природних процесів ґрунтового вимивання. Поглинання підвищених рівнів нітратів у питну воду становить серйозну загрозу для здоров'я людини, викликаючи, зокрема, метгемоглобінемію [1, 2] ("синдром блакитних немовлят"), а також підвищуючи ризики онкологічних та серцево-судинних захворювань.

Відповідно до рекомендацій Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ) та чинних національних стандартів, допустима концентрація нітратів у питній воді обмежена рівнем 50 мг/л. У

зв'язку з цим регулярний моніторинг вмісту нітратів у воді є критично важливим як для забезпечення безпеки водопостачання, так і для охорони навколишнього середовища [1, 3].

Однак визначення нітратів у воді супроводжується рядом методичних і технічних викликів. Основними проблемами є:

1. Наявність супутніх органічних та неорганічних домішок, які можуть спотворювати результати вимірювань;

2. Нелінійність поглинання світла нітратами на високих концентраціях, що ускладнює використання прямих оптичних методів;

3. Вимоги до високої чутливості і вибірковості методик, особливо при низьких рівнях забруднення;

4. Необхідність забезпечення портативності та доступності приладів для моніторингу в польових умовах.

Традиційні лабораторні методи визначення нітратів, такі як іонна хроматографія або спектрофотометрія після хімічного відновлення, забезпечують високу точність, однак є складними, дорогими та малопридатними для оперативного використання безпосередньо на місці забору проб. Це обумовлює необхідність розробки альтернативних, простіших за реалізацією, методів прямого визначення нітратів із використанням сучасних оптичних технологій та алгоритмів обробки даних.

Аналіз попередніх досліджень

Методи визначення концентрації нітратів у воді, які використовуються сьогодні в лабораторній практиці, забезпечують високу точність, однак мають суттєві обмеження у застосуванні в реальних умовах. Найбільш поширеною є іонна хроматографія, що дозволяє достовірно ідентифікувати нітрат-іони серед інших аніонів. Попри свою аналітичну чутливість, цей метод вимагає дорогого обладнання, контрольованих лабораторних умов та висококваліфікованого персоналу [3-5].

Інший розповсюджений підхід полягає у використанні спектрофотометричних методів з попереднім хімічним відновленням нітратів до нітритів. Подальша реакція з барвниками дозволяє візуалізувати утворення азосполук з максимумом поглинання в області видимого світла. Ці методи чутливі до слідових кількостей NO_3^- , однак мають високу залежність від pH, температури, іонного складу середовища та часто вимагають використання токсичних реагентів. Їх використання за межами лабораторій супроводжується рядом труднощів, пов'язаних із транспортуванням зразків і забезпеченням стабільності умов [3, 6].

Прямі оптичні методи, засновані на вимірюванні поглинання в ультрафіолетовій області спектра (найчастіше в діапазоні 200–220 нм), дозволяють визначати нітрати без реактивів і в короткий час. Проте ці методи дуже чутливі до присутності органічних речовин, що мають перекривні спектри поглинання, а також до мутності, яка викликає розсіювання світла. Крім того, на практиці виникають труднощі з використанням джерел випромінювання у цьому діапазоні, оскільки УФ-світлодіоди з довжиною хвилі нижче 230 нм мають недостатню для використання з природними водами потужність [6-9].

Усі згадані методи мають спільну рису – вони є лабораторними за своєю сутністю, і тому практично непридатні для мобільного або автономного використання безпосередньо в польових умовах. Це створює потребу в розробці нових рішень, які б поєднували простоту реалізації, відсутність реагентів, відносну чутливість, стійкість до завад і можливість виконання аналізу у реальному часі.

Саме така альтернатива і стала предметом дослідження, результати якого викладено в цій роботі.

Завдання дослідження

Беручи до уваги актуальність моніторингу вмісту нітратів у воді та обмеження існуючих методик, дане дослідження спрямоване на створення доступної та надійної системи визначення концентрації NO_3^- на основі оптичних вимірювань в ультрафіолетовому діапазоні. Основна мета полягає у розробці експериментального підходу, який дозволить відокремлювати поглинання, зумовлене саме нітратами, від впливу природного органічного фону, мутності та інших типових домішок, притаманних воді природного походження.

Запропонована методика поєднує прямі фотометричні вимірювання поглинання на кількох довжинах хвиль та математичну обробку результатів з використанням алгоритмів машинного навчання. Ключовою особливістю є використання різних спектральних каналів, серед яких один переважно реагує на нітрати, інший – на органіку, третій – на мутність, що відкриває можливість диференціації оптичного сигналу за джерелом його походження.

Особливу увагу приділено побудові моделі регресії на основі алгоритму Random Forest, що дозволяє оцінювати концентрацію нітратів за сукупністю значень оптичної щільності без необхідності попереднього хімічного аналізу. Паралельно досліджено можливості використання апроксимаційних поліномів для моделювання нелінійних залежностей у сигналі з метою компенсації впливу завад [10-12].

Таким чином, завданням дослідження є побудова експериментальної основи, що дозволить: по-перше, ефективно розрізняти сигнал нітратів і органічних домішок у воді; по-друге, визначати концентрацію нітратів у діапазоні до 300 мг/л з прийнятною точністю; по-третє, реалізувати ці рішення в компактному форматі з потенціалом використання у мобільних польових пристроях.

Результати досліджень

Для оцінки придатності кожного з каналів до визначення концентрації нітратів було побудовано окремі калібрувальні криві на основі результатів вимірювань при поетапному додаванні розчину NaNO_3 до дистильованої води. Для кожного кроку фіксувалася оптична відповідь у мілівольтах на довжинах хвиль 265, 308, 365 і 395 нм (рис. 1, рис. 2, рис. 3). Основну увагу було зосереджено на сигналі від каналу 308 нм, як найбільш показового для нітратів [13].

Побудована залежність між концентрацією NO_3^- і сигналом A308 продемонструвала чітке зниження напруги зі зростанням концентрації,

проте ця залежність не була строго лінійною. У межах концентрацій до 100 мг/л вона зберігала квазі-лінійний характер, однак після цього почи-

нала насичуватись, що свідчить про зменшення пропускання світла крізь зразок при високих значеннях поглинання.

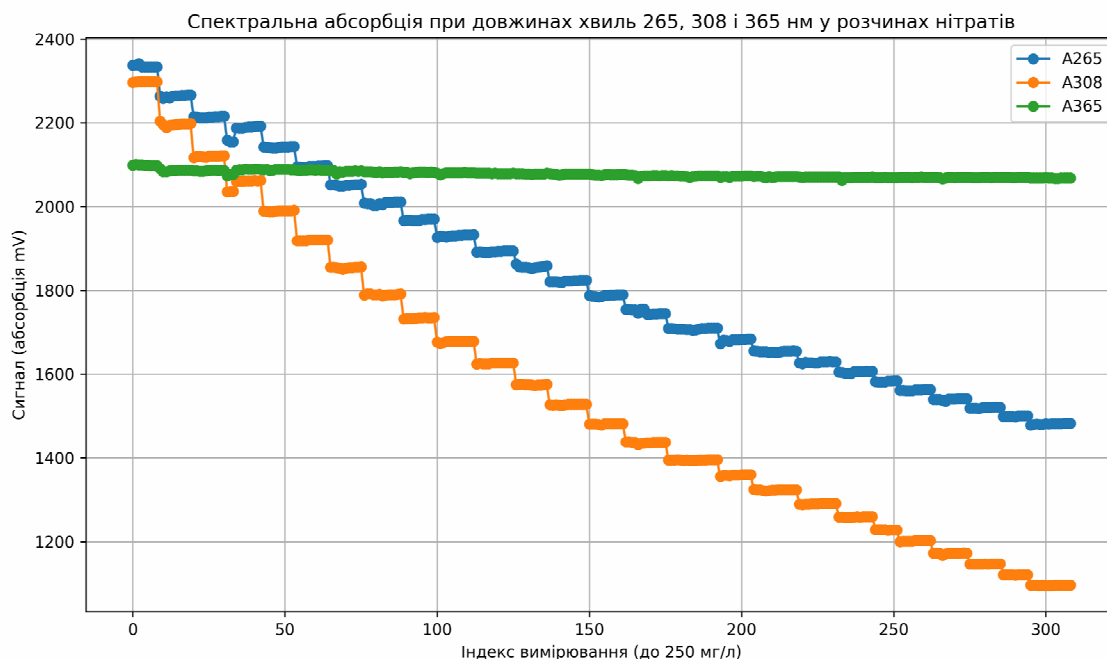


Рис. 1. Спектральна абсорбція каналів 265, 308, 365 нм у розчинах NaNO_3

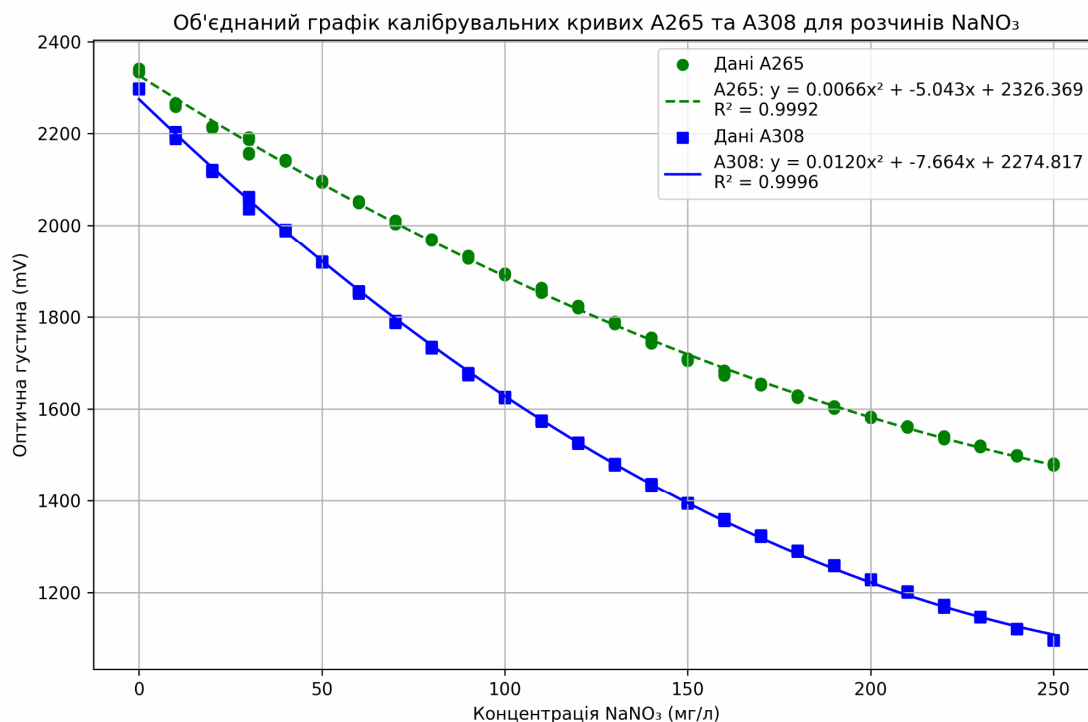


Рис. 2. Об'єднаний графік калібрувальних кривих A265 та A308 для розчинів NaNO_3

На відміну від каналу 308 нм, сигнал з каналу 265 нм виявився менш стабільним. Він демонстрував зміни не лише при додаванні нітратів, але й за присутності гуматів, що підтверджує його чутливість до органічного фону. Водночас при порівнянні A308 та A265 було виявлено, що їх

різниця зростає із збільшенням концентрації NO_3^- , навіть у змішаному середовищі. Це стало основою для побудови альтернативної калібрувальної залежності, що базується не на абсолютному значенні одного каналу, а на різниці між каналами.

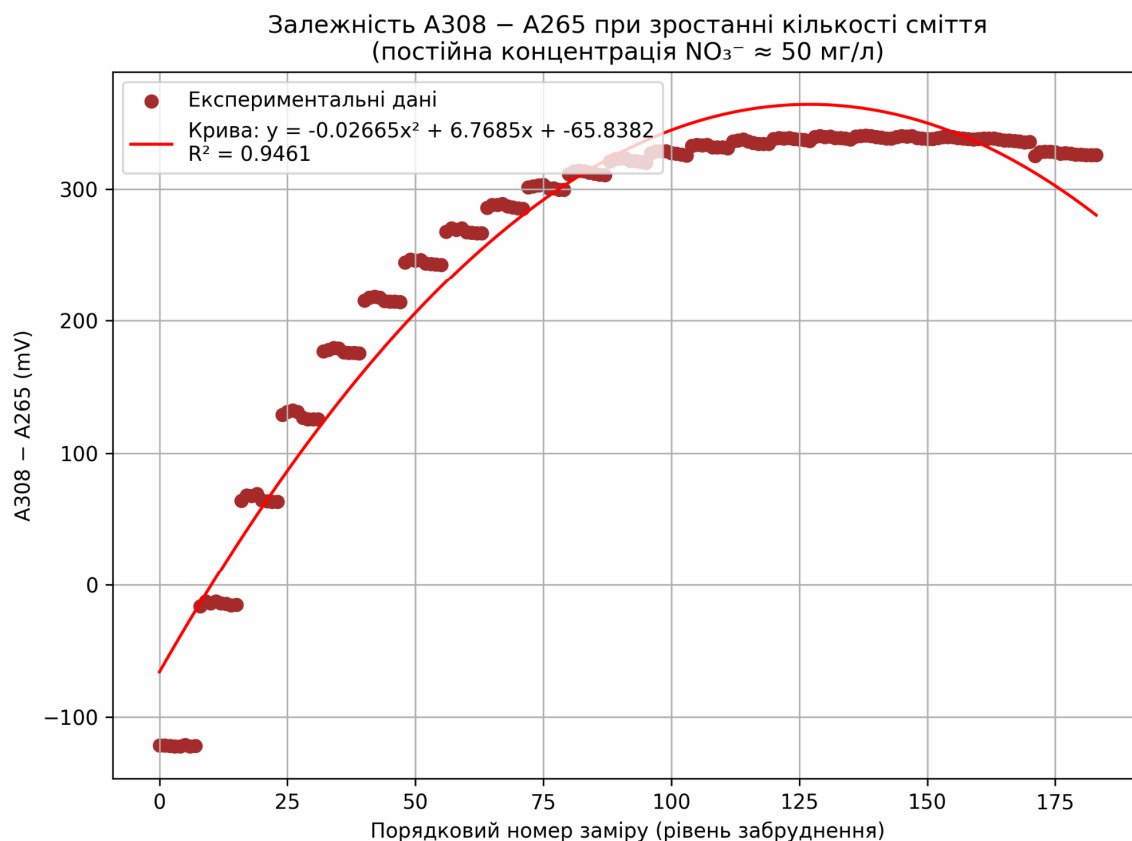


Рис. 3. Залежність A308 – A265 при зростанні кількості сміття

Канал 365 нм показав практично горизонтальну лінію у відповідь на додавання нітратів, що свідчить про його несприятливість до основного процесу поглинання. Разом із тим, при проведенні аналогічного експерименту з гуматами (без нітратів) було зафіксовано помірне зростання поглинання на цій довжині хвилі, що підтверджує його чутливість до мутності або наявності органічних сполук природного походження. Таким чином, A365 було використано для компенсації фонових завад.

Для побудови моделі прогнозування концентрації нітратів за результатами оптичних вимірювань було застосовано метод ансамблевого навчання – Random Forest Regressor [10]. Цей алгоритм обрано через його здатність ефективно працювати з нелінійними залежностями, обробляти багатовимірні вхідні дані та забезпечувати стійкість до шуму, який характерний для реальних водних середовищ.

На вхід моделі подавались дев'ять ознак, сформованих із прямих значень сигналів і їх відношень та різниць:

- сигнал на довжині хвилі 265 нм (Виключено через низький вплив);
- сигнал на довжині хвилі 308 нм;
- сигнал на довжині хвилі 365 нм (Виключено через низький вплив);
- відношення A308 до A265;

- відношення A308 до A365;
- відношення A265 до A365 (Виключено через низький вплив);
- різниця A308 - A265;
- різниця A308 - A365;
- різниця A265 - A365 (Виключено через низький вплив).

Такий набір ознак дозволяє моделі враховувати як пряму залежність сигналу від концентрації, так і складні співвідношення, що відображають фонові ефекти та завади.

Модель була налаштована зі ста деревами і максимальною глибиною дерева в 10 рівнів. Дані для навчання були поділені на тренувальну і тестову вибірку у співвідношенні 70/30.

Аналіз важливості ознак показав, що домінуючу роль у побудові прогнозу відіграють різниця сигналів A308 – A265 (50.45 %) та відношення A308 до A265 (39.21 %). Це підтверджує доцільність використання диференціального підходу та вибору каналу 308 нм як основного джерела інформації про концентрацію нітратів.

Інші ознаки, включно із прямими вимірюваннями та додатковими співвідношеннями, мали вагу від 0.1 % до 2.7 %, що вказує на їх допоміжну роль у моделі.

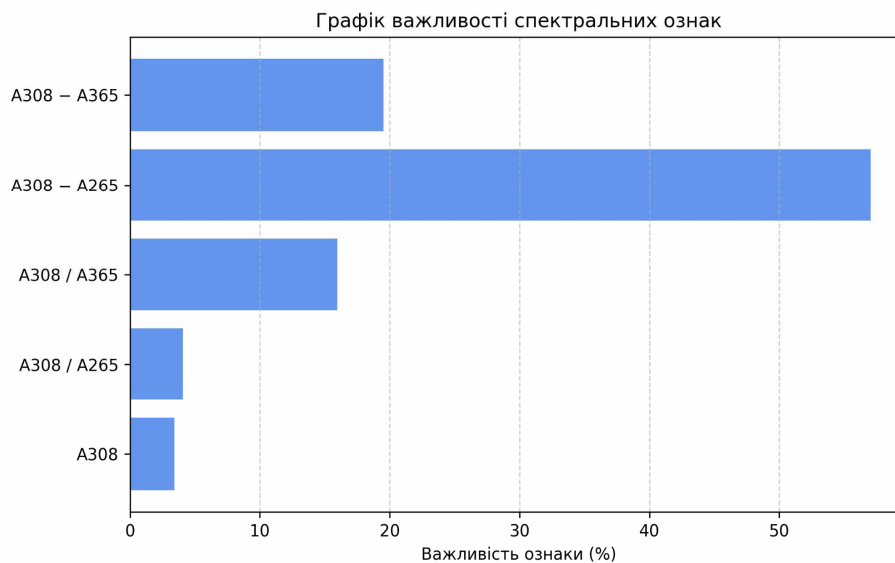


Рис. 4. Графік важливості спектральних ознак

Побудована модель дозволила інтегрувати всю наявну оптичну інформацію в єдину узагальнену залежність, підвищивши точність і стійкість системи без необхідності складної обробки проб або залучення великої кількості калібрувальних рядів (рис. 4).

Було проведено тестування моделі на випадковій вибірці, яка складала 30 % усіх даних. Результат показав високу кореляцію між передба-

ченими і фактичними концентраціями нітратів: коефіцієнт детермінації склав $R^2 = 0.9806$, а середня абсолютна похибка – $MAE = 0.77$ мг/л (рис. 5). Отримані значення наочно підтверджують здатність моделі точно відтворювати рівень NO_3^- навіть у присутності фонових домішок.

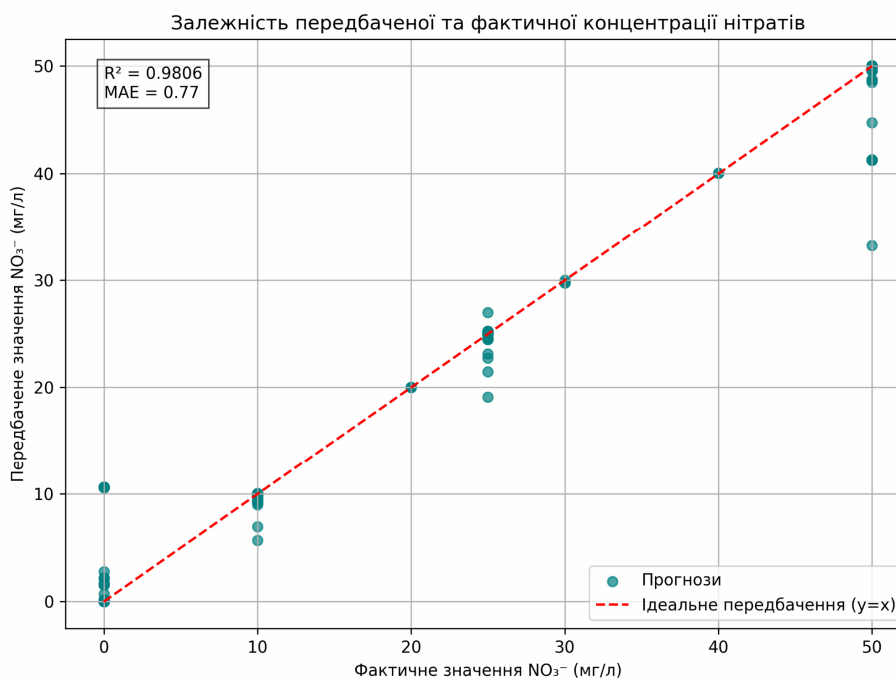


Рис. 5. Залежність передбаченої та фактичної концентрації нітратів

Зібрані дані підтвердили доцільність використання комбінації кількох каналів замість орієнтації лише на один спектральний максимум. Це дозволило перейти до формування алгоритмів прогнозування, які базуються на синтезованих ознаках і мають кращу стійкість до впливу домішок та нелінійностей.

Слід зазначити, що остаточна точність вимірювання значною мірою залежить не лише від внутрішньої якості моделі, а й від умов самої проби. Для виявлення моменту, коли середовище стабільне та не містить локальних згустків або повітряних включень, використовується допоміжний канал

395 нм. На його основі реалізовано алгоритм контролю рівномірності середовища: якщо сигнал з цього каналу є нестабільним або змінюється у часі, система відкладає момент фіксації та очікує оптимальної стабілізації. Це додатково знижує ризик похибок, пов'язаних з механічними та гідродинамічними збуреннями у зразку.

Загалом модель показала себе як інструмент, що поєднує високу точність, нечутливість до типових фонових завад і придатність до впровадження в реальних умовах автоматичного моніторингу якості води.

Висновки

Результати проведеного дослідження показують, що комбінація багатоканального ультрафіолетового аналізу з алгоритмами машинного навчання, зокрема Random Forest, є ефективною стратегією для визначення концентрації нітратів у воді в умовах наявності домішок, мутності та інших оптичних завад. Створена система виявила високу точність навіть без використання лабораторної пробопідготовки або хімічних реактивів, що є суттєвою перевагою порівняно з традиційними методами.

Найбільшу інформативність у процесі аналізу показали саме диференціальні ознаки, зокрема різниця та відношення між сигналами каналів 308 і 265 нм. Це ще раз підтверджує ефективність багатоканального підходу не лише як способу зменшення похибок, але й як засобу відокремлення інформації про нітрати від супутнього спектрального шуму, пов'язаного з гуматами, природними колоїдами та зваженими частинками. Наявність таких джерел завад робить практично непридатними класичні одноканальні методи, що ґрунтуються на лінійній залежності сигналу.

Успішна реалізація алгоритму контролю стабільності середовища на основі каналу 395 нм дозволила підвищити надійність вимірювань в умовах нестабільного потоку або утворення бульбашок повітря. Це особливо актуально в автономних системах моніторингу, де неможливо контролювати фізичні умови вручну.

Одним із практичних висновків дослідження стало виявлення необхідності адаптації коефіцієнта підсилення трансимпедансного каскаду залежно від складу середовища. Застосування фіксованого резистора зворотного зв'язку не дає змоги повноцінно охопити весь динамічний діапазон концентрацій, особливо за високого рівня органічних домішок. Запропоноване рішення з динамічною зміною підсилення в процесі вимірювання відкриває шлях до створення систем, здатних автоматично адаптуватися до середовища без втрати точності.

Усі ці фактори свідчать про те, що розроблений підхід може стати основою для створення недорогих, надійних та мобільних систем моніторингу нітратів у реальному часі. Він не лише забезпечує відповідність санітарним нормам, але й дозволяє інтегрувати екологічні сенсори в цифрову ін-

фраструктуру управління водними ресурсами. Подальші дослідження можуть бути спрямовані на оптимізацію алгоритмів, розширення спектрального діапазону або інтеграцію з іншими типами сенсорів, зокрема для паралельного контролю pH, провідності чи температури

Література

- [1] World Health Organization, Guidelines for Drinking-water Quality, 4th ed., incorporating the First Addendum. Geneva: WHO Press, 2017. [Online]. Available: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>
- [2] Organisation for Economic Co-operation and Development, Water and Agriculture: Nitrate Pollution. Paris: OECD Publishing, 2020. [Online]. Available: https://www.oecd.org/content/dam/oecd/en/publications/reports/2020/05/ocean-policies_18ba8794/european-union-nitrate-pollution-prevention-regulations_c500b487/pdf/european-union-nitrate-pollution-prevention-regulations.pdf
- [3] M. Bischoff, A. M. Hiar, & R. F. Turco, "Evaluation of nitrate analysis using test strips: Comparison with two analytical laboratory methods", *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 27, is. 15–17, pp. 2765–2774, 1996. DOI: 10.1080/00103629609369739
- [4] T. I. Brinton, R. C. Antweiler, & H. E. Taylor, *Method for the determination of dissolved chloride, nitrate, and sulfate in natural water using ion chromatography*. U.S. Geological Survey Open-File Report 95–426A, 1996. DOI: 10.3133/ofr95426A
- [5] H. Altundag, S. Agar, E. Altintig, A. Ates, & S. Sivrikaya, "Use of ion chromatography method on the determination of some anions in the water collected from Sakarya, Turkey", *Journal of Chemical Metrology*, vol. 13, no. 1, pp. 14–20, 2019. DOI: 10.25135/jcm.26.19.03.1221
- [6] A. C. Edwards, P. S. Hooda, & Y. Cook, "Determination of nitrate in water containing dissolved organic carbon by ultraviolet spectroscopy", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 80, is. 1, pp. 49–59, 2001. DOI: 10.1080/03067310108044385
- [7] M. Huebsch, F. Grimmeisen, M. Zemmann, O. Fenton, K. G. Richards, P. Jordan, A. Sawarieh, P. Blum, and N. Goldscheider, "Technical Note: Field experiences using UV/VIS sensors for high-resolution monitoring of nitrate in groundwater", *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, vol. 19, is. 4, pp. 1589–1598, 2015. DOI: 10.5194/hess-19-1589-2015.

- [8] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 7th ed. Boston, MA: Cengage Learning, 2017.
- [9] L. Breiman, "Random forests," *Mach. Learn.*, vol. 45, pp. 5–32, 2001.
DOI: 10.1023/A:1010933404324
- [10] J. Dong, J. Tang, G. Wu, & R. Li, "A turbidity-compensation method for nitrate measurement based on ultraviolet difference spectroscopy", *Molecules*, vol. 28, is. 1, 250, 2023.
DOI: 10.3390/molecules28010250
- [11] Н. Защепкіна і Д. Мельниченко, «Автономна спектрофотометрична система для аналізу нітратів і нітритів у воді», *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*, Вип. 3, с. 29–33, Сеп 2024.
DOI: 10.31891/2219-9365-2024-79-3
- [12] H. Wang, A. Ju, & L. Wang, "Ultraviolet spectroscopic detection of nitrate and nitrite in seawater simultaneously based on partial least squares", *Molecules*, vol. 26, is. 12, 3685, 2021.
DOI: 10.3390/molecules26123685
- [13] E. Yeshno, S. Arnon, and O. Dahan, "Real-time monitoring of nitrate in soils as a key for optimization of agricultural productivity and prevention of groundwater pollution", *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, vol. 23, is. 9, pp. 3997–4010, 2019. DOI: 10.5194/hess-23-3997-2019.

UDC 543.421

N. Zashchepkina and D. Melnychenko*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine***DETERMINATION OF NITRATE CONCENTRATION IN WATER BY MULTISPECTRAL UV ANALYSIS**

This study presents the results of the development, calibration, and testing of an experimental prototype of a portable system for determining nitrate concentrations in water based on multispectral ultraviolet analysis combined with machine learning algorithms. The urgency of the problem lies in the widespread nitrate pollution of natural and drinking water caused by excessive use of nitrogen fertilizers, wastewater discharges, and natural leaching processes. High nitrate concentrations pose serious health threats, especially to infants, leading to methemoglobinemia and contributing to chronic diseases. Therefore, there is a critical need for autonomous solutions capable of providing rapid and accurate water quality analysis without complex laboratory procedures or chemical reagents.

The proposed system uses four UV LEDs with wavelengths of 265, 308, 365, and 395 nm. Each channel serves a specific function: 308 nm detects nitrates, 265 nm monitors organic background, 365 nm tracks turbidity, and 395 nm is used for measurement stability control. The optical system is built on a photodiode in photoconductive mode with a transimpedance amplifier. An automatic delay algorithm was implemented to avoid measurements under unstable sample conditions based on signal fluctuations in the 395 nm channel.

Differential processing of spectral data (A308–A265, A308/A265), combined with a Random Forest regression model, enabled accurate nitrate quantification up to 300 mg/L. The model achieved a high correlation ($R^2 = 0.9806$) and a mean absolute error of 0.77 mg/L. This approach effectively compensates for background interference and deviations from the Beer–Lambert–Bouguer law through adaptive mathematical modeling. The proposed system is suitable for implementation in mobile field instruments, environmental monitoring stations, agricultural infrastructure, and household water testing. Future work includes expanding the number of channels, integrating pH and conductivity sensors, and adapting the method for more complex multicomponent environments

Keywords: nitrates; water; ultraviolet spectroscopy; Random Forest; multichannel analysis; differential method; water quality control; automatic monitoring; photometry; humic substances; optical measurements; non-destructive testing.

Надійшла до редакції
19 березня 2025 року

Рецензовано
28 квітня 2025 року



© 2025 Copyright for this paper by its authors.
Use permitted under Creative Commons License Attribution 4.0 International (CC BY 4.0).