

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Приладобудівний факультет**

**Кафедра наукових, аналітичних та екологічних приладів і систем**

«На правах рукопису»  
УДК \_\_\_\_\_

«До захисту допущено»

В.о. завідувача кафедри

\_\_\_\_\_ Защепкіна Н.М.

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**Магістерська дисертація**

**на здобуття ступеня магістра**

**зі спеціальності 152 «Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка»**

**на тему: «Удосконалення контролю результатів вимірювання оптичних показників цільного зерна пшениці»**

Виконав:

студент VI курсу, групи ПН-71мп  
Жиляков Дмитро Володимирович \_\_\_\_\_

Керівник:

д.т.н., проф. Защепкіна Н.М. \_\_\_\_\_

Консультант з «Розроблення стартап-проекту»:

к.е.н., доцент Бояринова К.О. \_\_\_\_\_

Рецензент:

д.т.н., проф. Бурау Н.І. \_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_

Київ – 2018 року

Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”

Факультет приладобудівний  
Кафедра наукових, аналітичних та екологічних приладів і систем  
Освітній ступінь “магістр”  
Галузь знань 15 - Автоматизація та приладобудування  
Спеціалізація 151 - «Інформаційно-вимірювальні системи та технології  
екологічного моніторингу»

“ЗАТВЕРДЖУЮ”  
В.о. завідувача кафедри  
\_\_\_\_\_ Защепкіна Н.М.

\_\_\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2018 р.

ІНДИВІДУАЛЬНИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ПЛАН  
НА ДРУГИЙ РІК НАВЧАННЯ  
МАГІСТРАНТА ЖИЛЯКОВА ДМИТРА ВОЛОДИМИРОВИЧА

1. Тема дисертації «Удосконалення контролю результатів вимірювання оптичних показників цільного зерна пшениці»  
затверджена наказом по університету від “\_” \_\_\_\_\_ 2018 р. № \_
2. Термін здачі оформленої дисертації “12” грудня 2018 р.
3. Об’єкт дослідження – методи та засоби визначення оптичних характеристик зерна пшениці в ближньому інфрачервоному діапазоні (БІЧ).
4. Предмет дослідження – порівняльний аналіз результатів вимірювань оптичних характеристик зернових культур в БІЧ спектрі доступними на ринку засобами спектрофотометрії із застосуванням фотодетекторів різного конструктивного виконання.
5. Перелік питань, які мають бути досліджені.
  - 5.1 Теоретичні дослідження:
    - 5.1.1. Аналіз літературних джерел та патентів по темі досліджень.
    - 5.1.2. Провести аналіз схемних рішень засобів БІЧ спектрометрії придатних для визначення оптичних характеристик зернових культур.
    - 5.1.3. Провести огляд основних типів випромінювачів та фотодетекторів застосованих в БІЧ спектроенергетичних засобах вимірювання оптичних характеристик цільних зернових культур.
    - 5.1.4. Провести аналіз перетворювальних трактів вимірювальних засобів розглянутих в пунктах 5.1.2 та 5.1.3, виділити їх переваги та недоліки.
    - 5.1.5. Розглянути конструктивні переваги та недоліки основних оптичних схем спектроенергетичних вимірювальних засобів БІЧ діапазону придатних для визначення оптичних характеристик цільного зерна пшениці.

5.1.7. Виконати дослідження похибок, які визначають точність та достовірність вимірювальної інформації в процесі формування сигналу вимірювальної інформації на виході вимірювального засобу в аналоговій або цифровій формі.

5.1.8. Виконати дослідження можливих шляхів удосконалення спектроенергетичних вимірювальних засобів придатних для дослідження оптичних характеристик цільного зерна пшениці.

5.2 Експериментальні дослідження:

5.2.1. Зробити порівняльний аналіз математичних моделей обробки спектральних даних та структурних схем доступних на ринку комерційних зразків спектроенергетичних вимірювачів придатних для визначення оптичних характеристик цільного зерна пшениці в БЧ області спектру.

5.2.2. Провести практичні вимірювання підготовлених зразків цільного зерна пшениці вибраними, метрологічно повіреними, засобами аналізу оптичних характеристик цільного зерна пшениці в БЧ спектрі випромінювання із дотриманням методик вимірювань вказаних в технологічній карті на виріб.

5.2.3. Провести аналіз результатів вимірів оптичних показників цільного зерна пшениці за допомогою макету спектроенергетичного вимірювального засобу із доступними на ринку комерційними зразками БЧ аналізаторів, із вказанням математичних моделей обробки спектральних даних..

6. Перелік публікацій:

6.1 Опублікувати 1 статтю в науковому журналі.

6.3 Підготувати 1 доповідь із публікацією тез конференції

7. Перелік ілюстративного матеріалу (4 арк.)

7.1 Таблиці з результатами порівняльного аналізу схемних рішень застосованих в оптичній та електричній частині вимірювальних засобів.

7.2. Структурні схеми розглянутих засобів для експериментальної перевірки оптичних характеристик зернових культур в БЧ області спектру.

7.3. Обробка результатів досліджень.

8. Педагогічна практика

8.1 Прийняти участь в обговоренні 2-х курсових робіт з дисципліни «Інформаційно-вимірювальні системи на ПЗЗ».

8.2. Провести під контролем викладача лабораторне заняття з дисципліни «Інформаційно-вимірювальні системи на ПЗЗ».

Дата видачі

“\_\_\_” вересня 2018 р.

Науковий керівник

\_\_\_\_\_ Защепкіна Н. М.

Прийняв до виконання

\_\_\_\_\_ Жиляков Д. В.

## 9. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ 5. Стартап проект «Удосконалення контролю результатів вимірювання оптичних показників цільного зерна пшениці»	Бояринова К.О., кандидат економічних наук, доцент		

10. Дата видачі завдання 6 вересня 2017 р.

### Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Огляд та аналіз наукових праць по темі дослідження.	до 15.09.2018 р.	
2	Провести аналіз засобів БЧ спектрометрії придатних для визначення оптичних характеристик зернових культур.	до 01.10.2018 р.	
3	Провести огляд доступних на ринку комерційних зразках аналізаторів оптичних показників цільного зерна пшениці в БЧ спектрі випромінювання.	до 15.10.2018 р.	
4	Розглянути конструктивні переваги та недоліки основних оптичних схем спектроенергетичних вимірювальних засобів БЧ діапазону придатних для визначення оптичних характеристик цільного зерна пшениці.	до 01.11.2018 р.	
5	Зробити порівняльний аналіз математичних моделей обробки спектральних даних.	до 15.11.2018 р.	
6	Провести практичні вимірювання підготовлених зразків цільного зерна пшениці вибраними, метрологічно повіреними, засобами аналізу оптичних характеристик цільного зерна пшениці в БЧ спектрі випромінювання із дотриманням методик вимірювань вказаних в технологічній карті на виріб.	до 01.12.2018 р.	
7	Виконати порівняльний аналіз отриманих результатів із вказанням математичних методик обробки спектральних даних.	до 05.12.2018 р.	

Дата видачі

“\_\_\_” вересня 2018 р.

Науковий керівник

\_\_\_\_\_ Защепкіна Н. М.

Прийняв до виконання

\_\_\_\_\_ Жиляков Д. В.

## РЕФЕРАТ

**Актуальність теми.** В умовах ринкової економіки інтенсивний розвиток виробництва харчових продуктів висуває особливі вимоги до оцінки їх хімічних показників, що вимагає розробки сучасних експрес-методів та засобів з урахуванням максимальної автоматизації отримання результатів аналізів та їх подальшої обробки. Впровадження малозатратних неруйнівних експрес-методів дозволяє швидко і точно проводити оцінку якості як готових продуктів харчування, так і сировини в лабораторних умовах під час виробничого процесу.

Спектроскопія у ближній ІЧ-області являє собою сучасний інструментальний метод кількісного та якісного аналізу різних об'єктів. Використовувана область спектра безпечна як для оператора, так і для об'єкту аналізу, що при відповідному технічному забезпеченні дозволяє досліджувати різні сільськогосподарські продукти без нанесення їм будь-якої шкоди [22].

**Об'єктом дослідження** є конструктивні особливості спектроенергетичних вимірювальних засобів БІЧ діапазону придатних для визначення оптичних характеристик цільного зерна пшениці та математичні методи обробки спектральних даних.

**Предметом дослідження** є проведення порівняльних вимірів масових концентрацій протеїну та клейковини розробленим метрологічно повіреним макетом вимірювальної установки та їх зрівняння із аналітичними хімічними методами лужної екстракції даних аналізів, проведення математичної обробки результатів зрівняння.

**Мета роботи** вдосконалення методу контролю цільного зерна пшениці спектроенергетичними вимірювальними засобами в БІЧ області спектру.

**Методи дослідження.** Порівняльна статистична обробка даних, порівняльний аналіз вимірювальних засобів та їх режимів роботи.

**Наукова новизна** роботи полягає в удосконаленні контролю оптичних показників цільного зерна пшениці шляхом порівняння їх з даними отриманими електроенергетичним вимірювальним засобом та класичними фізико-хімічними методами.

**Практична цінність** полягає в впровадженні вищезазначених методів та засобів і пропонується у вигляді технологічної карти на вимірювальний засіб «Інфраскан-105», що дозволить покращити надійність та повторюваність результатів у випадку проведення метрологічної перевірки даним виробом

**Апробація роботи.** Результати роботи висвітлені в наступних статтях що пройшли апробацію та знаходяться на стадії публікації:

- 2. Защепкіна Н.М. Удосконалення засобів визначення оптичних характеристик зерна пшениці із застосуванням електромагнітного випромінювання в ближній інфрачервоній області спектру / Н. М. Защепкіна, О. А. Наконечний, Д. В. Жилияков, М. І. Харченко // Вісник Хмельницького національного університету, серія «Технічні науки». – 2017. – №4. – С.69-82.

- Защепкіна Н.М. Контроль інформативних показників харчових продуктів засобами і методами спектрометрії /Н. М. Защепкіна, О. А. Наконечний, Д. В. Жилияков, М. І. Харченко// Вісник Херсонського національного технічного університету. – 2017. – Вип. 6 (60) – С. 113-115.

- Защепкіна Н.М. Контроль інформативних показників харчових продуктів засобами і методами спектрометрії/ Защепкіна Н. М., Наконечний О.А., Жилияков Д.В., Харченко М.І. //Матеріали XVIII Міжнародної конференції з математичного моделювання, присвяченої 100 – річчю з дня народження академіка Ю.О. Митропольського 18-22 вересня 2017 року. Херсон Україна. С.66-68.

- Дубягін Б.В. Удосконалення підходів до застосування автоматизованих спектроенергетичних засобів в ближній інфрачервоній області спектру/Б.В. Дубягін, Д.В. Жилияков// Міжнародна науково-практична конференція «Теоретичні та прикладні аспекти розвитку науки», м. Київ, 11-12 грудня 2018 року. [Прийнято до редакції (received) 10.12.2018].

**Структура та обсяг роботи.** Робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, 59 рисунків, 32 таблиць, списку використаних джерел із 36 позицій та 1 додатку. Загальний обсяг роботи – 116 сторінки, з яких основна частина викладена на 111 сторінках.

**Ключові слова:** вдосконалення методу, , спектрофотометрія, довжини хвиль, спектрофотометр, БЧ-аналізатор, вимірювання спектру, монохроматор, первинний перетворювач, аналоговий сигнал, градуовальна модель.

## РЕФЕРАТ

**Актуальность темы.** В условиях рыночной экономики интенсивное развитие производства пищевых продуктов предъявляет особые требования к оценке их химических показателей, требует разработки современных экспресс-методов и средств с учетом максимальной автоматизации получения результатов анализов и их дальнейшей обработки. Внедрение малозатратных неразрушающих экспресс-методов позволяет быстро и точно проводить оценку качества как готовых продуктов питания, так и сырья в лабораторных условиях во время производственного процесса.

Спектроскопия в ближней ИК-области представляет собой современный инструментальный метод количественного и качественного анализа различных объектов. Используемая область спектра безопасна как для оператора, так и для объекта анализа, при соответствующем техническом обеспечении позволяет исследовать различные сельскохозяйственные продукты без нанесения им какого-либо вреда [22].

**Объектом исследования** являются конструктивные особенно те спектроэнергетичных измерительных средств БИЧ диапазона пригодных для определения оптических характеристик цельного зерна пшеницы и математические методы обработки спектральных данных.

**Предметом исследования** является проведение сравнительных измерений массовых концентраций протеина и клейковины разработанным метрологически поверенным макетом измерительной установки и их уравнивание с аналитическими химическими методами щелочной экстракции данных анализов, проведение математической обработки результатов уравнивания.

**Цель работы** – совершенствование метода контроля цельного зерна пшеницы спектроэнергетичными измерительными средствами в БИЧ области спектра.

**Методы исследования.** Сравнительная статистическая обработка данных, сравнительный анализ измерительных средств и их режимов работы.

**Научная новизна работы** заключается в совершенствовании контроля оптических показателей цельного зерна пшеницы путем сравнения их с данными полученными электроэнергетическим измерительным средством и классическими физико-химическими методами.

**Практическая ценность** заключается в внедрения вышеупомянутых методов и средств и предлагается в виде технологической карты на

измерительное средство «Инфраскан-105», что позволит улучшить надежность и повторяемость результатов в случае проведения метрологической поверки данным изделием

**Апробация работы.** Результаты работы освещены в следующих статьях прошедшие апробацию и находятся на стадии публикации:

-2. Защепкина Н.М. Совершенствование способов определения оптических характеристик зерна пшеницы с применением электромагнитного излучения в ближней инфракрасной области спектра / Н. М. Защепкина, А. А. Наконечный, Д. В. Жилияков, М. И. Харченко // Вестник Хмельницкого национального университета, серия «Технические науки». - 2017. - №4. - С.69-82.

- Защепкина Н.М. Контроль информативных показателей пищевых продуктов средствами и методами спектрометрии / Н. М. Защепкина, А. А. Наконечный, Д. В. Жилияков, М. И. Харченко // Вестник Херсонского национального технического университета. - 2017. - Вып. 6 (60) - С. 113-115.

- Защепкина Н.М. Контроль информативных показателей пищевых продуктов средствами и методами спектрометрии / Защепкина Н. М., Наконечный А.А., Жилияков Д.В., Харченко М.И. // Материалы XVII Международной конференции по математическому моделированию, посвященной 100 - летию со дня рождения академика Ю.А. Митропольского 18-22 сентября 2017. Херсон Украина. С.66-68.

- Дубягин Б.В. Совершенствование подходов к применению автоматизированных спектронергетических средств в ближней инфракрасной области спектра / Б.В. Дубягин, Д.В. Жилияков // Международная научно-практическая «Теоретические и прикладные аспекты развития науки», г. Киев, 11-12 декабря, 2018 года. [Принято в редакцию (received) 10.12.2018].

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, 59 рисунков, 32 таблиц, список использованных источников из 36 позиций и 1 приложения. Общий объем работы - 116 страницы, из которых основная часть изложена на 111 страницах.

**Ключевые слова:** совершенствование метода, спектрофотометрия, длины волн, спектрофотометр, БИК анализатор, измерения спектру, монохроматор, первичный преобразователь, аналоговый сигнал, градуировочная модель



## ABSTRACT

**Actuality of theme.** In a market economy, the intensive development of food products imposes special requirements for the assessment of their chemical parameters, which requires the development of modern express methods and tools, taking into account the maximum automation of obtaining the results of analyzes and their subsequent processing. The introduction of low-cost non-destructive express methods allows to quickly and accurately evaluate the quality of both finished food and raw materials in laboratory conditions during the production process.

Spectroscopy in the near infrared region is a modern instrumental method of quantitative and qualitative analysis of various objects. The used spectrum is safe for both the operator and for the object of analysis, which, with the appropriate technical support, allows them to explore various agricultural products without causing them any harm [22].

**The object of the study** is the constructive specific spectroelectric measurements of the BHI range suitable for determining the optical characteristics of whole wheat and the mathematical methods for processing spectral data.

**The subject of the study** is to carry out comparative measurements of mass concentrations of protein and gluten by a metrologically proven model of the measuring device and their equation with the analytical chemical methods of alkaline extraction of these analyzes, and the mathematical processing of the results of the equation.

**The purpose of the improvement** of the method of control of whole wheat grain by spectroenergetic measuring instruments in the BIC region of the spectrum.

**Research methods.** Comparative statistical processing of data, comparative analysis of measuring instruments and their operating modes.

**The scientific novelty of the work** is to improve the control of the optical parameters of whole grain wheat by comparing them with the data obtained by the electric energy measuring instrument and the classical physico-chemical methods.

**The practical value** is the introduction of the above-mentioned methods and means and is proposed in the form of a technological map on the measuring

instrument "Infrascan-105", which will improve the reliability and repeatability of the relates in the case of metrological calibration by this product.

**Test work.** The results of the work are highlighted in the following articles that have been tested and are in the stage of publication:

- 2. Zashchepkina N.M. Improvement of means for determining the optical characteristics of wheat grain using electromagnetic radiation in the near infrared spectral region / N. M. Zashchepkin, O. A. Nakonechny, D. V. Zhilyakov, M. I. Kharchenko // Bulletin of the Khmelnytsky National University, series "Technical science ". - 2017 - №4. - P.69-82.

- Zashchepkina N.M. Control of informative indices of foodstuffs by means and methods of spectrometry / N. M. Zashchepkin, O. A. Nakonechny, D. V. Zhilyakov, M. I. Kharchenko // Bulletin of the Kherson National Technical University. - 2017 - Voip. 6 (60) - P. 113-115.

- Zashchepkina N.M. Control of informative indices of food products by methods and methods of spectrometry / Zashchepkina NM, Nakonechnyi O.A., Zhilyakov D.V., Kharchenko M.I. // Materials of the XVII International Conference on Mathematical Modeling, dedicated to the 100th anniversary of Academician Yu.O. Metropolitan September 18-22, 2017. Kherson Ukraine P.66-68.

- Dubyagin B.V. Improvement of Approaches to the Application of Automated Spectroenergetics in the Near Infrared Spectrum Area / BV. Dubyagin, D.V. Zhilyakov // International scientific and practical conference "Theoretical and Applied Aspects of Science Development", Kyiv, December 11-12, 2018. [Accepted for editing (received) 12.10.2018].

**Structure and scope of work.** The work consists of an introduction, five sections, conclusions, 59 figures, 32 tables, a list of sources used from 36 positions and 1 application. The total volume of work - 116 pages, of which the main part is set out on 111 pages.

**Keywords:** perfection of the method, spectrophotometry, wavelength, spectrophotometer, BIC-analyzer, spetter measurement, monochromator, primary transformer, analog signal, calibration model

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

БЖ – блок живлення;

ВЗ – валентні зв'язки;

ЕКО – електронно-коливально-обертальний рух молекул;

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс;

ІЧ – інфрачервоний спектр;

ККД – коефіцієнт корисної дії;

КСС – криві сили світла;

МКП – мікроканальна плата;

МО – молекулярно-орбітальний рух молекул;

ОФС – оптичні формуючі системи;

ПЗЗ – пристрій з зарядовим зв'язком;

ПФОС- пристрій формування і обробки сигналу;

ЕСП – електронно-світловий перетворювач;

ФД – фотодіод;

ФЕП – фотоелектричний помножувач;

ШМ – широтно-імпульсної модуляції;

ЯМР – ядерний магнітний резонанс;

## ЗМІСТ

Вступ.....	15
<b>РОЗДІЛ 1. СПЕКТРОСКОПІЯ В БЛИЖНІЙ ІНФРАЧЕРВОНІЙ ОБЛАСТІ .</b>	<b>17</b>
1.1 Основні положення застосування спектроскопії в ближній інфрачервоній області .....	17
1.2 Взаємозв'язок між спектром пропускання в ближній інфрачервоній області і складом зразка .....	18
1.3. Особливості оптичних методик визначення показників об'єкту досліджень .....	21
1.4. Оглядсхемних рішень БІЧ спектрометрії придатних для визначення оптичних характеристик зернових культур. ....	23
1.4.1. Традиційні ІК-спектрометри.....	23
1.4.2. ІК Фур'є-спектрометри .....	25
1.4.3. Інтерферометр Майкельсона.....	25
1.4.5. Переваги ІК Фур'є-спектрометра.....	27
1.5. Кількісний та якісний спектральний аналіз в БІЧ спектрі.....	29
1.5.1 Якісний аналіз.....	29
1.5.2 Кількісний аналіз.....	30
1.6. Методи підготовки зразків .....	33
1.7. ІК-спектроскопія відбиття.....	34
1.7.1. Зовнішнє відбиття в ІК-спектроскопії .....	35
1.7.2. Дзеркальне відбиття.....	36
1.7.3. Спектроскопія ковзного відбиття.....	36
1.7.4. Дифузійне відбиття .....	38
1.8. Перетворення Крамерс - Кроніга.....	40

	13
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ .....	42
РОЗДІЛ 2. БУДОВА ТА ПРИНЦИП ДІЇ АНАЛІЗАТОРІВ ПРИЗНАЧЕНИХ ДЛЯ РОБОТИ В БЛИЖНІЙ ІНФРАЧЕРВОНІЙ ОБЛАСТІ ДОВЖИН ХВИЛЬ .....	44
2.1. Основні компоненти аналітичних спектрометрів у видимій та ІЧ областях спектра.....	44
2.1.1. Конструктивні особливості джерел освітлення .....	44
2.1.2. Види диспергуючих елементів .....	45
2.1.3. Основні типи фотодетекторів .....	47
2.2. Огляд схемних рішень компоновки БЧ-аналізаторів спектр .....	49
2.3. Методи вимірювання параметрів зразків .....	52
2.4. Метод виділення робочих довжин хвиль із спектру джерела випромінювання .....	55
2.4.1 Застосування світлофільтрів для виділення довжин хвиль .....	55
2.4.2 Скануючі БЧ-аналізатори .....	56
2.5. Первинні перетворювачі та допоміжні пристрої .....	58
2.6. Практичне застосування відбивної спектроскопії .....	59
2.7. Джерела похибок інфрачервоних спектрометрів .....	60
2.8. Основні конструктивні фактори, що впливають на точність вимірюван	63
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2 .....	65
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ КОМЕРЦІЙНИХ ЗРАЗКІВ СПЕКТРО-ЕНЕРГЕТИЧНИХ ВИМІРЮВАЛЬНИХ ЗАСОБІВ ТА МЕТОДІВ ОБРОБКИ СПЕКТРАЛЬНИХ ДАНИХ. ....	67
3.1. Огляд фізико-хімічних методів аналізу характеристик зерна пшениці ...	67
3.1.1 Методи визначення вмісту протеїну .....	67
3.1.2 Методи визначення вологості .....	68

	14
3.1.3 Методи визначення кількості і якості клейковини.....	69
3.2 Порівняльний огляд зразків вимірювальних засобів .....	69
3.4. Основні методи розрахунку градуювальних моделей .....	79
3.4.1. Множинна лінійна регресія (MLR) .....	79
3.4.2. Регресія по головним компонентам (PCR).....	800
3.4.3. Метод дробових найменших квадратів (PLS).....	81
3.5. Перевірка градуювальних моделей .....	82
3.6. Порівняльний аналіз отриманих результатів із вказанням математичних методик обробки спектральних даних.....	84
3.6.1. Точність порівняльних вимірів.....	88
3.6.3. Повторюваність порівняльних вимірів.....	90
Висновки до розділу .....	92
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ «УДОСКОНАЛЕННЯ КОНТРОЛЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАННЯ ОПТИЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ЦІЛЬНОГО ЗЕРНА ПШЕНИЦІ».....	93
4.1 Опис ідеї проекту .....	93
4.2 Технологічний аудит ідеї проекту.....	96
4.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап проекту .....	98
4.4 Розроблення ринкової стратегії проекту .....	104
5.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту.....	107
Висновки до розділу .....	109
ВИСНОВКИ.....	111
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	112

## ВСТУП

Сучасні ринкові умови розвитку сільського господарства вимагають від підприємств що входять у виробничий цикл переробки зерна оптимізації процесу приймання і розподілу зерна всередині підприємства, мінімізації можливих втрат, пов'язаних з простоем машин і агрегатів, а також прийманням неякісної продукції. Дуже важливий також аспект збереження якості зерна, недопущення змішування зерна різної якості. Для вирішення цих завдань необхідне введення контролю якості всього потоку продукції, що тягне за собою необхідність багаторазового збільшення кількості проведених аналізів. [1]

При використанні класичних трудомістких і тривалих методів аналізу, контроль вхідного потоку зернової сировини на елеваторах і хлібоприймальних підприємствах перетворюється в важко реалізоване завдання [17]. Для цього традиційно використовуються стандартизовані методи, які, як правило, засновані на проведенні хімічних реакцій, що призводять до руйнування зразка, виконуються вручну, достатньо трудомісткі і вимагають великої кількості часу для проведення аналізу. Для підприємств необхідні методи експрес-контролю, засновані на сучасних і швидких методах аналізу [4-5].

Таким методом що постійно розвиваються є ближня інфрачервона спектроскопія (БІЧ). Прилади, засновані на цьому методі, дозволяють проводити велику кількість аналізів (від декількох десятків до сотень в день) при мінімумі операцій пробопідготовки.

Спектроскопія у ближній ІЧ-області являє собою сучасний інструментальний метод кількісного та якісного аналізу різних об'єктів. Використовувана область спектра безпечна як для оператора, так і для об'єкту аналізу, що при відповідному технічному забезпеченні дозволяє досліджувати різні сільськогосподарські продукти без нанесення їм будь-якої шкоди [22].

За кордоном БІЧ-аналізатори використовуються досить широко, в першу чергу для контролю якості зернових культур. Результати аналізів, отримані на цих приладах, використовуються при взаєминах виробників зерна з елеваторами,

а також при торгових операціях. У вітчизняних реаліях масштаби впровадження БЧ-аналізаторів та перетворювачів явно не відповідають потребам ринку сільськогосподарської продукції, і до сих пір значна частина елеваторів і виробників зерна не оснащені такою технікою [19-21].

Таким чином, розробка та удосконалення засобів аналізу зернових за допомогою БЧ спектру є доцільним і потребує подальших досліджень.

Об'єкт дослідження – методи та засоби визначення оптичних характеристик зерна пшениці в ближньому інфрачервоному діапазоні (БЧ).

Предмет дослідження – порівняльний аналіз доступних на ринку методів та засобів визначення оптичних характеристик зернових культур методами відбивної спектроскопії в БЧ спектрі із різними типами фотодетекторів

Метою магістерської роботи є проведення порівняльного аналізу доступних на ринку комерційних зразків спектроенергетичних вимірювальних засобів придатних для визначення оптичних характеристик цільного зерна пшениці та застосованих в них методів обробки спектральних даних. [2]

Для виконання поставленої мети потрібно:

- зробити аналіз літературних джерел пов'язаних із оглядом конструктивних особливостей БЧ аналізаторів;
- визначити предмет, об'єкт дослідження;
- зробити порівняльний аналіз математичних моделей обробки спектральних даних та структурних схем доступних на ринку комерційних зразків спектроенергетичних вимірювачів БЧ спектру.
- провести практичні вимірювання підготовлених зразків цільного зерна пшениці вибраними, метрологічно повіреними, засобами аналізу оптичних характеристик цільного зерна пшениці в БЧ спектрі випромінювання
- виконати порівняльний аналіз отриманих результатів із вказанням математичних методик обробки спектральних даних застосованих в розглянутих вимірювальних засобах.



## РОЗДІЛ 1. СПЕКТРОСКОПІЯ В БЛИЖНІЙ ІНФРАЧЕРВОНІЙ ОБЛАСТІ

### 1.1 Основні положення застосування спектроскопії в ближній інфрачервоній області

Інфрачервоні (ІЧ) промені являють собою електромагнітне випромінювання. Однією з основних характеристик електромагнітного випромінювання, як і будь-якого коливального руху, є довжина хвилі або пов'язана з нею через швидкість руху хвилі частота

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (1.1)$$

де  $\nu$  – частота, Гц;

$c$  – швидкість світла, м/с;

$\lambda$  – довжина хвилі світла, м.

В ближній інфрачервоній спектроскопії зазвичай використовують хвильові числа  $\sigma$ , зворотні довжині хвилі і вимірювані в  $\text{см}^{-1}$ . Хвильові числа показують, скільки довжин хвиль вкладається в 1 см ( $\sigma \approx 10000/\lambda$ , де  $\lambda$  вимірюється в мкм).

Під спектром розуміють розподіл електромагнітного випромінювання по довжинах хвиль. Розрізняють спектри випромінювання (емісійні) і поглинання (абсорбція). Сукупність довжин хвиль (частот), що містяться у випромінюванні будь-якої речовини, називається емісійним спектром, а спектр що поглинаються даною речовиною - абсорбційним спектром. Крім двох найбільш поширених типів спектрів існують також характеристичні спектри розсіювання. [17-19]

Подання випромінювання у вигляді спектра несе в собі вагому інформацію про хімічний склад речовини, її агрегатний стан, температуру, фізичні і хімічні процеси, що протікають в ній. Ця інформація закодована в порівняно легко вимірюваних параметрах – потужності випромінювання в

окремих ділянках спектра, а також в ширині і формі спостережуваних спектральних ліній. [3]

ІЧ-область зазвичай розглядають, починаючи з червоного краю видимого спектру, приблизно з  $14000\text{ см}^{-1}$  (або 0,7 мкм). До БІЧ-області спектра відносять діапазон випромінювання від  $14000$  до  $3600\text{ см}^{-1}$  (від 0,7 до 2,8 мкм). Так звана фундаментальна область лежить в межах від  $3600$  до  $300\text{ см}^{-1}$ . Дальню ІЧ-область приблизно вважають від  $300$  до  $20\text{ см}^{-1}$ , але для аналізу вона практично не використовується

При взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною частина енергії поглинається молекулами що її утворюють, вільними атомами або іонами в залежності від стану або складу речовини. Методи аналітичної хімії, що використовують спектри, називаються спектральними методами або спектроскопією. Вони класифікуються як атомні або молекулярні в залежності від того, що випускає або поглинає світло; як емісійні або абсорбційні відповідно до характеру спектрів. [6]

У спектроскопії ближньої інфрачервоної області незалежно від того, отримують спектри пропускання або відбиття, використовують головним чином специфічне випромінювання молекулами речовини що визначається, так що цей метод можна визначити як молекулярну абсорбційну спектроскопію.

## **1.2 Взаємозв'язок між спектром пропускання в ближній інфрачервоній області і складом зразка**

В інфрачервоній області спектри пов'язані головним чином зі змінами рівнів коливальної складової енергії молекул.

Фундаментальні смуги поглинання коливальних спектрів молекул речовин в твердому і рідкому стані лежать в середній інфрачервоній області (2,5-50 мкм). В той же час, у ближній інфрачервоній області лежать обертони і складові частоти, обумовлені в основному коливаннями зв'язків атома водню з атомами інших хімічних елементів. Частота коливання і, відповідно,

довжина хвилі поглинання залежить від того, з яким атомом пов'язаний атом водню і в яких структурах знаходиться.

У таблиці 1.1 наведені смуги поглинання деяких речовин в БІЧ-області спектру і зазначено характер їх коливань:

Таблиця 1.1.

Приклади смуг поглинання речовин в БІЧ-області спектру.

Довжина хвилі, нм	Характер коливань	Структура
760	О-Н валентний (вал.) третій обертон	H <sub>2</sub> O
874	С-Н вал. третій обертон	Бензол
990	О-Н вал. третій обертон	Крохмаль
1143	С-Н вал. другий обертон	Ароматичні сполуки
1410	О-Н вал. перший обертон	Р-ОН, жир
1940	О-Н вал. <sup>+</sup> О-Н деформаційний (деф.)	H <sub>2</sub> O
2060	N-H деф. другий обертон або N-H деф. <sup>+</sup> N-H вал.	Білок
2132	N-H вал. <sup>+</sup> C=O вал.	Амінокислоти
2488	С-Н вал., <sup>+</sup> С-С вал.	Целюлоза

Спектри органічних і неорганічних сполук в ближній інфрачервоній області представляють собою слабо диференційовану картину широких, через взаємне накладення, смуг поглинання, що погано діагностуються. Приклад подібного перекриття смуг представлений на рисунку 1.1. [7]

Однак, отримання спектрів в ближній інфрачервоній області значно простіше в технічному відношенні, ніж у середній, що істотно зменшує вартість аналізу. Джерелом випромінювання може слугувати звичайна лампа розжарювання або фотодіод з відповідним характеристичним спектром. Причому для даних довжин хвиль а в більшій частині діапазону прозорий не тільки кварц, але і скло, що полегшує завдання виготовлення оптичних деталей і кювет. В БІЧ-області також можна отримувати спектри водних

розчинів, суспензій і емульсій, що зазвичай, ускладнено через сильне поглинання води в середній інфрачервоної області. Це істотно полегшує, наприклад, проведення аналізів не тільки зернових, але також і алкогольної продукції, молока, йогуртів та ін.

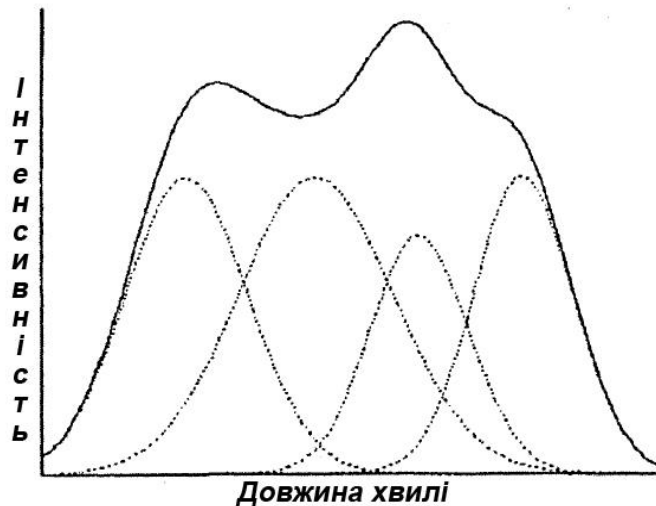


Рис. 1.1. Результат підсумовування декількох гауссіан, що імітують смуги поглинання в БІЧ-області спектру.

Основним законом кількісного аналізу за спектрами пропускання є закон Бугера-Ламберта-Бера, згідно з яким оптична щільність  $D$  пропорційна концентрації поглинаючої речовини  $c$  і товщині поглинаючого шару  $l$

$$D = \log \frac{1}{T} = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (1.2)$$

Де  $\varepsilon$  – коефіцієнт екстинкції, що залежить від довжини хвилі і природи зразка що поглинає випромінювання,  $T = I/I_0$  – коефіцієнт пропускання речовини, яке визначається як відношення інтенсивності  $I$  світла, що пройшло через зразок, до інтенсивності  $I_0$  світла, що падає на зразок. [8]

З рівняння (2.2) можна стверджувати, що, знаючи оптичну щільність, коефіцієнт екстинкції і довжину шару, можна визначити концентрацію показника. А якщо є спектр, що характеризує величину оптичної щільності в деякому діапазоні довжин хвиль, то можна визначати концентрації декількох

показників, якщо дані показники мають свої характерні смуги поглинання. Таким чином реалізується кількісний аналіз зразків.

Можлива також реалізація якісного аналізу, який полягає у віднесенні зразка до заданого виду або класу. [9]

Оскільки зразки різного складу мають відмінні, індивідуальні спектри, то порівнюючи схожість спектрів аналізованого зразка із спектрами деякої групи зразків, що точно відноситься до даного типу, можна відповісти на питання, чи належить даний зразок до цієї групи чи ні. В той же час, практична реалізація як якісного, так і кількісного аналізу вимагає використання досить складних математичних алгоритмів.

### **1.3. Особливості оптичних методик визначення показників об'єкту досліджень**

Прямі інструментальні прийоми є в основному фізичними відносними методами, де аналітичні вимірювані величини відрізняються від результатів в класичному фізико-хімічному аналізі, представляючи собою електричні параметри, обумовлені, припустимо, пучками електронів, фотонів, нейтронів і іонів. Шукана концентрація або, відповідно, визначається абсолютна кількість елемента або сполуки стає, таким чином, функцією відповідної калібрування обладнання. [10]

За умови правильно виконаної калібрування приладів техніки переваги інструментальної аналітики складаються:

- 1) в можливості реєструвати дуже малі (слідові) концентрації, причому з використанням порівняно невеликої кількості речовини;

- 2) в швидкості проведення аналізу, ніж забезпечуються передумови для автоматизації процесу і багаторазового використання однієї і тієї ж проби, оскільки досліджувана речовина в ході аналізу не зазнає ніяких змін.

Норми забезпечення якості вимагають високоефективних аналітичних досліджень в ході всього виробничого процесу. Аналітика повинна бути

готова до напливу все більшого обсягу проб, а обробка багаторазово збільшену обсягу матеріалу можлива тільки на основі автоматизації та експресних методів аналізу [3].

В даний час стрімко зростає попит на все більш продуктивні, більш гнучкі автоматичні системи підготовки та обробки проб. Щоб уникнути помилок і похибок обладнання забезпечується автоматичною системою контролю результатів, яка видає повідомлення про помилку, якщо вимірювання виходять за межі поля допуску. [5-6]

Таким чином в аналітичних дослідженнях органічних речовин, до яких можна віднести усі без винятку продукти харчування, їх компоненти та первинну сировину, на перше місце виступає можливість проводити комплексну експрес діагностику параметрів із залученням мінімальної кількості ресурсів і часу. Цим вимогам в повній мірі відповідають оптичні методи аналізу енергетичних і спектральних характеристик відбитого, заломленого чи послабленого зразком випромінювання, який піддається аналізу. [1]

Відомо, що світло має двоїсту природу - хвильову і корпускулярну, і для його опису використовуються характеристики двох видів: хвильові та квантові. Одні фізичні явища, викликані взаємодією світла і матерії, можуть бути описані за допомогою хвильової природи світла, інші - тільки на основі нової теорії. Видиме світло є прикладом електромагнітного випромінювання. Як інші приклади можна назвати: рентгенівське випромінювання, ультрафіолетове випромінювання і інфрачервоне випромінювання. Всі ці види випромінювання можна реєструвати в вигляді електромагнітних хвиль, що поширюються зі швидкістю світла і відрізняються тільки частотою, і відповідно – довжиною хвиль, тобто спектральними характеристиками.

***Більшість спектроскопічних методів визначають взаємодію між електромагнітним випромінюванням і матерією.*** Спектроскопія за визначенням займається аналізом характеристичних відгуків атомів, іонів, радикалів і молекул на основі реєстрації і розшифровки їх спектрів,

одержуваних за допомогою різних вимірювальних пристроїв. Спектроскопічні прилади складаються, як правило, з трьох основних вузлів:

- 1) джерела випромінювання;
- 2) пристрою для спектрального розкладання;
- 3) детектора для вимірювання випромінювання.

Практична спектроскопія розвивається в двох напрямках і ділиться на:

- 1) атомну;
- 2) молекулярну.

При атомній спектроскопії мова йде про якісний і кількісний визначення елементів в різних речовинах і областях концентрацій. Сюди відносяться, наприклад, методи атомної абсорбції, атомної емісії та рентгенівської флуоресценції. Методи молекулярної спектроскопії на основі УФ / видимої, ІК-областей спектра, комбінаційного розсіювання та ЯМР (ядерний магнітний резонанс) дозволяють зробити висновок про зв'язки і структуру молекул. До загального поняття «спектроскопія» відносяться також методи мас-спектрометрії та електронної спектрометрії [7].

За допомогою спектроскопічних методів вдається вирішувати такі завдання:

- 1) знаходити і добувати сировинні ресурси;
- 2) розробляти нові вироби і технології;
- 3) проектувати і оптимізувати виробничі процеси;
- 4) забезпечувати необхідну якість продукції, що випускається.

#### **1.4. Оглядсхемних рішень БЧ спектрометрії придатних для визначення оптичних характеристик зернових культур.**

##### **1.4.1. Традиційні ІК-спектрометри**

До впровадження ІК Фур'є-спектроскопії найпопулярнішими в хіміко-аналітичних лабораторіях були дисперсійні спектрометри з дифракційним монохроматором, які прийшли на зміну, в свою чергу, прилади з призматичними монохроматорами. Прилади з дифракційними ґратами дозволяють отримувати цілком прийнятні для дослідницьких цілей і в

стандартній аналітиці ІК-спектори в діапазоні від  $5000\text{ см}^{-1}$  (2 мкм) до  $200\text{ см}^{-1}$  (50 мкм), але при цьому чутливість, характеристика шумів і фотометрична точність не завжди відповідають пропонованим вимогам. Для калібрування хвильових чисел часто вдаються до запису спектра плівки полістиролу, частоти коливань якого добре відомі, і по ним можна перевірити відтворюваність шкали хвильових чисел. [12]

У традиційній ІК-спектроскопії випромінювання джерела після взаємодії зі зразком розкладається в спектр за допомогою однієї або декількох дифракційних решіток і потім послідовно реєструється при різних хвильових числах. Виділення певного спектрального інтервалу здійснюється з допомогою щілини, причому ширина щілини і параметри решітки визначають ступінь розширення. На практиці працюють зазвичай з дозволом від 20 до  $0,5\text{ см}^{-1}$ . Для реєстрації спектрів використовуються найчастіше двопроменеві спектрометри. У цьому випадку в канал порівняння поміщається кювету з чистим розчинником або пластинка з КВг без проби речовини.

У приладах першого покоління детектор застосовувався в якості так званого нуль-інструмента, коли інтенсивність пучка порівняння послаблялася за рахунок переміщення заслінки до тих пір, поки детектор не показував для обох променів однакову напругу. У цьому випадку положення заслінки визначало ступінь поглинання аналізованого речовини і виводилося в формі сигналу на самописний пристрій. [13-16]

Чутливість дисперсійних приладів вдалося істотно підвищити за рахунок введення системи електронного вимірювання співвідношення інтенсивностей пучків. Такий принцип вимірювання не пов'язаний з ослабленням пучка порівняння з допомогою гребінчастої заслінки (клина) або інших механічних пристроїв. Інтенсивність випромінювання, що пройшов через зразок, і інтенсивність пучка зразку поперемінно створюють на детекторі сигнали різного рівня. Величина пропускання в кожному циклі



переривання формується електронно-цифровим способом як відношення інтенсивності випромінювання проби до інтенсивності порівняльного пучка.

#### **1.4.2. ІК Фур'є-спектрометри**

Завдяки використанню принципу перетворення Фур'є в інфрачервоної спектроскопії, який дозволяє досягти певних переваг в швидкості, чутливості і точності методу, були значно розширені сфери застосування ІЧ-спектроскопії. Для ІК Фур'є-спектроскопії вже не є проблемою застосування техніки дифузного вібиття для дослідження порошків, аналіз сильно поглинаючих зразків і кількісний аналіз в водних розчинах. Класичні дисперсійні прилади не відрізняються високою чутливістю і володіють лише обмеженою відтворюваністю по хвильовим числам і інтенсивності поглинання. ІК Фур'є-техніка не має подібних обмежень.

Завдяки кращим межах виявлення і швидкості реєстрації спектрів, в поєднанні з можливостями ПК, були відкриті області застосування, абсолютно недоступні для дисперсійного обладнання.

ІК Фур'є-спектрометри, без розкладання світла на складові частоти, за допомогою інтерферометра Майкельсона генерують інтерференційний сигнал - інтерферограму, яка в результаті частотного аналізу (перетворення Фур'є) перетворюється в спектр. Звичайно, інтерферометр Майкельсона відомий ще з початку ХХ століття, але оскільки результат вимірювання підлягає математичному перетворенню в цікавий аналітика спектр, то виконання такої складної процедури стало можливо тільки з появою сучасної обчислювальної техніки.

#### **1.4.3. Інтерферометр Майкельсона**

Важливими елементами конструкції інтерферометра є нерухоме і рухоме дзеркала і світлоділник. Світло-ділник розщеплює надходить від джерела випромінювання на дві рівні частини, які направляються в різні боки. Одна частина світла потрапляє на нерухоме дзеркало, інша - на рухоме

(сканер). Після відображення дзеркалами обидві частини випромінювання знову об'єднуються тим же самим світло-діляник. На оптичному шляху між світло-діляник, зразком і детектором виявляється випромінювання з обох плечей інтерферометра.

На рис. 1.2 представлена принципова схема Фур'є-спектрометра. Якщо відстань обох дзеркал від світло-діляника рівні, то, незалежно від довжини хвилі, виникає інтерференційний максимум (конструктивна інтерференція). У такому положенні спостерігається максимальний сигнал (позиція білого світла). Якщо дзеркало відхиляється від рівноважного положення, то в результаті деструктивної інтерференції сигнал швидко згасає. Результатом вимірювання є функція залежності інтенсивності випромінювання від зміни довжини шляху  $\Delta s$  рухомого дзеркала. Ця функція називається інтерферограма.

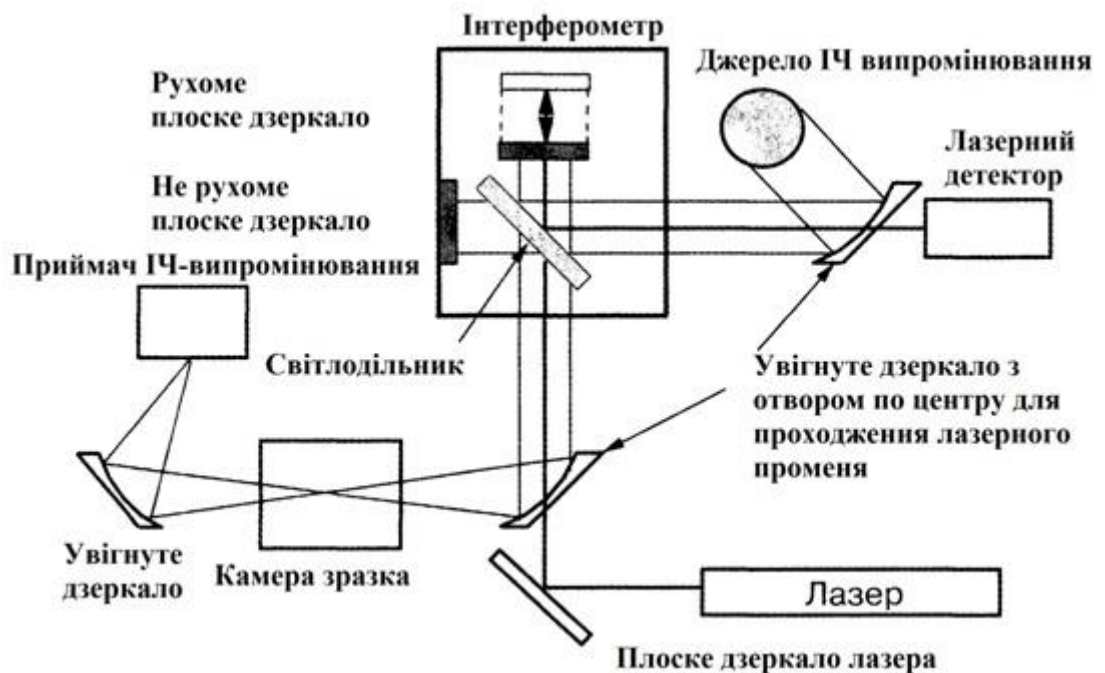


Рис. 1.2 Компоненти ІК-Фур'є спектрометра

Запис інтерферограми здійснюється в результаті переміщення рухомого дзеркала в прямому і зворотному напрямках. Відповідне положення цього дзеркала точно визначається за допомогою лазера. Інтерферограма, представлена на рис. 1.3, перераховується в власне

інфрачервоний спектр з допомогою Фур'є-перетворення. Весь процес, що включає в себе два етапи - запис інтерферограми і перетворення Фур'є, займає, в залежності від можливостей приладу і продуктивності використовуваного комп'ютера, всього долі секунди. При техніці прискореного сканування (rapid-scan) спектри знімаються в стрімкої послідовності, причому в точках повернення сканер повинен отримувати максимальне прискорення. Швидкісна ІК Фур'є-спектроскопія успішно використовується для вивчення механізмів реакцій. [19]

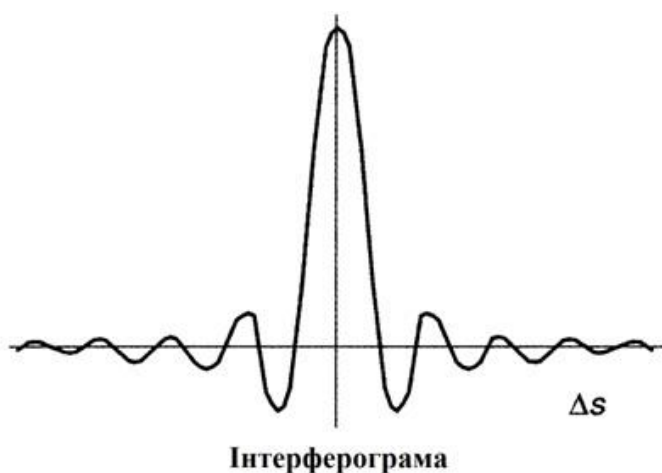


Рис. 1.3. Типова інтерферографа ІК-Фур'є спектрометра.

#### 1.4.5. Переваги ІК Фур'є-спектрометра

З огляду на, що інтерферометр як внутрішній стандарт довжини хвилі завжди використовує високо-прецизійний гелій-неоновий лазер, можна виділити чотири основних переваги даного спектрального методу.

- 1) Мультиплексорність: всі довжини хвиль одночасно реєструються детектором.
- 2) Висока світлосила: у багато разів більший світловий потік надходить від джерела випромінювання через пробу до детектора.
- 3) Лазер як еталон: всі довжини хвиль автоматично співвідносяться з He-Ne-лазером як внутрішнім стандартом.
- 4) Накопичення спектрів: завдяки експре запису інтерферограм можна за рахунок акумуляції значно поліпшити відношення сигнал/шум в спектрах.

Для сканування спектра рухливе дзеркало в залежності від потрібного розширення переміщається на певну відстань. Роздільна здатність інтерферометра визначається як величина, зворотна довжині шляху дзеркала ( $1/\Delta s$ ). При довжині шляху 1 см вона дорівнює  $1\text{ см}^{-1}$ . У високоефективних пристроїв з довжиною шляху дзеркала 10 см досягається значення  $0,1\text{ см}^{-1}$ . Таке розширення придатне для реєстрації обертальних - коливальних спектрів газів. Для контролю якості рідких і твердих зразків зазвичай буває достатньо роздільної здатності від 1 до  $4\text{ см}^{-1}$ . [20]

Поряд з високою роздільною здатністю ще одна перевага інтерферометра полягає в тому, що під час вимірювання реєструється одночасно весь спектр довжин хвиль (перевага мультиплексу). Якщо звичайні прилади реєструють тільки малу ділянку спектра протягом короткого часу, втрачаючи при цьому дуже багато енергії на вузькій вхідній щілині, яка необхідна для хорошої роздільної здатності, то за методикою з Фур'є-перетворенням протягом усього періоду реєстрації вимірюються одночасно всі довжини хвиль при значно більшій апертурі.

Це дає істотне збільшення енергії тому, що замість щілин вхідний отвір інтерферометра має круглу форму (перевага в світлосилі). Подібне збільшення енергії призводить до збільшення чутливості і скорочення часу реєстрації спектру. Якщо на типовий аналіз із застосуванням традиційного спектрометра буде потрібно близько 20 хвилин, то той же аналіз за допомогою інтерферометра буде виконаний за кілька секунд. Сучасний рівень техніки ІК Фур'є-спектроскопії дозволяє реєструвати до 50 спектрів всього за одну секунду. Завдяки надшвидкій реєстрації інтерферограми накопичуються і усереднюються, що дозволяє поліпшити відношення сигнал/шум. [21]

Так як світлосила інтерферометра в порівнянні з дифракційним монохроматором значно більша, а швидка реєстрація та накопичення дозволяють поліпшити відношення сигнал/шум, то і чутливість Фур'є-

спектрометрів на два, а то і три порядки вище, ніж в традиційній ІК-спектроскопії.

### **1.5. Кількісний та якісний спектральний аналіз в БІС спектрі**

За допомогою спектроскопії можна отримувати як якісні, так і кількісні результати. Але в ідеальному варіанті речовини при цьому повинні бути абсолютно чистими, бо в разі суміші речовин відбувається підсумовування поглинань окремих компонентів. Якщо ми маємо справу з невідомою сумішшю речовин, то, по крайній мере, для молекулярної спектроскопії потрібно попереднє поділ цієї суміші на окремі субстанції - наприклад, із застосуванням хроматографії. На відміну від цього, атомна спектроскопія завдяки своїм особливостям володіє надзвичайно високу селективність, так що поділу на складові при цьому зазвичай не потрібно, якщо не виникають будь-які перехресні завади [17].

#### **1.5.1 Якісний аналіз.**

Спектр поглинання, тобто графічна запис процесу поглинання випромінювання щодо довжини хвилі або, відповідно, частоти світла, дає інформацію щодо того, про який саме речовину йдеться. Різні речовини, описані через формули хімічної сполуки, розрізняються своїми структурами - атомної, просторової та електронної. Тому кожна речовина по-своєму реагує на електронне, коливальний або обертальний збудження, формуючи характерний тільки для нього спектр. Таким чином, у кожного речовини його спектр поглинання настільки ж індивідуальний, як і відбитки пальців у людини [28].

У разі суміші речовин отримують сумарний спектр на основі всіх розміщених в цій суміші компонентів. З математичної точки зору тут виникає проблема одного рівняння з  $n$  невідомими (одного спектра з  $n$  речовинами). Якщо області поглинання входять до складу суміші речовин накладаються один на одного, то за сумарним спектру не вдається зробити висновок про

вид і кількість окремих компонентів. І тільки якщо області поглинання в сумарному спектрі НЕ будуть перекриватися, окремі речовини в принципі можуть бути ідентифіковані.

Особлива ситуація виникає, коли відомі  $(n - 1)$  речовин і їх спектри поглинання. На основі спеціальних обчислень за допомогою ПК сьогодні не складає труднощів відняти ці відомі спектри з отриманого сумарного спектра, і тоді ми отримаємо спектр невідомої речовини [22-24].

З іншого боку, реєстрація спектра речовини може бути запропонована як прискореного методу для визначення його чистоти, бо з вигляду спектра зазвичай легко виявити присутність певної кількості домішок. Відомо, що чисті сполуки дають вузькі, добре дозволені піки, а наявність в пробі кількох компонентів призводить до широких, погано дозволених смугах через злиття близько розташованих ліній індивідуальних сполук. [23]

### 1.5.2 Кількісний аналіз

В основі кількісного аналізу лежить закон Ламберта-Бера, тобто визначення оптичної щільності  $E$  при тій довжині хвилі, при якій досліджувана речовина поглинає світло. Закон Ламберта говорить, що поглинене кількість світла не залежить від інтенсивності джерела випромінювання. Закон Бера вказує, що поглинання пропорційно числу поглинаючих молекул. Звідси можна вивести наступне відношення [20]:

$$\log(I_0/I) = ecd = E \quad (1.3)$$

де  $E$  - означає оптичну щільність і як логарифм частки від розподілу інтенсивностей падаючого  $I_0$  і виходить  $I$  світла не має розмірності;

$d$  - величина, що показує довжину шляху світла, що пройшло через яка поглинає пробу, тобто товщину шару;

$e$  - постійна матеріалу, яка, якщо використовується концентрація  $c$  в моль/л і товщина шару  $d$  в см, позначається як молярний коефіцієнт

поглинання, або молярний показник поглинання з розмірністю см/миллімоль.

Ця величина відображає оптичну щільність одномолярного розчину при товщині шару 1 см.

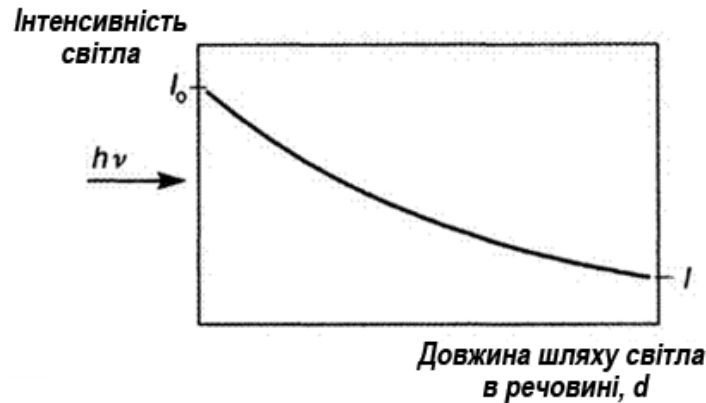


Рисунок 1.4. Залежність між інтенсивністю світлового випромінювання та його проходженням в речовині.

Таблиця 1.2.

Приклади залежності між поглинанням  $A$ , пропусканням  $T$  і оптичною щільністю  $E$

Інтенсивність світла $I$	Поглинання світла $A$	Пропускання світла $T$	Оптична щільність світла $E$
$I = I_0$	0 %	100 %	0,000
$I = 1/10 I_0$	90 %	10 %	1,000
$I = 1/100 I_0$	99 %	1 %	2,000

Закон Ламберта-Бера справедливий для всіх видів світлопоглинання, тобто як для електронного, так і для коливального і обертового способів збудження.

На практиці в більшості випадків можна отримати хорошу лінійну залежність між оптичною щільністю і концентрацією до величини оптичної щільності порядку 1,000: вище цього значення відзначається все зростаюче відхилення від лінійного закону. При необхідності результатів дуже високої

точності аналізу найкраще проводити з оптичними щільностями  $<0,5$ . Застосування закону Ламберта-Бера здійснюється згідно з такими двома рівняннями [16]:

$$\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d} \quad c = \frac{E}{\varepsilon \cdot d} \quad (1.4)$$

Таке рівняння дозволяє обчислити концентрацію з речовини на основі вимірної оптичної щільності  $E$ , якщо відомий молярний коефіцієнт поглинання цієї речовини. [11]

Однак на практиці найчастіше надходять таким чином, що визначають оптичну щільність  $E$  на розчинах різних відомих концентрацій з і графічно наносять на діаграму величини  $E$  щодо величин  $c$ .

При дії закону Ламберта-Бера, якщо прийняти товщину шару  $d$  за постійну величину, отримують пряму лінію (так як  $e$  є константа), і в ідеальному варіанті ця пряма проходить через нульову точку, як видно на рис. 1.4 [2].



Рисунок 1.5. Градувальний графік для кількісного аналізу.

Оскільки в молекулярній спектроскопії визначають тільки ослаблення світла  $I$  щодо вихідної інтенсивності  $I_0$ , то завжди доводиться проводити два окремих вимірювання для обох інтенсивностей світла. [29]

Тобто визначають спочатку  $I_0$ , вимірюючи інтенсивність емісійного випромінювання, що надходить на детектор від джерела без проби в поглинає осередку.





Рисунок 1.6. Принцип кількісного аналізу (визначення відгуків  $I_0$  та  $I_1$ )

Відповідний сигнал встановлюється на індикації приладу на 100% пропускання або, відповідно, на оптичну щільність 0,000. Всі сучасні пристрої розташовують для цієї мети кнопкою «автоматичного нуля» (Autozero). Потім відповідне вимір проводиться з пробєю в поглинає осередку і визначається ослаблена поглинанням інтенсивність  $I$ . Принцип кількісного аналізу наочно представлений у схемі на рис 1.3.

### 1.6. Методи підготовки зразків

В принципі спектральні дослідження можна проводити у всіх агрегатних станах речовини (твердому, рідкому, газоподібному) і в будь-яких сумішах, у вигляді плівки або розчину. Способи пробо-підготовки і методи вимірювання в ІК-спектроскопії значно відрізняються від тих, які використовуються в УФ і видимій області. Це пояснюється, як правило, набагато більш високим молярним поглинанням. Необхідні для аналізу кількості речовини обчислюються в міліграмах. Природно, в разі газів потрібна досить велика товщина поглинаючого шару, а в разі чистих рідин і твердих матеріалів, навпаки, набагато менша, так як щільність поглинає речовини вище. [31]

Вимірювання проводиться зазвичай в прохідному світлі. Це означає, що вікна кювети, в яку поміщається речовина, повинні бути прозорі для інфрачервоного випромінювання. Відповідними для цієї мети матеріалами можуть бути лужні галогеніди, наприклад NaCl, KBr і CsI. Загальною властивістю цих матеріалів є їх гігроскопічність. Це робить їх непридатними для аналізу водних розчинів, так як в контакт з водою перш прозорі вікна

стають молочно-каламутними. Галогеніди срібла ( $\text{AgCl}$  і  $\text{AgBr}$ ) хоча і нерозчинні у воді, але зате чутливі до ультрафіолетових променів.

### 1.7. ІК-спектроскопія відбиття

Звичайним методом дослідження в оптичній спектроскопії є вимірювання послабленого випромінювання що пройшло через пробу, тобто мова йде про спектроскопію пропускання. Крім цього, за допомогою інфрачервоного спектрометра можна аналізувати також випромінювання, відбите від поверхні матеріалу. Коли ІК-випромінювання потрапляє на поверхню зразка, воно або поглинається, або відбивається, або дифузно розсіюється. Кожна компонента випромінювання різної інтенсивності несе в собі певну спектральну інформацію. Для реєстрації спектра в умовах відбиття були розроблені спеціальні прийоми, в основі яких:

- повне внутрішнє відбиття (ПВВ);
- дзеркальне відбиття;
- відбиття при кутах падіння, близьких до площини;
- дифузне відбиття.

В умовах відбиття успішно реєструються спектри речовин, непрозорих для інфрачервоного випромінювання, аналіз яких в інших ситуаціях вимагає досить трудомісткого підготовчого процесу. До переваг цих способів дослідження можна віднести просту пробопідготовку (іноді без цієї операції взагалі можна обійтися) і нечутливість до товщини шару. Крім того, зразок при подібних вимірах не руйнується. Поверхня зразків можна вивчати безконтактно в природних умовах. Спектроскопія відбиття здатна вирішити багато проблем - від дослідження поверхні металів до якісних і кількісних аналізів пластмаси або ідентифікації слідів органічного або неорганічного порошку. [32]

У відбивної спектроскопії існує принципова відмінність між зовнішнім і внутрішнім відбиття. При зовнішньому відбиття проба контактує з оптично менш щільним середовищем, найчастіше з навколишнім повітрям, через яке і

проходить випромінювання. При внутрішньому відбитті взаємодія випромінювання з зразком відбувається при контакті зразка з поверхнею оптично більш щільного діелектрика.

У той час як відбивна спектроскопія з великими кутами падіння представляє собою особливий випадок дзеркального відбиття, при дифузному відбитті світло відбивається від поверхні в усіх напрямках. Дифузійне відбиття - це метод аналізу мікропроб від 100 мкг до 100 нг, який не вимагає складної пробопідготовки.

### **1.7.1. Зовнішнє відбиття в ІК-спектроскопії**

У техніці зовнішнього відбиття розрізняють дзеркальне і дифузне відбиття, а також відбиття при куті падіння, близькому до площини. Ці методи дослідження зразків дозволяють легко і швидко аналізувати тверді матеріали без складної попередньої пробопідготовки. Крім того, в цьому випадку виключається зміна структури зразка, яке може виникнути при розмелювання з КВг і в результаті стискаючого навантаження в штампі для пресування. Правда, інтерпретація спектрів відбиття складніше, оскільки в реальних зразках майже завжди виникає одночасно дзеркальне і дифузне и. Однак для практичного застосування часто буває досить формальної подібності між спектрами пропускання і відбиття. [33]

Відношення інтенсивностей відбитого і падаючого випромінювання називають коефіцієнтом відбиття (reflectance). Якщо зміна цього параметра графічно представити як функцію хвильового числа, то можна отримати таку ж спектральну інформацію, як і при розшифровці спектрів пропускання, з тією різницею, що в спектрі відбиття треба ще виділити складову показника заломлення. Згідно рівнянням Френеля, інтенсивність відбитого випромінювання залежить від показника заломлення зразка. Залежність енергії відбитого випромінювання від коефіцієнта заломлення призводить до викривлення смуг в спектрі відображення.

### 1.7.2. Дзеркальне відбиття

Зовнішнє, дзеркальне відбиття при малих кутах падіння використовується для якісного і кількісного аналізу поглинаючих покриттів на поверхнях металів і неметалічних матеріалів, що відбивають інфрачервоні промені. Принцип дзеркального відбиття заснований на тому, що випромінювання спектрометра за допомогою системи дзеркал прямує на поверхню зразка і відбивається від неї під тим же самим кутом. Потім випромінювання потрапляє на детектор спектрометра. Таким чином, інфрачервоний промінь пронизує покриття і відбивається від гладкої поверхні металу. При проникненні в поверхневий шар відбувається часткове поглинання енергії випромінювання в результаті його взаємодії з молекулами покриття. В результаті отримують спектр пропускання досліджуваного матеріалу (рис. 1.6).

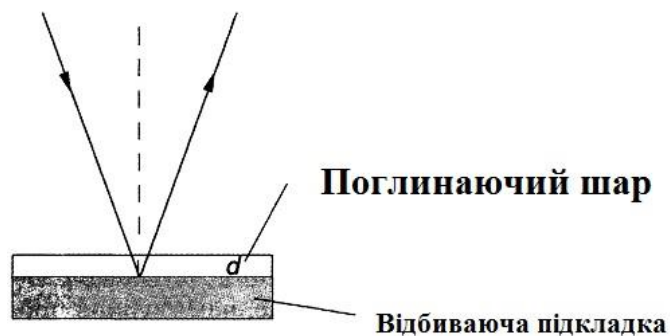


Схема зовнішнього дзеркального відображення

Рис. 1.7. Схема зовнішнього дзеркального відбиття.

Перевага описаного методу в порівнянні з технікою повного внутрішнього відбиття полягає в тому, що зразки не контактують ні з яким іншим кристалічним матеріалом, а сам досліджуваний шар не обов'язково повинен мати гладку поверхню. При цьому можна аналізувати покриття товщиною від 1 до 100 мкм. [34-38]

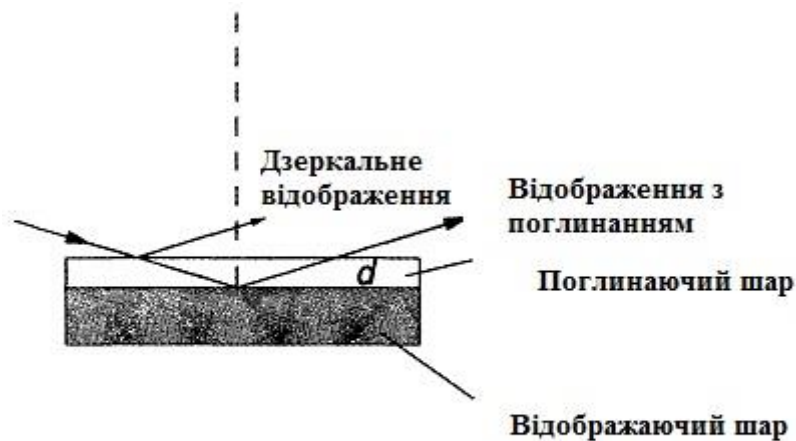
### 1.7.3. Спектроскопія ковзного відбиття

У міру збільшення кута падіння променя зростає глибина його проникнення і зв'язане з нею поглинання. Це можна використовувати для

дослідження дуже тонких поверхневих шарів (рис. 5.19). Ефективна довжина шляху випромінювання, що проникає в середовище з товщиною шару  $d$ , дорівнює:

$$l = 2d / \cos \alpha, \quad (1.5)$$

Для кутів падіння  $> 85^\circ$ , коли величина  $\cos \alpha$  «швидко наближається до нульового значення, будь-яке збільшення кута падіння викликає збільшення глибини проникнення і, отже, призводить до посилення поглинання в відбитому випромінюванні. Інтенсивність спектральних смуг зростає також при використанні поляризованого світла. Для відображення від металевої поверхності оптимальною є  $90^\circ$ -на поляризація випромінювання.



**Принцип спектроскопії ковзного відбиття**

Рис. 1.8. Схема ковзного відбиття.

Техніку ковзного відбиття використовують для дослідження тонких шарів на гладкій поверхні, що відбиває. Ця методика особливо зручна для реєстрації спектрів поверхонь з товщиною шару приблизно від 0,1 до 10 мкм.

Такі дослідження необхідні у виробництві покриттів і напівпровідників, для дослідження тонких плівок на металевій поверхні. Але оскільки ці спектри містять компоненти і поглинання, і дзеркального відбиття, то кількісний аналіз тут утруднений. Компонента дзеркального відбиття завжди присутня в спектрі і не залежить від досліджуваної речовини.

#### 1.7.4. Дифузне відбиття

На відміну від дзеркального відбиття на ідеально гладких поверхнях, дифузне відбиття виникає на «ідеально» шорсткій поверхні. Принцип вимірювання дифузного відбиття заснований на фокусуванні ІК-випромінювання еліпсоїдним дзеркалом на поверхні зразка, що знаходиться у відкритій чашці, як показано на рис. 5.21. Потім дифузно-відбите від зразка випромінювання збирається другим еліпсоїдним дзеркалом і за допомогою плоского дзеркала направляється до детектора спектрометра.

Для реєстрації спектра порівняння замість проби використовується матеріал з коефіцієнтом відбиття близьким до 1. Спочатку записують однопроменеві спектри еталону і зразка, а потім аналогічно тому, як це відбувається при визначенні спектра пропускання, визначають однопроменевий спектр дифузного відбиття зразка.

Методом дифузного відбиття на Фур'є-спектрометрі можна аналізувати проби, які не піддаються дослідженню в прохідному світлі. Цей метод не вимагає великої пробопідготовки і тому в багатьох випадках дає значну економію часу. Він знаходить застосування переважно для аналізу порошків, органічних та синтетичних гранул. Даний метод використовується у більшості вимірювальних засобів призначених дослідження оптичних характеристик сипучих речовин, що містять крупні фракції, та використовується для дослідження багатьох зернових культур.

Як і при використанні методу ПВВ, тут теж необхідно мати на увазі, що глибина проникнення випромінювання в зразок залежить від довжини хвилі. У порівнянні зі спектрами пропускання, у спектрів відбиття в результаті збільшення глибини проникнення інтенсивність смуг поглинання зростає в довгохвильовій спектральній області. [17]

Однією з головних проблем при роботі з дифузним відбиттям є спотворення форми спектральних смуг через присутність у відбитому випромінюванні дзеркальної компоненти (відбиття Френеля). При опроміненні зразка якась частина падаючого світла відбивається

безпосередньо від його поверхні, причому кут відбиття дорівнює куту падіння. Ця частина випромінювання не поглинається пробою і тому не містить ніякої спектральної інформації. Так як кут падіння і, відповідно, кут відбиття для цієї частини випромінювання відомий, то можна зменшити її вплив, використовуючи позаосьову конструкцію дифузного відбиття.

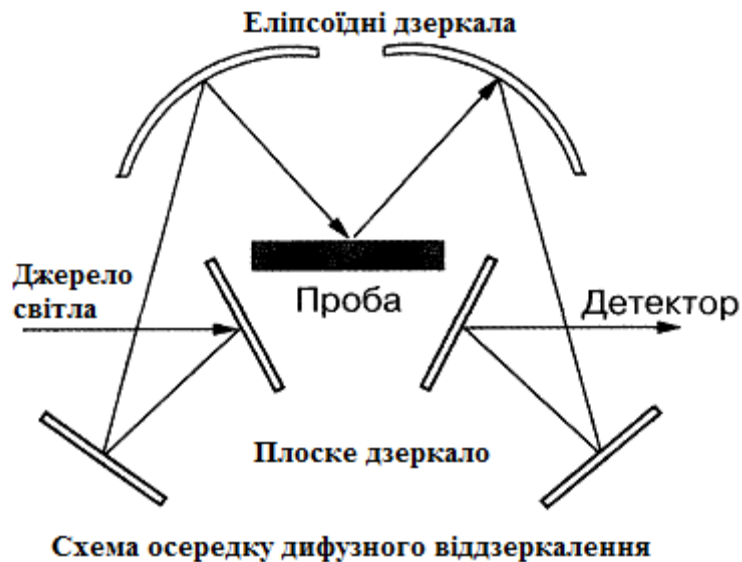


Рис. 1.9. Схема комірки дифузного відбиття.



Рис. 1.10. Дзеркальне відбиття (Френеля) від поверхні частинок.

Крім цього, промені можуть багаторазово відбиватися від поверхні частинок під різними кутами і ці кути можуть бути будь-якими (рис. 5.22). Ця частина випромінювання оптично може не відрізнятися від компоненти дифузного відбиття. Як правило, тут допомагає розведення проби не

поглинає речовиною, наприклад порошком КВг. Ще одну складність створюють іноді сильно поглинають зразки зі слабким сигналом відображення. Низьке відношення сигнал / шум в отриманих спектрах іноді вдається поліпшити за рахунок подовження періоду вимірювання або при використанні більш чутливих детекторів. [39]

Накладення дзеркального і дифузного відбиття призводить до згаданих вище асиметричним спотворень смуг в спектрах дифузного відбиття. Для інтенсивних смуг поглинання (зазвичай нижче 2000 см<sup>-1</sup>) вимірний спектр представляє собою суміш дифузного і дзеркального відображення, а смуги мають форму похідною. За допомогою математичної обробки (перетворення Крамерса - Кроніга) можна скорегувати спектри, спотворені через високу частку у дзеркальному відображенні.

### **1.8. Перетворення Крамерс - Кроніга**

На відміну від спектрів пропускання, спектри відбиття містять дві складові - коефіцієнт заломлення і коефіцієнт екстинкції, що сильно ускладнює їх інтерпретацію. Зв'язок між відбиттям і заломленням світла описується рівняннями Френеля. Ці рівняння визначають коефіцієнти відбиття і пропускання як функцію показників заломлення і кутів падіння і заломлення для випромінювання, поляризованого паралельно і перпендикулярно площині падіння.

Оскільки поверхня, що відбиває також і поглинає, на додаток показника заломлення враховують і коефіцієнт поглинання. Складова показника заломлення виділяється з спектра шляхом складного числового інтегрування. В результаті так званого перетворення Крамерса-Кроніга експериментальний спектр трансформується в звичайний спектр пропускання. [25]

На рис. 1.11 представлений спектр полістиролу, отриманий методом дифузного відбиття. Сильне спотворення смуг в спектрі викликано високою часткою дзеркального відображення.



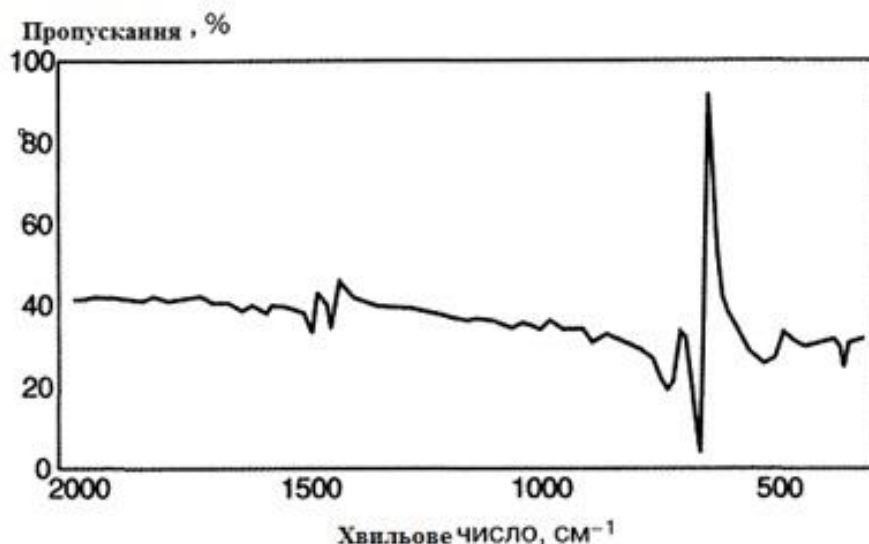


Рис. 1.11. Спектр дифузного відбиття полістиролу.

Після корекції з використанням перетворення Крамерса-Кроніга отримують спектр, більш придатний для порівняння із спектром пропускання (див. рис. 1.12). Ширина і інтенсивність смуг в спектрах дифузного відбиття органічних речовин сильно залежать від розміру частинок зразка. Для поглинаючих неорганічних речовин, що володіють високим коефіцієнтом заломлення, зміна спектрів в залежності від розміру часток проявляється ще виразніше

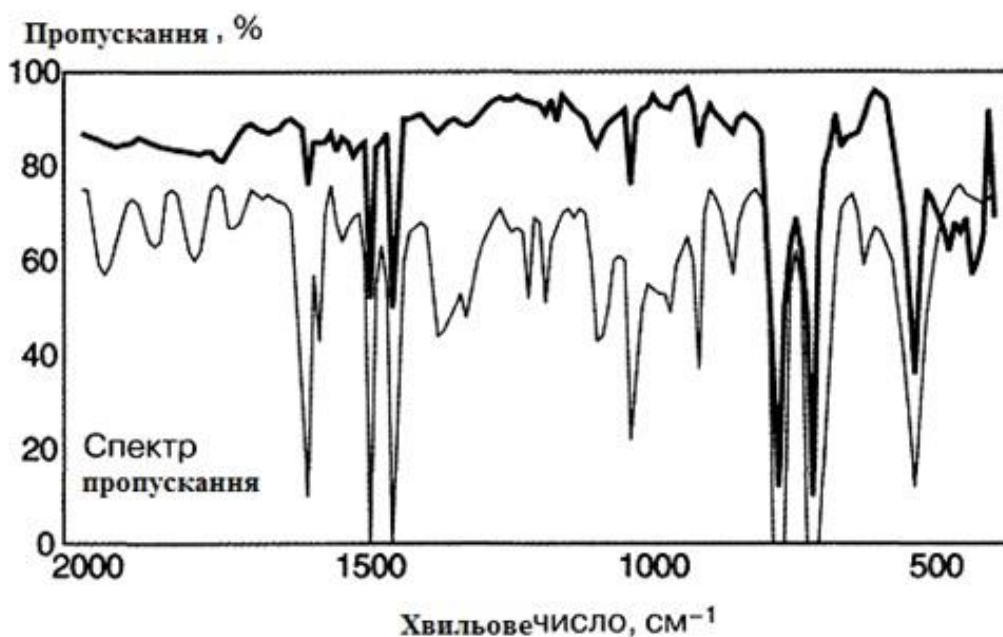


Рис. 1.12 Спектр дифузного відбиття полістиролу після перетворення за Крамерса-Кронігом в порівнянні із спектром пропускання.

Метод дифузного відбиття використовують зазвичай для якісних і напівкількісних визначень. Частка енергії дзеркального відбиття, яка не залежить від товщини шару, ускладнює проведення кількісного аналізу. Досить успішні кількісні вимірювання можливі при використанні рівняння Кубелкі-Мунка:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\varepsilon c}{s} \quad (1.6)$$

Це рівняння являє собою аналог закону Ламберта-Бера для дифузного відбиття і названо іменами його авторів. Воно справедливо для ідеальної, нескінченно розведеної проби в не поглинаючій матриці.  $R$  - це відносне відбиття проби при теоретично нескінченній товщині шару, яка на практиці становить близько 2 мм.  $S$  - це коефіцієнт розсіювання, що залежить від розміру часток досліджуваного зразка. [19]

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

Спостережувані смуги поглинання в інфрачервоній області спектра містять переважно інформацію про внутрішні рухи молекул. Майже кожна хімічна сполука має свій власний спектр, який неможливо переплутати ні з яким іншим, так що речовини можна ідентифікувати по «відбитками пальців». Одночасно хімічно і структурно близькі з'єднання мають багато схожих і загальних ознак в ІК-діапазоні, тому незнайомі з'єднання можна визначати по аналогічним спектрами відомих речовин. Поряд з якісним аналізом, ІК-спектроскопія при відповідному калібруванні цілком підходить і для проведення кількісних вимірів.

Завдяки використанню техніки на основі перетворення Фур'є вдалось значно розширити інформаційні можливості спектрів. У результаті досягнень на порядок кращих меж виявлення і високій швидкості реєстрації в поєднанні з використанням ПК були відкриті нові області застосування ІЧ-спектроскопії, які до сих пір були абсолютно недоступні традиційним дисперсним системам.

Основні переваги методики на основі перетворення Фур'є складаються втому, що, по-перше, всі довжини хвиль реєструються детектором одночасно (перевага мультиплексна) і, по-друге, світловий потік не обмежений вузькою щілиною (перевага в світлосилі). Завдяки використанню необхідного для Фур'є-перетворень комп'ютера, який переводить спектр в цифрову форму, відкривається маса нових можливостей застосування сучасних систем електронної обробки даних. В результаті накопичення і збереження спектрів вдається навіть у найнесприятливіших умовах отримати відмінні спектри високої інформативності.

У сфері аналітичних досліджень виробничих процесів і технологій ці методи переживають сьогодні, так як є універсальним засобом якісного і кількісного аналізу будь-яких видів основних і побічних компонентів в рідких, порошкоподібних і гранульованих матеріалах, до яких можна віднести і більшість зернових культур.

## **РОЗДІЛ 2. БУДОВА ТА ПРИНЦИП ДІЇ АНАЛІЗАТОРІВ ПРИЗНАЧЕНИХ ДЛЯ РОБОТИ В БЛИЖНІЙ ІНФРАЧЕРВОНІЙ ОБЛАСТІ ДОВЖИН ХВИЛЬ**

### **2.1. Основні компоненти аналітичних спектрометрів у видимій та ІЧ областях спектра.**

У спектроскопії видимої та ІЧ частини спектру розрізняють два види приладів: фотометр і спектрометр.

Фотометри при обраних довжинах хвиль вимірюють поглинання, причому довжина хвилі вибирається за допомогою оптичних фільтрів в ході променів. Такі пристрої використовуються для кількісних аналізів і не призначені для реєстрації спектрів. [17]

Спектрометри послідовно і автоматично реєструють окремі довжини хвиль, причому довжина хвилі встановлюється за допомогою дифракційної решітки. Щоб компенсувати відмінності залежно від довжини хвилі інтенсивності світла  $I_0$ . Спектрометри можуть мати двопроменеве виконання.

#### **2.1.1. Конструктивні особливості джерел освітлення**

Як джерела світла в видимій та ІЧ областях знаходять застосування випромінювачі або із суцільним, або з лінійчатим спектром. Випромінювачі з лінійчатим спектром можуть використовуватися тільки в фотометрах, де окремі лінії виділяються за допомогою оптичних фільтрів. Відповідні фільтри з шириною смуг від 10 до 15 нм використовуються для кожної ділянки спектру. Випромінювачам із суцільним спектром потрібно монохроматор для спектрального розкладання променів.

Якщо доводиться використовувати всю спектральну область при наявності одного-єдиного випромінювача, то в такому випадку відповідними вважаються лампи розжарювання (найчастіше із вольфрамовою ниткою) чи потужні світлодіоди ( $T \approx 2300-2800$  K).



Рисунок 2.1. Спектральний розподіл випромінювання вольфрамової лампи розжарювання (кольорова температура 2842 К).

Випромінювач у вигляді лампи розжарювання з вольфрамовою ниткою і з внутрішнім дзеркалом-відбивачем (покриття з алюмінію на внутрішній стороні скляної колби має температуру розжарення близько 2500 К. Максимум випромінювання відповідає довжині хвилі  $\lambda_{\text{max}} = 1,3$  мкм. Основна частина енергії випромінюється хвилями з  $\lambda = 0,8-3,5$  мкм. На території СНД в аналітичних приладах використовуються лампи інфрачервоного випромінювання типів ЗС-1 (127 В, 500 Вт), ЗС-2 (220 В, 250 Вт), ЗС-3 (220 В, 500 Вт). [С.82]

### 2.1.2. Види диспергуючих елементів

Пристрій для виділення із спектру джерела випромінювання необхідних довжин хвиль - це найбільш важлива частина спектрального приладу, так як саме воно здійснює розкладання випромінювання складного складу на необхідні складові, тобто утворює спектр. Характеристики даного пристрою поряд з властивостями оптичної системи в основному визначають якість зображення спектральних ліній [23].

Для цієї мети в інфрачервоних аналізаторах застосовують фільтри, монохроматори, інтерферометри і деякі інші пристрої [1].

З фільтрів найбільшого поширення набули інтерференційні фільтри. Простота, зручність в роботі і висока швидкість аналізу фільтрових

аналізаторів поєднуються в них з можливістю виділяти випромінювання досить широкого діапазону довжин хвиль з досить високою монохроматичністю [24]. Ширина спектральної смуги, що виділяється інтерференційними фільтрами, які використовуються в інфрачервоних аналізаторах, становить близько 10 нм [1]. Конструктивно фільтр являє собою інтерферометр Фабрі-Перо з малою відстанню між напівпрозорими дзеркалами, розділеними тонким діелектричним шаром [24]. Дані фільтри можуть використовуватися для отримання як фіксованих значень довжин хвиль, відповідних максимуму пропускання, так і змінних значень, використовуваних в скануючих системах. У першому випадку зазвичай деякий набір фільтрів встановлюють в поворотному диску, щоб потік променів падав на них перпендикулярно [21]. Для отримання змінних значень довжин хвиль можливі різні варіанти, наприклад, використання клиновидного фільтра, переміщення якого перпендикулярно первинного пучку випромінювання дозволяє змінювати просвічує товщину фільтра, а відповідно, і різниця ходу променів, отримуючи різні значення довжин хвиль [3]. Однак такі фільтри складні у виготовленні і мають занадто широкі смуги пропускання, тому зазвичай використовують плоскі фільтри, змінюючи їх кут нахилу по відношенню до просвічує пучку променів для сканування ділянок спектра [1]. Недоліки інтерференційних фільтрів в тому, що вони мають значний фон поза смуг пропускання, а положення і ширина цих смуг, що визначають роздільну здатність, залежать від кута падіння випромінювання на фільтр [23]. До того ж для інтерференційних фільтрів характерні світлові втрати при проходженні випромінювання. Крім того, в приладах з фіксованими довжинами хвиль число можливих значень довжин хвиль обмежено числом фільтрів і, на відміну від скануючих систем, не можна отримувати похідні спектрів, що також обмежує їх можливості [1].

Більш універсальними, але і більш дорогими є прилади з монохроматором, в якості яких можуть використовуватися призми, дифракційні решітки або їх поєднання.

Сучасні монохроматори містять дифракційні ґратки, якість яких визначається, крім іншого, розміром і числом штрихів. У монохроматора є вхідні і вихідна щілини. При традиційному застосуванні через вихідну щілину з спектра виділяється одна-єдина довжина хвилі, тобто ми маємо справу з монохроматичністю. Світло з вихідної щілини монохроматора потрапляє в камеру зразка. Світло буде володіти тим більшою монохроматичністю, ніж більш вузьку щілину вдається встановити. Виходить з щілини променистий потік має, таким чином, якусь кінцеву «спектральну ширину», порядок величини якої становить від 0,5 до 2 нм і яка обмежує точність визначення положення смуг спектра поглинання. [20]

### **2.1.3. Основні типи фотодетекторів**

Як приймачі, або приймально-реєструючих пристрої, служать фотоелектронні помножувачі (ФЕУ), ПЗЗ-матриці або фотодіоди. Їх область застосування простирається від ультрафіолету і видимого випромінювання до ІК-ділянки спектра. Всі детектори, як і людське око, мають залежною від довжини хвилі чутливістю.

Внаслідок низької потужності джерел випромінювання одним з головних вимог до приймачів є їх висока чутливість. Матеріали, використовувані в приймачах, повинні з мінімальними втратами поглинати падаюче випромінювання і ефективно перетворювати його в інші види енергії [24].

Приймачі інфрачервоного випромінювання діляться на дві групи: теплові та квантові (фотонні). Перша група включає термоелементи (спай різнорідних металів, в якому при нагріванні виникає е.д.с., змінюється в залежності від температури), болометри (опору з великим температурним коефіцієнтом, принцип дії яких заснований на зміні електричного опору чутливого елемента при нагріванні його унаслідок поглинання випромінювання), а також пневматичні приймачі (оптико-акустичні приймачі, принцип дії яких заснований на підвищенні тиску в камері

внаслідок поглинання випромінювання, що прив дит до деформації мембрани мікрофона, перетворюється в електричний сигнал) [2, 23]. Такі приймачі реагують на кількість енергії, витраченої на нагрівання приймального елемента, яка зазвичай перетворюється в електричну. До другої групи належать квантові приймачі з внутрішнім фотоефектом, що реагують на кількість фотонів, поглинутих прийомним елементом, які також виробляють електричний сигнал і тому називаються фотоелектричними. Найбільшого поширення з них отримали фоторезистори і фотодіоди [24].

Термічні елементи за своєю природою є тепловим пристроєм, тому він надзвичайно малоефективний для вимірювання дуже малих змін температури в ІК-спектрометрі. Термоелементи і болометри мають більшу чутливість при меншому розмірі приймача і меншою теплоємності. Для підвищення чутливості і зменшення шумів вони зазвичай працюють в вакуумі. Чутливість оптико-акустичного приймача приблизно того ж порядку, що і у інших теплових приймачів, але вимоги до фокусування на приймальний майданчик не настільки жорсткі. [47]

У квантових приймачах окремі фотони збуджують електрони, які переходять з валентної зони в зону провідності, і приймач стає провідником

Принцип дії фоторезистора заснований на зміні електричної провідності чутливого шару приймача при його опроміненні і значному зростанні струму в ланцюзі за рахунок появи фотоелектронів. Фоторезистори мають малою масою і розмірами [23]. Такі приймачі з внутрішнім фотоефектом, як PbS, PbSe, CdS, InSe, а також напівпровідники, леговані різними домішками, в 10-100 разів чутливіші, ніж термоелектричні, але вони ефективні тільки в обмежених областях довжин хвиль, тому їх можна використовувати тільки в спеціальних цілях, але саме в ІК-області спектра їх застосування найбільш доцільно. Чутливість і спектральна область роботи цих приймачів можуть бути поліпшені охолодженням до температури рідкого азоту. Так як на чутливість цих фотоприймачів впливає температура, їх зазвичай термостатують, використовуючи спеціальні електронні схеми.



Незважаючи на цей недолік, їх вкрай малий час відгуку робить ці приймачі вельми привабливими для ряду цілей [2]. Особливістю фоторезисторів є нелінійність характеристики відгуку [24].

Фотодіод є структурою, що складається з напівпровідників р- і п-типів з проміжним перехідним шаром. Принцип роботи заснований на виникненні під дією енергії випромінювання електронно-доручених пар, поділених переходом і утворюють фотострум. Найбільшого поширення набули кремнієві і германієві фотодіоди [23]. Спектральні характеристики фотодіодів подібні характеристикам фоторезисторів з аналогічних матеріалів, для них також характерно малий час відгуку, яке може бути навіть менше, ніж у фоторезисторів. З різних типів фотодіодів найбільш стабільні характеристики мають кремнієві [24]. При роботі в короткохвильовій частині ближній інфрачервоній області від 800 до 1100 нм застосовують кремнієві напівпровідникові приймачі, тому що їх чутливість в зазначеній галузі спектра значно вище, ніж фоторезистора з сульфиду свинцю [1]. Крім того фотодіоди компактні, більш вібростійкі, і їх застосування в спектральних приладах слід вважати перспективним.

## **2.2. Огляд схемних рішень компоновки БЧ-аналізаторів спектру**

Принцип дії всіх БЧ-аналізаторів базується або на вимірюванні спектру пропускання, або спектру дифузного відбиття зразків, на основі якого здійснюється обробка результатів вимірювань та представлення їх в певній формі. Існуючі на сьогоднішній день БЧ-аналізатори можна розділити на кілька груп по конструктивними особливостями та застосованим в них схемним рішенням та методах аналізу.

Існує два основних сучасних конструктивних рішення що знайшли застосування в спектроскопії (в тому числі і в БЧ-аналізаторах). [21]

На рис. 2.2 представлена в спрощеному вигляді конструктивна схема оптичної системи звичайного однопроменевого спектрофотометра, у якого поліхромний світло джерела випромінювання фокусується на вхідну щілину

монохроматора (призма або дифракційна решітка). З монохроматора світло виходить з відповідно вузькою смугою, яка визначається шириною щілини. Оптична щільність проби встановлюється на основі вимірних інтенсивностей світла - без проби і з пробю в ході променів. Таке конструкційне виконання добре підходить для вимірювання оптичної щільності при постійній довжині хвилі.

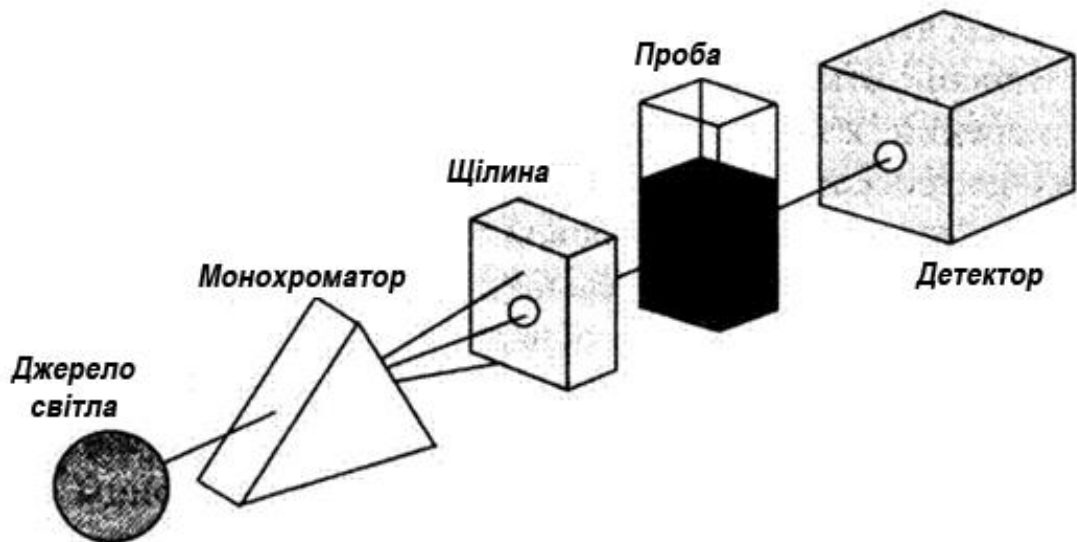


Рисунок 2.2. Спрощена схема оптичної системи традиційного однопроменевого спектрального фотометра.

На практиці ж часто потрібно вимірювати різні проби при різних довжинах хвиль або реєструвати спектри цих проб, що краще робити за допомогою спектрофотометрів з діодною матрицею. [23]

Діодна матриця складається з ряду фотодіодів, розміщених поруч на кремнієвому кристалі. Такого роду матриця, в залежності від конструктивного виконання, містить, наприклад, 328, 512 або 1024 фотодіодів, що забезпечують спектральний дозвіл від 1 до 2 нм. Потрібен певний число фотонів для генерації мінімального сигналу на фотодіоді. З урахуванням інтенсивності падаючого світла час може вимірюватися наносекундами (якщо використовується лазер) або мілісекундами (при більш слабких джерелах випромінювання). Технологія створення діодних матриць

близька до виробництва схем з надвисокою ступенем інтеграції. Кремнієві діоди демонструють високу стабільність при постійній температурі. [22]

Рисунок 2.3 показує в спрощеному варіанті оптичну схему спектрофотометра з діодним матрицею. Весь світ проходить через пробу і фокусується на вхідній щілині поліхроматор. Диспергируючий елемент викликає спектральне розкладання світла, але, на відміну від монохроматора, вихідна щілина тут відсутня. Замість цього діодний матриця таким чином позиціонується в спектрально розкладеному світлі, що вона перекриває всю спектральну область. При цьому до кожного діода віднесена певна вузька область спектра.

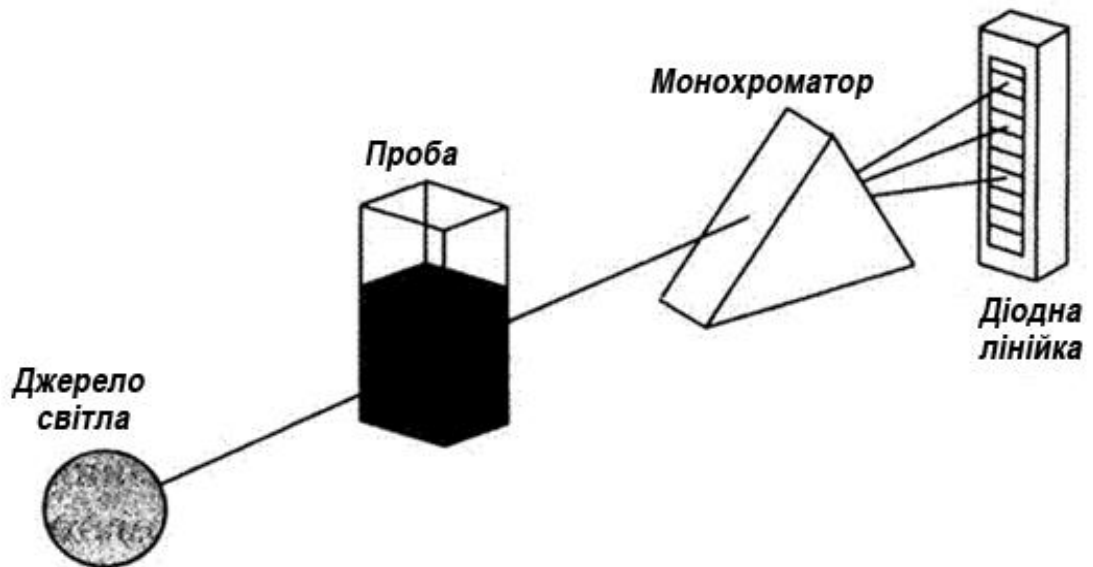


Рисунок 2.3. Спрощена схема оптичної системи спектрофотометра із діодною матрицею.

Ширина смуги на кожен діод є функція розміру вхідної щілини і дисперсії поліхроматор, а також ширини окремого діода. Роль вихідної щілини в монохроматорі тут бере на себе геометрія кожного окремого діода. На відміну від традиційних спектрофотометрів, проба і диспергируючий елемент в ході променів міняються місцями, в зв'язку з чим таку конструкцію нерідко називають інверсної оптикою. [21]

### 2.3. Методи вимірювання параметрів зразків

В зв'язку з тим, що основою для наших дослідів був макет на базі БІЧ спектрофотометра «Інфраскан-105», який має конструктивну особливість розміщення монохроматора перед досліджуваним зразком, для розробки перетворювача була вибрана схема інтеграції в спектрофотометр що потребувала мінімальних змін конструкції засобу вимірювань, із збереженням характеристик оптичної системи приладу (рис 2.4).

Використовуючи дане конструктивне рішення, в залежності від поставленої задачі і агрегатного стану зразка, можна вимірювати як спектр пропускання, так і спектр дифузного відбиття зразків, причому як мінімум двома способами (рисунок 2.5). [26-27]

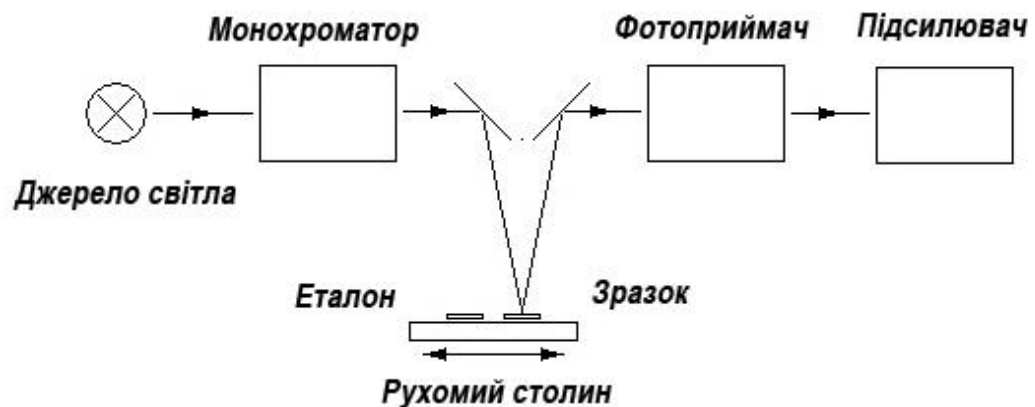


Рисунок 2.4. Блок-схема однопроменевого спектрофотометра з фокусуванням на зразку вузької області спектра після монохроматора і надалі вимірюванням рівня сигналу.

Кожен з методів вимірювання спектра накладає свої вимоги до спектрального діапазону і системи детектування, володіючи своїми перевагами і недоліками. Таким чином важливу роль грає не тільки шлях проходження оптичного випромінювання в системі, але і його енергетичні характеристики, та наявність додаткових викривлень в оптичній системі спричинених аберациями, недостатнім юстируванням оптичних елементів та сторонніми впливами (вібрація, удари, різкі зміни положення приладу в просторі). [25]

Для вимірювання дифузного відбиття найчастіше використовується спектральний діапазон от 1,1 до 2,5 мкм (від 9091 до 4000  $\text{см}^{-1}$ ). Це обумовлено, в першу чергу, тим, що поглинання речовиною інфрачервоного випромінювання збільшується зі збільшенням довжини хвилі.

До переваг цього методу можна віднести більш явну спектральну інформацію, наприклад, смуги білка, жиру, вологи в зернах злакових в цьому діапазоні сильніше виражені, ніж в більш короткохвильовій області, що в свою чергу дозволяє використовувати фільтрові аналізатори, що діагностують від 4 до 20-30 точок в спектрі.

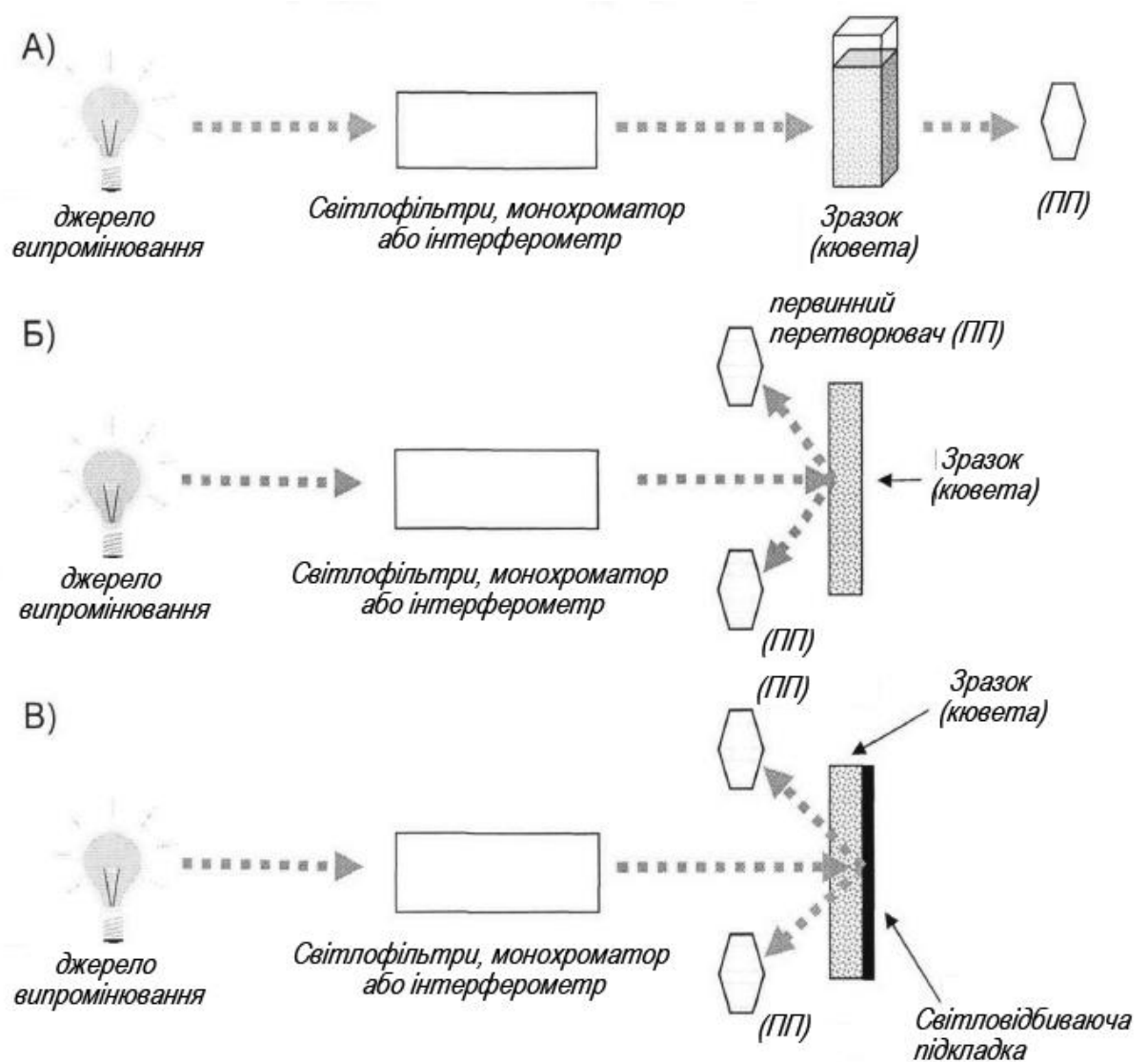


Рисунок 2.5. Основні методи вимірювання зразків: А - пропускання, Б - дифузне відбиття, В - комбінований (дифузне відбиття + пропускання)

До недоліків можна віднести необхідність тонкої і стандартизованої пробопідготовки, часто і з попереднім сушінням. Однак існують розробки, що дозволяють аналізувати незбиране зерно по спектру дифузного віддзеркалення. [29]

Для вимірювання показника пропускання, навпаки, занадто сильне поглинання незручно, оскільки змушує використовувати кювети з дуже малими оптичними товщинами. Характерний спектральний діапазон для цього методу вимірювання - від 0,75 до 1 мкм (від 13333 до 9091  $\text{cm}^{-1}$ ), однак найчастіше повний спектральний діапазон приладів починається навіть нижче 0,75 мкм, в області видимого світла. [30-32]

Використання даного спектрального діапазону дозволяє вимірювати спектри пропускання зразків з використанням кювет з оптичним шляхом 20 мм і більше, що полегшує практичне використання приладів і кювет, а також дозволяє аналізувати багато видів культур, зокрема зерно пшениці без розмолу.

До переваг даного методу слід, в першу чергу, віднести простоту проведення аналізу, можливість застосування більш простих, ефективних і дешевих матеріалів, джерел випромінювання і детекторів. Зокрема, галогенні лампи, що традиційно застосовуються в БІЧ-спектроскопії мають максимум світності якраз в цьому діапазоні, а кремнієвий напівпровідниковий детектор, найбільш чутливий з використовуваних, має максимум спектральної чутливості також в цьому діапазоні. [15]

Крім традиційно застосовуваних у БІЧ-спектроскопії галогенних ламп можливе використання інфрачервоних світлодіодів, що дозволяє розробити дуже компактні портативні прилади. Також полегшується використання волоконної оптики, можливе використання більш довгих світловодів. [24]

Використання даного спектрального діапазону змушує виробників створювати прилади, які отримують широкосмугову спектральну інформацію (скануючі прилади) і використовувати спеціальні математичні методи. Однак на сьогоднішній день техніка і математика дозволяють реалізувати переваги

роботи в даному спектральному діапазоні і більшість випущених БЧ-аналізаторів використовує саме цю ділянку спектру.

## 2.4. Метод виділення робочих довжин хвиль із спектру джерела випромінювання

В даний час існує три основних типи конструктивних рішень, застосовуваних у БЧ-аналізаторах, що дозволяють виділяти випромінювання із необхідними довжинами хвиль із джерела з широким спектром випромінювання.

### 2.4.1 Застосування світлофільтрів для виділення довжин хвиль

Найбільш простим і дешевим у виробництві є використання інтерференційних світлофільтрів. Прилади на їх базі з'явилися одними із перших, однак продовжують випускатися і сьогодні. Як правило, фільтрові аналізатори містять від 4 до 30 світлофільтрів, об'єднаних у обертову турель. Прикладом таких приладів можуть служити БРПС-аналізатори "Instalab 600", вироблені американською компанією Dickeyjohn, а також російські прилади "Спектран-119", що випускаються ВАТ "ЛОМО".

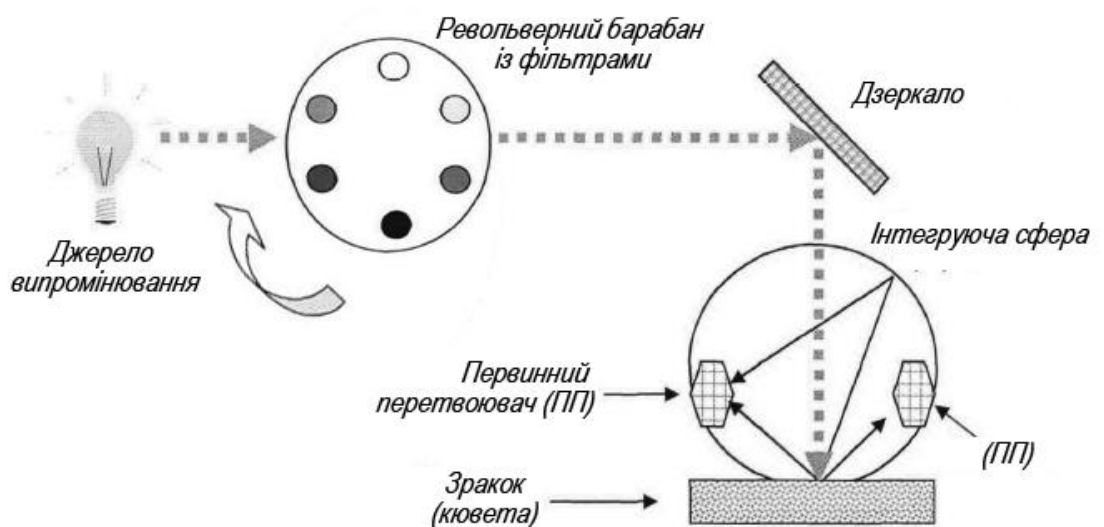


Рисунок 2.6. Принципова схема роботи фільтрового аналізатора із фіксованими фільтрами та інтегруючою сферою в системі детектування

Першими з'явилися БЧ-аналізатори з використанням саме фільтрового методу виділення довжин хвиль. До переваг цього методу можна віднести простоту конструкції і, отже, її відносну дешевизну. До недоліків – обмежену спектральну інформацію, якої, в деяких випадках, може бути недостатньо для забезпечення високої точності аналізу або для розробки градуювальних моделей для складних об'єктів і показників. Принципова схема роботи фільтрового аналізатора приведена на рисунку 2.3. [27]

#### **2.4.2 Скануючі БЧ-аналізатори**

Технічно більш складними і дорогими, але такими що дозволяють, отримувати набагато більш повну спектральну інформацію, є скануючі БЧ-аналізатори. Це прилади, що використовують дифракційну решітку або інтерферометр (ІЧ-Фур'є спектрометри).

Раніше в деяких системах для отримання монохроматичного пучка випромінювання застосовувалися призми, однак зараз вони вже не використовуються, оскільки сильно поступаються монохроматорам і тим більше інтерферометрам, через істотне ослаблення випромінювання, пов'язаного з поглинанням матеріалом призми.

Прикладом аналізаторів, що використовують дифракційну решітку, може служити БЧ-аналізатор шведської компанії «FOSS TECATOR» «Infratec-1241», російський аналізатор «Інфраскан-105». До приладів, що використовують інтерферометр, можна віднести російський БЧ-аналізатор «ІнфраЛЮМ ФТ-10». [14]

Основна перевага і перевага приладів цього класу перед фільтровими БЧ-аналізаторами, це більша кількість і якість отриманої та аналізованої спектральної інформації. До недоліків можна віднести більш високу вартість. Також, перевагою ІЧ-Фур'є спектрометрів в порівнянні з приладами, які використовують дифракційну решітку, є принципова неможливість збою прив'язки пристрою до довжин хвиль, дуже висока точність установки довжин хвиль, а також більш висока світлосила. [16]



Зі збільшенням дозволу дифракційна решітка все більш обрізає світловий потік, принцип же ІЧ-Фур'є спектроскопії дозволяє при будь-якому дозволі дифракційної решітки використовувати повну світлосилу.

Схеми роботи аналізаторів з використанням монохроматора і інтерферометра наведені на рисунках 2.4 та 2.5 відповідно.

Як джерело випромінювання в переважній кількості БЧ-аналізаторів використовується галогенна лампа розжарювання. Вона має суцільний спектр випромінювання від видимої області до 2,5 мкм, що визначає її використання у більшості типів БЧ-аналізаторів.

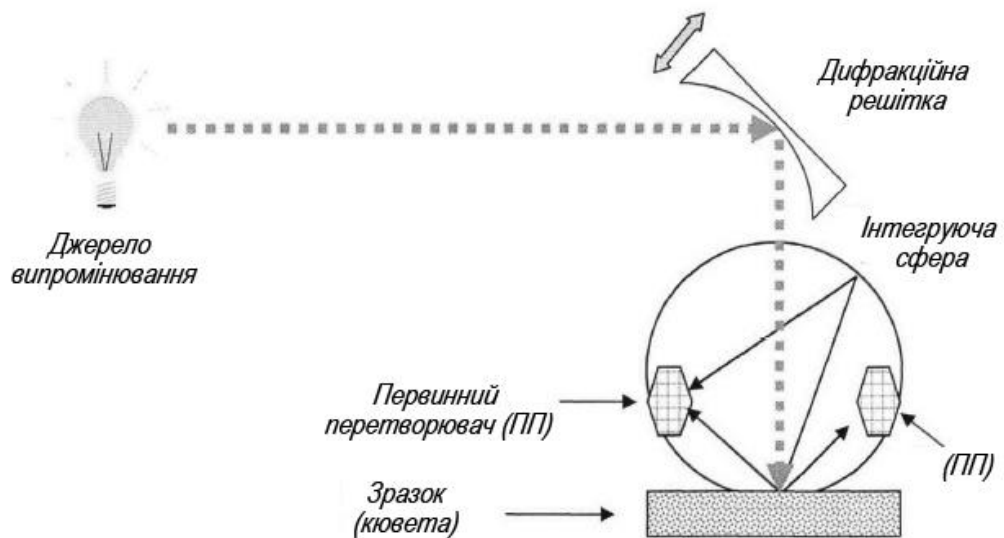


Рисунок 2.7. Принципова схема роботи БЧ-аналізатора з увігнутою дифракційною решіткою та інтегруючою сферою в системі детектування.

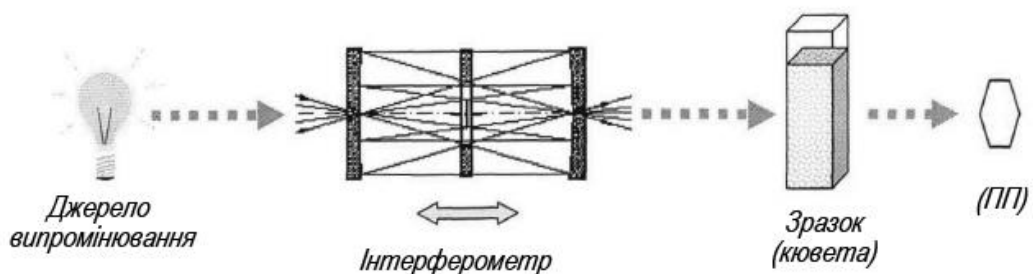


Рисунок 2.8. Принципова схема роботи БЧ-аналізатора з використанням інтерферометра. На малюнку приведена схема інтерферометра типу «подвійне котяче око».

Максимум інтенсивності випромінювання галогенною лампи лежить близько 900 нм, що дозволяє домогтися максимальної ефективності систем, що вимірюють спектр пропускання зразків. В якості джерела випромінювання також можливе використання інфрачервоних світлодіодів, проте область їх застосування обмежена діапазоном від видимій області спектру до приблизно 1400 нм, хоча таке використання є досить перспективним з точки зору зменшення масогабаритних характеристик кінцевого приладу. [37]

## 2.5. Первинні перетворювачі та допоміжні пристрої

Загальну будова БІЧ-аналізаторів, незалежно від принципу вимірювання і технічних пристроїв, можна уявити наступним чином (рис. 2.9):

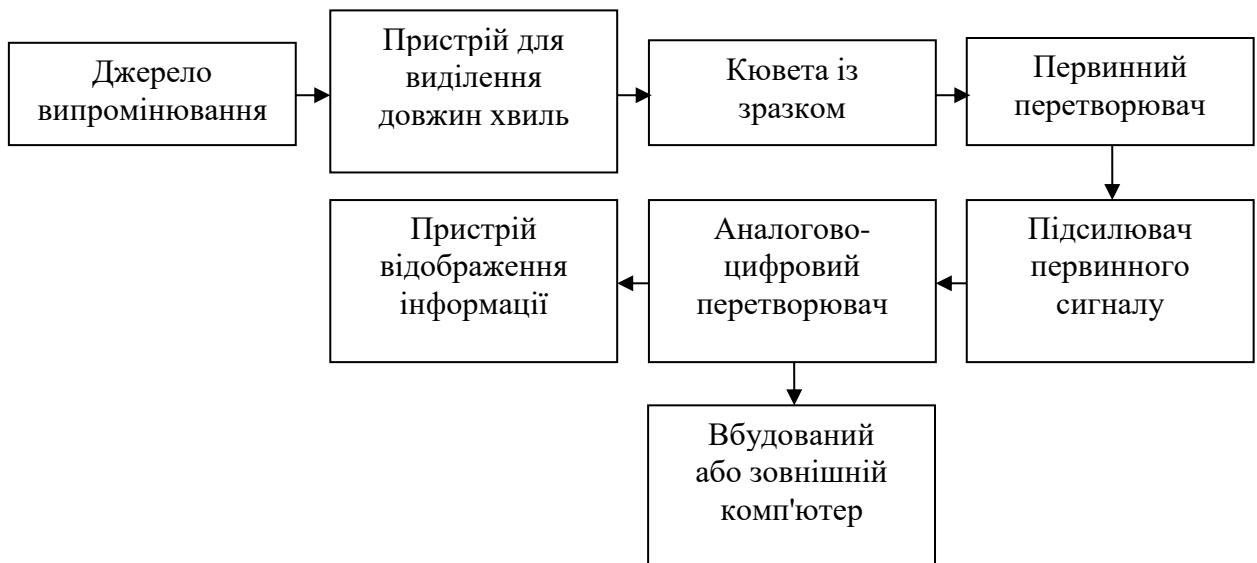


Рисунок 2.9. Загальна схема роботи аналізаторів ближнього ІЧ спектру

У системах детектування аналізаторів в основному застосовуються 3 типи детекторів: кремнієвий напівпровідниковий (Si), фоторезистивний із сульфїду свинцю (PbS) і фоторезистивний із селенїду свинцю (PbSe) а також широкий спектр фотодїодів та фотодїодних матриць (лїнійок). [28]

Найбільш чутливим з них є кремнієвий напівпровідниковий детектор. Він використовується в короткохвильовій інфрачервоній області в приладах,

що вимірюють спектри пропускання зразків. Для вимірювання дифузного відбиття частіше використовується детектор із сульфїду свинцю. Недоліком цього детектора можна вважати вплив на його роботу температури, тому в більшості систем з його використанням детектор термостабілізується.

## **2.6. Практичне застосування відбивної спектроскопії**

Спектроскопія дифузного відбиття відноситься до досить складним методам, які мають широке поширення тільки з впровадженням Фур'є-спектрометрів. Цей метод успішно використовується для аналізу зразків, які по своїй фізичній природі практично не піддаються дослідженню в світлі, або таких, які повинні аналізуватися без яких би то не було змін. Найбільші труднощі при інтерпретації спектрів дифузного відбиття пов'язані з явищами, викликаними присутністю частки дзеркального відображення.

Цей метод застосовується в дослідженнях великого числа самих різних зразків - порошоків, волокон, гранул або компактних фракцій важко подрібнюють матеріалів. У харчовій промисловості відбивна спектроскопія займає особливе місце при проведенні аналізі більшості сипучих органічних речовин відомого або маловідомого складу із фракціями розміром від одиниць мікрон до десятків міліметрів, в залежності від енергії випромінювача застосованого в схемі досліджу. [41]

Методи обробки спектральних даних, як і методи градування інфрачервоних аналізаторів, досить складні і трудомісткі внаслідок характерної для БЧ-області дуже слабо диференційованої спектральної картини, що представляє результат взаємного перекриття численних смуг поглинання і ускладненою зазвичай розсіюванням випромінювання. Це ускладнює проведення аналізу, тому дана область спектра довго не привертала особливої уваги спектроскопістів. В значно більшій мірі вивчена більш довгохвильова частина інфрачервоного діапазону, де лежать фундаментальні частоти коливання молекул. У той же час для практичного аналітичного застосування БЧ-область має ряд переваг. Перш за все, слід

вказати на велику проникаючу здатність випромінювання в цій області. На відміну від фундаментальної області – в даній – практично прозорий кварц і навіть скло, що полегшує проблему виготовлення кювет і деталей оптики. В БІЧ-області можливе проведення вимірювань при значній товщині об'єкту, в той час як в класичній інфрачервоній спектроскопії для вимірювання коефіцієнтів поглинання використовують тільки дуже тонкі плівки твердого матеріалу.

Спектральні прилади для проведення аналізу в ближній інфрачервоній області вельми різноманітні. Як приклади можна привести фільтрові прилади з фіксованими довжинами хвиль (аналізatori InfraAlyser фірми Technicon / Dickey john, Inframatic-9200 фірми Perten Instruments, InfraAlyser-360 фірми Bran & Luebbe); скануючі фільтрові спектрометри (аналізатор GQA фірми Neotec, аналізатор моделі 4250 фірми NIRSistems); прилади з монохроматорами на основі дифракційної решітки (аналізатор Infrapid-61 фірми LaborMIM, аналізатор моделі 4500 фірми NIRSistems, аналізатор Infratec-1255 фірми Tecator, аналізатор InfraAlyser- 500 фірми Technicon, аналізатор OmegaAnalyzer фірми Bruins Instruments, аналізатор InfraAlyzer Grain фірми Bran & Luebbe ). На території СНД на основі монохроматора з дифракційною решіткою було розроблено моделі спектрометрів, що працюють в БІЧ-області («Спектран-1») і призначені для визначення показників якості зернових культур і продуктів їх переробки.

В даний час перспективним є використання спектрометрів Фур'є, оптичну основу яких представляє інтерферометр. Одним з подібних приладів є аналізатор ІнфраЛЮМ ФТ-10. Такі прилади можуть бути використані в широкому ряді галузей виробництва, але традиційно найбільш затребувані в сільськогосподарському господарстві та харчовій промисловості.

## **2.7. Джерела похибок інфрачервоних спектрометрів**

Похибки засобів вимірювань і зокрема похибки інфрачервоних спектрометрів можуть бути викликані недосконалістю засобів вимірювальної техніки (інструментальні) або методу вимірювань (методичні) [112].

Інструментальні похибки впливають на точність реєстрованих приладом спектрів. Ступінь чистоти одержуваних спектрів характеризує відношення сигнал/шум, що представляє собою якісну оцінку фіксованих за допомогою даного приладу результатів. Інструментальні похибки визначаються структурними і конструктивними особливостями аналізатора, властивостями застосованих в ньому матеріалів і елементів, специфікою технології виготовлення.

Розглядаючи інструментальні чинники, відзначимо, що сильна раз'юстіровка оптики спектрометра веде до гіршого вирішенню через втрату оптичної чистоти сигналу і зниження відносини сигнал / шум. Крім того, до відчутної втрати дозволу можуть приводити більш тонкі зміни, наприклад, викривлення джерела випромінювання або слабке помутніння дзеркал. Подряпини, забруднення, дрібні недосконалості оптичних елементів є причинами виникнення розсіяного (паразитного) випромінювання. Налаштування оптики недосвідченим персоналом майже однозначно призводить до погіршення роботи приладу. При юстирування або ремонті розроблені раніше градуювальні рівняння можуть виявитися непридатними для проведення подальших аналізів, тоді потрібно їх коригування або переградуювання [1]. Градуювання ІК-спектрометрів по хвильовим числам згодом може змінюватися в результаті механічного зносу, потускнення оптичних поверхонь або старіння деталей [113].

Шум створюють безладні зміни сигналу. Вимірюється він величиною середньоквадратичного відхилення від середнього положення і є результатом таких процесів, як тепловий рух електронів в приймальному елементі, теплові флуктуації в елементі, безладний рух електронів в провідниках і інших компонентах ланцюга посилення, помилкові електричні сигнали, що виникають в несправних деталях підсилювача або з-погану його конструкції, електричні сигнали, що виникають поза приладом [2].

Причинами нестабільної роботи приладу можуть бути значні коливання напруги в електричній мережі, вібрації, інтенсивне освітлення

кюветним камери, наприклад, при попаданні на неї сонячного світла, нещільне закривання, імпульсні електричні перешкоди, що поширюються або через повітря, або через ланцюг харчування, присутність пилу і газів, що викликають корозію [1].

Істотні впливу на результати інфрачервоного аналізу можуть надавати зміни температури і вологості, в результаті чого змінюється чутливість фотоприймача, властивості дзеркал і светоделітель, нанесених на них покриттів, що, в свою чергу, призводить до збільшення рівня паразитного випромінювання, тобто випромінювання небажаних частот, що потрапляє на фотоприймач, зниження якості одержуваних спектрів [23].

Відповідальною операцією є заповнення кювети аналізатора. Воно повинно забезпечувати рівномірність складу і щільності матеріалу, що завантажуються, тріщини і порожнечі в ньому неприпустимі. Товщина шару, утвореного аналізованим матеріалом в кюветі, повинна бути не менше 3 мм при вимірюванні дифузного віддзеркалення. Важливо забезпечити однакову, відтворену від проби до проби, щільність упаковки матеріалу в кюветі. Все це вимагає певних навичок.

Результати аналізу визначає і якість градуювання. Важливо щоб підібрані для градуювання зразки відбивали всі можливі зміни умов, що визначають склад і властивості аналізованого об'єкта і впливають на спектри. Як правило, Градуювальне рівняння діє тільки в тих межах властивостей аналізованого матеріалу, які охоплюють зразки, взяті для градуювання. Якщо аналізовані проби виходять з цих меж, результати аналізу можуть мати великі похибки [1].

Нарешті, останнім джерелом похибок є суб'єктивні, обумовлені індивідуальними особливостями оператора, який проводить вимірювання на інфрачервоному спектрометрі [112]. Використання цих приладів, інтерпретація спектральних даних, підготовка проб, отримання результатів з найбільш можливою точністю, все це вимагає від людини певних знань і досвіду роботи в даній області [23].

Більшість з перерахованих помилок при виконанні аналізу за допомогою інфрачервоних спектрометрів можуть бути зведені до мінімуму за умови, що прилад знаходиться в хорошому стані і його режим роботи оптимальний, спектрометр періодично перевіряється на зразках відомого складу, запис спектрів як стандартів, так і зразків проводиться в постійних відтворюваних умовах, експлуатаційний персонал пройшов відповідну підготовку і використовує прилад відповідно до вимог, викладених в керівництві. Таким чином, для кількісних вимірювань ІЧ-спектрів важлива хороша техніка аналізу.

## **2.8. Основні конструктивні фактори що впливають на точність вимірювань.**

Як згадувалося раніше, будь-які спектральні відмінності визначаються зрушенням довжин хвиль або інтенсивностей. Зрушення може бути в формі відхилення, мультиплікативного ефекту, їх комбінації, або мати більш складну форму [66]. Існує безліч конструктивних чинників, здатних привести до відмінностей вимірюваних приладом спектрів, як значним, так і не помітним людським оком. Схема, наведена на Рис. 2.1, ілюструє деякі основні параметри, які можуть впливати на зміну точності проведеного аналізу.

Нецентровка елементів оптичної системи, інтерферометра, джерела або приймача випромінювання можуть знижувати точність приладу по частоті. Зазначені фактори призводять до змін різниці ходу інтерферуючих променів, за величиною якої визначаються значення виміряних хвильових чисел. В даному випадку певні значення виявляються некоректними.

До подібного ефекту призводить расфокусировка світлового пучка від центру вимірювальної осі, що може бути викликано раз'юстіровкою оптичних елементів або зниженням їх якості внаслідок механічного зносу, потускнення оптичних поверхонь, старіння деталей і т.п. Як показують дослідження [60, 61], зрушення по осі хвильових чисел може бути однією з причин збільшення

похибки при проведенні вимірювань. Крім того, сильна раз'юстіровка оптики спектрометра веде до гіршого вирішенню через втрату оптичної чистоти сигналу і зниження відносини сигнал / шум.

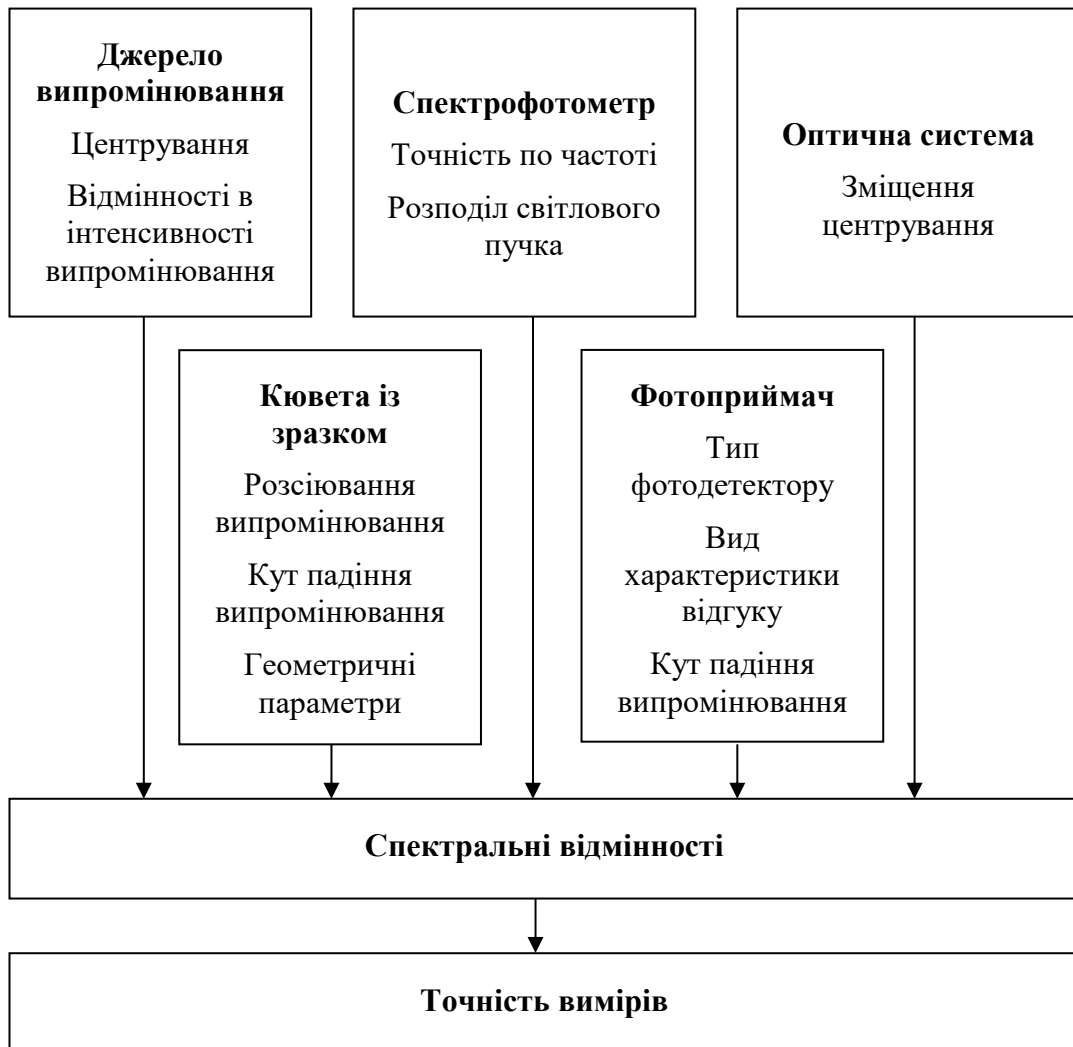


Рис. 2.10. Основні конструктивні фактори, що впливають на точність вимірювань.

Інші фактори впливають на зрушення спектрів по осі інтенсивностей. Імовірно, домінантну роль відіграє розсіювання випромінювання на зразку, що знаходиться в кюветі, внаслідок чого порушується чистота пропускання [58]. Ступінь розсіювання визначається характеристиками вимірюваних речовин, а також рядом геометричних параметрів вузла (кут падіння випромінювання на зразок, відстань від кювети до приймача і ін.). Подряпини, забруднення, дрібні недосконалості оптичних елементів також є причинами виникнення розсіяного випромінювання. Критичним фактором є



кількість розсіяного світла (паразитного випромінювання), що досягає детектора. В результаті відбувається зміщення базової лінії реєстрованих спектрів, що позначається на точності вимірювань за створеним градууювальними моделям [61]. Відповідно виникає ряд дослідницьких завдань, пов'язаних з оцінкою впливу геометрії вузла кювету зі зразком - фотоприймач на якість виконуваного приладом аналізу. Як зазначається в літературі [59-61], до значних зсувів базової лінії також може призводити використання детекторів різних типів. Важливу роль відіграє вид характеристики відгуку, тобто залежності між вихідним сигналом і інтенсивністю падаючого випромінювання. Рекомендується використовувати детектори з подібними характеристиками відгуку, бажана лінійна залежність.

## **ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2**

Вимірювальна техніка, яка використовується в ближній інфрачервоній спектроскопії, вельми різноманітна. Всі БЧ-аналізатори незалежно від складності конструкції мають ряд загальних елементів. Найбільш важлива частина спектрального приладу - пристрій для виділення із спектру джерела випромінювання необхідних довжин хвиль, так як саме він здійснює розкладання випромінювання складного складу на необхідні складові, тобто утворює спектр. Характеристики даного пристрою поряд з властивостями оптичної системи в основному визначають якість зображення спектральних ліній. Для цієї мети в БЧ-аналізаторах можуть застосовуватися фільтри, призми, дифракційні решітки. Останнім часом стали використовуватися і спектрометри Фур'є на основі інтерферометрів.

Проаналізувавши відомі на даний час схемні рішення і моделі аналізаторів спектру що працюють в БЧ області довжини хвиль, можна дійти висновку, що більшість з них мають у своєму складі лампи розжарювання різної будови, у якості джерела випромінювання. Таке рішення дозволяє отримати неперервний спектр випромінювання в широкому діапазоні довжин хвиль, але в той же час потребує стаціонарного джерела живлення, і великих

витрат електроенергії. До того ж, такі прилади схильні до частого виходу з ладу внаслідок пошкодження крихких скляних елементів джерел випромінювання внаслідок вібрації, ударів та інших негативних впливів зовнішнього середовища, або внаслідок деградації ламп розжарювання що мають ресурс до 1500-2000 годин.

Також, описані вище моделі приладів мають у своєму складі дорогі типи детекторів висока селективність яких обмежена, зазвичай, вузьким діапазоном лінійності (наприклад, для більшості найбільш поширених детекторів типу PbS діапазон лінійності складає 0,4-0,7 мкм).

Таким чином доцільним є удосконалення БЧ аналізаторних пристроїв із можливістю заміни джерела випромінювання та фотоприймача відповідно світло- і фотодіодними компонентами що мають високу інерційність і дозволяють реєструвати низькі рівні випромінювання.

## **РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ КОМЕРЦІЙНИХ ЗРАЗКІВ СПЕКТРО-ЕНЕРГЕТИЧНИХ ВИМІРЮВАЛЬНИХ ЗАСОБІВ ТА МЕТОДІВ ОБРОБКИ СПЕКТРАЛЬНИХ ДАНИХ.**

### **3.1. Огляд фізико-хімічних методів аналізу характеристик зерна пшениці**

Пшениця (*Triticum*) є однією з найважливіших продовольчих і кормових культур. У світовому землеробстві пшениця займає найбільшу площу серед інших зернових культур. Таке її поширення пояснюється високою поживністю і можливістю різнобічного використання і переробки.

Зерно пшениці містить багато білка (від 10-12 до 20-25% у селекційних сортів, до 25-30% у дикорослих видів), вуглеводів (60-64%), а також жири, вітаміни, ферменти, мінеральні речовини та ін. її легко зберігати, транспортувати, переробляти на борошно, крупу та ін. продукти [14].

Пшениця відноситься до сімейства злакових і об'єднує понад 20 дикорослих і культурних видів, що належать до 3 рядів - диплоїдного, тетраплоїдного і гексаплоїдного, що розрізняються числом хромосом в соматичних клітинах.

Якість пшениці в Україні відповідно до ДСТУ 9353-90 залежить від цілого ряду показників: запах, колір, масова частка сирої клейковини, якість клейковини, вологість, число падіння, скловидність, натура, вміст домішок, вміст пророслих зерен та ін. [18].

#### **3.1.1 Методи визначення вмісту протеїну**

Основним методом визначення вмісту протеїну в зерні і зернопродуктах в Україні є визначення змісту загального азоту по Кьельдалю, з перерахунком отриманого результату у вміст білка за індивідуальними коефіцієнтами перерахунку для кожного виду зерна.

Метод полягає в мінералізації органічної речовини сірчаною кислотою в присутності каталізатора з утворенням сульфату амонію, руйнуванні

сульфату амонію лугом з виділенням аміаку, відгонці аміаку водяною парою в розчин сірчаної або борної кислоти з наступним титруванням [25].

Цей метод є загально визнаним у всьому світі. На сьогоднішній день також існує кілька альтернативних методів визначення вмісту білка, призначених в першу чергу для проведення експрес-аналізів:

У США в якості еталонного в даний час затверджений метод Дюма, на основі якого розроблено автоматизоване обладнання – аналізатори спалювання азоту (CNA). Даний метод дозволяє більш точно реєструвати вміст азоту в пробі, ніж з використанням методу Кьельдаля. [7]

Розроблено нейтронно-радіаційний і нейтронно-активаційний методи, засновані на реєстрації випромінювання, що супроводжує реакції радіаційного захоплення ядрами азоту теплових нейтронів. Як джерело нейтронів використовуються відповідно джерело і керований генератор нейтронів [26].

### **3.1.2 Методи визначення вологості**

Основним методом визначення вологості в зерні є його зневоднення та навішування подрібненого зерна в повітряно-тепловій шафі при фіксованій температурі і тривалості сушіння і визначенні втрат її маси. Для еталонного визначення вологості сушку проводять в вакуумно-тепловій установці.

Замість повітряно-теплової шафи може бути застосований нагрів інфрачервоним випромінюванням. Часто в такі аналізатори вбудовуються також ваги. Ці прилади досить компактні і дозволяють проводити аналіз вологості за суттєво менший час - 3-15 хвилин.

До прямих методів аналізу вологості відносяться також: хімічні методи (засновані на реакціях зв'язування води і подальшого обліку її за кількістю електрики), дистиляційні методи, екстракційні методи . [16]

Крім прямих методів визначення вологості, існують також і непрямі:

- Метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР). В основі методу лежить резонансне поглинання радіочастотної енергії ядрами атомів водню (протонами) води при внесенні вологого матеріалу в постійне

магнітне поле. Явище ЯМР пов'язано з квантовими переходами між зєємановськими енергетичними рівнями атомних ядер, що виникають в результаті взаємодії ядерного магнітного моменту з зовнішнім магнітним полем.

- Кондуктометричні методи засновані на вимірі електричної провідності матеріалу.
- Дієлькометричний метод заснований на кореляційній залежності діелектричної проникності матеріалу від вмісту вологи.
- Метод НВЧ-вологометрії. Заснований на вимірюванні величини поглинання мікрохвильового випромінювання вологим матеріалом, що знаходяться всередині хвилеводу приладу [9].

### **3.1.3 Методи визначення кількості і якості клейковини**

Визначення вмісту сирої клейковини в зерні пшениці здійснюється відповідно до ДСТУ 13586.1-68. Якість сирої клейковини визначають за допомогою приладів, здатних реєструвати пружні властивості клейковинної кульки, і виражати їх в одиницях приладу. [3]

Для відмивання сирої клейковини в зерні також можуть бути використані механічні засоби, такі як пристрої для відмивання клейковини серії "МОК" і У-17-ЕМО [2].

### **3.2 Порівняльний огляд зразків вимірювальних засобів**

Серійне виробництво БЧ-аналізаторов почали в 1971р. дві американських компанії: Dickey-john і Neotec nstruments (надалі компанія NIRSystems). На сьогоднішній день за кордоном цей метод є одним з основних при оцінці якості сільськогосподарської продукції. На використанні БЧ-спектроскопії засновані цілі системи які контролюють якість зерна і спрощують взаємини між виробниками і споживачами. Найбільш сильно метод інтегрований в системи контролю якості США і країн західної Європи. БЧ-аналізатори використовуються на підприємствах з

прийому зерна, борошномельних підприємствах, комбикормових заводах, птахофабриках, при потоковому контролі на переробних підприємствах, а також в нафтохімії та інших галузях. [47]

В даному огляді представлені декілька основних типів присутніх на ринку України БЧ аналізаторів, що призначені в першу чергу для контролю якості зерна та зернопродуктів що випускаються найбільшими і відомими зарубіжними виробниками даної техніки. Сьогодні лідерами світового ринку БЧ-аналізаторів є датська група компаній FOSS і французька Perten Instruments.

**Feed & Forage Analyzers.** Ця серія приладів призначена для аналізу сільськогосподарської продукції та кормів (рис.2, таблиця 2). Проводиться вимір спектра дифузного віддзеркалення розмеленої проби. Випускається в двох основних модифікаціях: моделі 5000 і 6500, отлічаюш; іхся спектральним діапазоном. Для використання необхідний зовнішній комп'ютер.

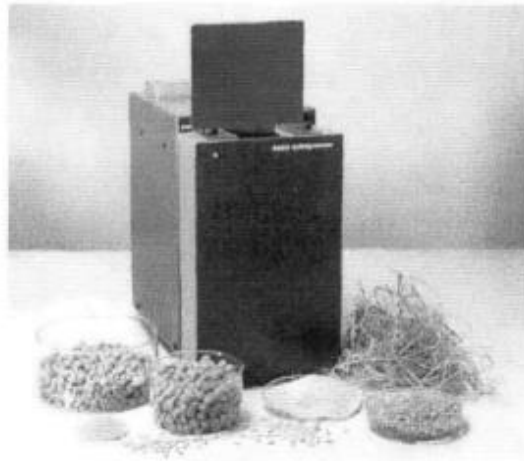


Рис. 3.1. Feed & Forage Analyzer

Таблиця 3.1.

Технічні характеристики Feed & Forage Analyzers

Спектральний діапазон, нм	
модель 5000	1100-2500
моделі 6500	400-2500
спектральний селектор	скануючий, дифракційна решітка
Спектральний дозвіл, нм	10

Продовження таблиці 3.1.

режим вимірювання	дифузне відбиття
джерело випромінювання	галогенні лампи розжарювання
Детектор: сульфід свинцю	1100-2500 1100 -400
кремнієвий	
Довжина оптичного шляху кювети, мм	від 1 до 10
Час вимірювання одного зразка	<1хв.
математичні методи	PLS, PCA, MLR
робоча напруга	220-240В / 110-120В, 50-60 Гц.
Габаритні розміри, мм (Ширина * глибина * висота)	265 * 432 * 419
маса, кг	21,5

Французькою компанією Perten Instruments також проводиться кілька БИК-аналізаторів, призначених для різного виду продукції.

**Inframatic 9200.** Призначений для аналізу цілісного зерна, солоду, гороху, бобів методом вимірювання спектрів відбивання. Визначаються такі показники як протеїн, жир, вологість, натура, крохмаль. Прилад може бути оснащений також модулем для роботи з кюветами. Може використовуватися як автономно, так і з зовнішнім комп'ютером (рисунок 10, таблиця 5).



Рис. 3.2. Inframatic 9200

Таблиця 3.2.

## Технічні характеристики Inframatic 9200

Спектральний діапазон, нм	1100-1400
спектральний селектор	світлофільтри
режим вимірювання	дифузне відбиття
джерело випромінювання	галогенні лампи розжарювання
Час вимірювання одного зразка, сек.	40
математичні методи	MLR
Необхідний обсяг зразка, мл	200-800
робоча напруга	220-240В / 110-120В, 50-60 Гц.
Габаритні розміри, мм (Ширіна * глибина * висота)	450 * 390 * 330
маса, кг	31

**Inframatic 8600.** Призначений для аналізу зерна, борошна та кормів методом вимірювання спектрів відбивання. Визначаються такі показники як протеїн, вологість, зола, жир, клітковина. Потрібно розмелювання проби. Може використовуватися як автономно, так і з зовнішнім комп'ютером (рисунок 6 таблиця 6).



Рис. 3.3. Inframatic 8600

Таблиця 3.3.

## Технічні характеристики Inframatic 8600

Спектральний діапазон, нм	500-2350
Спектральний селектор	7-20 світлофільтрів



## Продовження таблиці 3.3.

Режим вимірювання	дифузне відбиття
джерело випромінювання	галогенні лампи розжарювання
Час вимірювання одного зразка, сек.	40
Використовувані математичні методи	MLR
Необхідний об'єм зразка, мл	50
Робоча напруга	220-240В / 110-120В, 50-60 Гц
Габаритні розміри, мм (Ширина * глибина * висота)	370 * 410 * 260
Маса, кг	23

Американська компанія Dickey-john, одна з перших почала випуск БРЖ аналізаторів, і сьогодні продовжує залишатися великим виробником даної техніки. У лінійці компанії зараз присутній два прилади; Інсталаб 600 і OmegaAnalyzer G.

**Instalab 600.** Призначений для аналізу зерна, борошна та кормів методом вимірювання спектрів відбивання. Визначаються такі показники як протеїн, вологість, жир, клітковина, крохмаль. Залежно від виконання містить від 4 до 10 світлофільтрів. Позиціонується компанією, як надійний і дешевий прилад. Використовується автономно, з вбудованим комп'ютером (рисунок 8, таблиця 8).



Рис. 3.4. Instalab 600

Таблиця 3.4..

## Технічні характеристики Instalab 600

Спектральний діапазон, нм	залежить від використовуваних
спектральний селектор	4-10 світлофільтрів
режим вимірювання	дифузне відбиття
джерело випромінювання	галогенні лампи розжарювання
детектор	сульфід свинцю
Час вимірювання одного зразка, сек.	від 10
математичні методи	MLR
робоча напруга	187-242В, 47-53 Гц / 102-132В, 57-63 Гц
Габаритні розміри, мм (Ширина * глибина * висота)	565 * 415 * 346
маса, кг	29,5

**Спектран ІТ.** Вдосконалений прилад Спектран-119. Проводиться ЗАТ «Інарі-Технології». Область застосування і визначені показники ті ж. Проводиться вимір спектра дифузного віддзеркалення розмеленої проби. Може використовуватися як автономно, так і з зовнішнім комп'ютером (рисунок 12, таблиця 12).



Рис. 3.5. Спектран ІТ

Таблиця 3.5

## Технічні характеристики Спектран ІТ

Спектральний діаназон, нм	1400-2400
спектральний селектор	дифракційна решітка

режим вимірювання	дифузне відбиття
джерело випромінювання	галогенні лампи розжарювання
Час вимірювання одного зразка, хв.	1-3
математичні методи	MLR
Необхідний об'єм зразка, мл	20
робоча напруга	220В, 50 Гц
Габаритні розміри, мм	420 * 240 * 230
маса, кг	15

**Інфраскан-105.** Виробляється ООО "Екан". Прилад є продовженням серії приладів "Спектран". Призначений для аналізу зернових і олійних культур, борошна, кормів. Проводиться вимір спектра дифузного віддзеркалення розмеленої проби. Обумовлені показники: білок, жир, волога, клейковина. Може використовуватися як автономно, так і з зовнішнім комп'ютером



Рис. 3.6. Інфраскан-105

Таблиця 3.6.

#### Технічні характеристики Інфраскан

Спектральний діапазон, нм	1400-2400
спектральний селектор	дифракційна решітка
режим вимірювання	дифузне відображення
джерело випромінювання	галогенні лампи розжарювання
Час вимірювання одного зразка, хв.	1-2
математичні методи	MLR
Необхідний об'єм зразка, мл	20
робоча напруга	100-240В, 50-60 Гц
Габаритні розміри, мм	400 * 320 * 250
маса, кг	16

Таблиця 3.7..

Порівняльна характеристика доступних на ринку БІЧ аналізаторів що працюють за режимом дифузного відбиття.

№ п/п	Назва	Спектральний селектор, робочий діапазон, нм	Математичні методи	Час вимірювання одного зразка, хв	Габаритні характеристики, мм, маса, кг	Джерело випромінювання Фотодетектор	Ціна, грн.
1	Макет вимірювального засобу на базі спектрофотометру «Інфраскан-105»	Дифракційна решітка 300' 1100-2500 нм	MLR	1-2 хв.	400x320x250; 16 кг	Масив світлодіодів 3x5; 1 Вт <sub>max</sub> ; Малошумний лінійний фотодетектор	215 000
2	Скануючий БІЧ аналізатор Спектран-119	Скануючий. дифракційна решітка 1400-2400 нм	PCR; MLR	2-3 хв.	540x250x240; 16 кг	Метало-галогенна лампа Кремнієвий фасетковий фотодетектор	238 000
3	Feed & Forage Analyzer модель 5000 <sup>1</sup> моделі 6500 <sup>2</sup>	Скануючий, дифракційна решітка 1100-2500 <sup>1</sup> нм 400-2500 <sup>2</sup> нм	PLS, PCA, MLR	<1хв.	265x432x419 21,5 кг	Галогена лампа Фотодетектор: на основі сульфїду свинцю	372 000 <sup>1</sup> 427 000 <sup>2</sup>

Продовження таблиці 3.7.

4	InfraXact	Скануючий. дифракційна решітка 570-1850 нм	нейронні мережі (ANN) PLS	<40 сек.	300x500x270 18 кг	Галогена лампа Кремнієвий фотодетектор + детектор InGaAs (1100-1850нм)	481 000
5	Inframatic 9200	Турель світлофільтрів 250-1200 нм	MLR	<40 сек.	450x390x330 31 кг	Метало-галогенна лампа; Кремнієвий фотодетектор	473 000
6	Inframatic 9140	Турель світлофільтрів 500-2400 нм	MLR	30 сек.	435x397x312 29 кг	Галогена лампа Кремнієвий фотодетектор	436 000
7	Inframatic 8600	7-20 світлофільтрів (револьверна система) 500-2350 нм	MLR	<40 сек.	370x410x260 23 кг	Галогена лампа Кремнієвий фотодетектор	417 000
8	Diode Array 7200	Стационарна дифракційна решітка 950-1650 нм	PLS, MLR	5-8 сек.	370x375x556 21 кг	Метало-галогенна лампа; Діодна лінійка 3,125нм/діод	312 000

### 3.4. Основні методи розрахунку градуювальних моделей

Розробка градуювальної моделі для БІЧ-аналізатору полягає в знаходженні математичного виразу, що зв'язує безпосередньо вимірювану спектральну інформацію з обумовленою характеристикою зразків даного типу. В ближній інфрачервоній області спектральна інформація є вкрай складною для безпосереднього сприйняття, з огляду на перекриття великої кількості смуг поглинання. Найчастіше, візуально неможливо визначити існування кореляції між спектрами і відповідними параметрами зразків. Отримання працездатних градуювальних моделей, а отже і достовірних результатів, на основі вимірів в ближній інфрачервоній області можливо тільки при використанні спеціальних математичних методів. [42]

Основними методами, застосовуваними в сучасному аналізі в ближньому інфрачервоному спектрі, є наступні:

- 1) MLR- множинна лінійна регресія (Multilinear Regression)
- 2) PCR- регресія по головних компонентів (Principal Components Regression)
- 3) PLS- метод дробових найменших квадратів (Partial Least Squares). Інша назва методу – проєкція на латентні структури (Projection to Latent Structures).

Для побудови градуювальної моделі ведемо наступні позначення:

$X$  - змінні (вимірювані характеристики досліджуваного об'єкта – наприклад коефіцієнт відбиття на певній довжині хвилі)

$Y$  – відгук сигналу вимірювальної інформації (шукані характеристики об'єкта обумовлені його кількісним та якісним складом)

$n$ - кількість зразків;  $p$ - кількість  $X$ -змінних;  $q$ - кількість  $Y$ -змінних

#### 3.4.1. Множинна лінійна регресія (MLR)

Це класичний підхід, при якому кілька змінних  $X$  об'єднується в лінійну комбінацію, що корелюють, на скільки це можливо, з відповідним вектором  $Y$ .

Обчислюється регресійна залежність між вектором  $Y$  і матрицею  $X$ . У нашому випадку інформативних є лише один параметр (коефіцієнт відбиття), тому розглянемо випадок з однією змінною  $Y$ . У разі необхідності метод може бути розширений і для матриці  $Y$ .

У цьому випадку на основі однієї і тієї ж матриці  $X$  потрібно побудувати незалежні MLR-моделі, по одній для кожної змінної  $Y$ .

Розглянемо наступне рівняння MLR-моделі:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n + f \quad (3.1)$$

У матричній формі воно виглядає так:

$$y = Xb = f \quad (3.2)$$

Необхідно знайти вектор регресійних коефіцієнтів  $b$ , такий, щоб величина помилки  $f$  була мінімальною. Для цього використовується метод найменших квадратів. Потрібно знайти вектор  $b$ , що мінімізує значення  $f^T f$ . Це призводить до статистичного методу оцінки  $b$ :

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (3.3)$$

Для обчислення  $b$  необхідно звернути матрицю  $(X^T X)$ , що може викликати труднощі в MLR. Якщо матриця  $X$  колінеарна, тобто змінні в матриці  $X$  корелюють одна з одною, то її згортка може виявитися складною, а в деяких випадках і нерозв'язною проблемою. У разі сильної колінеарності це призводить до неможливості використовувати MLR.

*Випадки, в яких MLR може не працювати:*

- колінеарність векторів  $X$
- наявність шуму і похибок в  $X$
- кількість змінних перевищує кількість зразків
- наявність зв'язків між змінними в  $X$

### **3.4.2. Регресія по головним компонентам (PCR)**

Даний метод можна розглядати, як модернізований метод MLR, в якому усунутий один з основних недоліків MLR - нестійкість, в разі

колінеарності векторів  $X$ . Метод PCR можна уявити як двоетапну процедуру:

Перш за все, використовуючи метод головних компонент (МГК) виробляється перетворення матриці  $X$  в матрицю  $T$ . При цьому використовується тільки певна кількість перших компонент, число яких визначається за допомогою перевірки передбаченої здатності моделі з незалежного набору зразків. [35]

Потім отримана матриця  $T$  використовується в MLR-моделі.

$$y = Tb + e \quad (3.4)$$

Вираз 4.4 використовується замість виразу 4.2. Краще використовувати меншу кількість компонент, тому що останні компоненти зазвичай відповідають шуму. Матриця  $X$  може містити елементи, що не мають ніякого відношення до  $Y$ , тобто не корелює з  $Y$ . Ці елементи повинні бути пропущені, тому що заважають побудові оптимальної регресійної моделі. Для визначення правильного числа компонент використовують наступну процедуру:

- 1) Послідовно збільшують кількість головних компонент (ГК) в моделі.
- 2) Потім розроблені моделі використовують для прогнозування.
- 3) Ґрунтуючись на кращий результат вимірювань вибирають відповідне мінімальне число компонент.

*Обмеження методу PCR:* використовується тільки ряд «перших» (головних) компонент, число яких визначається за допомогою перевірки моделі. Але немає гарантії, що в цьому ряду головних компонент буде міститися лише інформація, що корелює з потрібною для нас змінною  $Y$ . Описані вище обмеження в побудові градуовальних моделі можна обійти з використанням методу методу дробових найменших квадратів (PLS).

### 3.4.3. Метод дробових найменших квадратів (PLS)

Відмінність даного методу від методу PCR полягає в тому, що в методі PCR спочатку знаходять все приховані змінні, досить повно описують



спектри, а тільки після цього їх пов'язують з даними хімічного аналізу, що використовуються для отримання градуовальної моделі. У методі PLS приховані змінні (компоненти) відразу ж пов'язують і з спектральними і з хімічними даними. Компоненти підбирають таким чином, щоб описуючи максимальну можливу частину дисперсії спектральних даних, вони одночасно були б максимально пов'язані з хімічним складом. Процедура пошуку компонент є ітераційною. Після розрахунку чергової компоненти описані частки обох дисперсій виключаються. При знаходженні наступного фактора в розрахунки приймаються тільки частини дисперсій, які не описані попередніми компонентами. [17]

Даний метод існує в двох варіантах: PLS1 і PLS2. PLS1 передбачає знаходження однієї змінної  $Y$ , PLS2 – відповідно декількох.

Метод PLS для вирішення завдань кількісного і якісного аналізу вважається найкращим, оскільки використовує для пошуку  $U$  менше число компонент, більш зручний при інтерпретації результатів. Однак в цілому ряді випадків, поряд з PLS можуть використовуватися моделі MLR і PCR.

### **3.5. Перевірка градуовальних моделей**

Розрахована градуовальна модель підлягає обов'язковій перевірці (валідації). У разі незадовільних результатів перевірки необхідно провести коригування градуовальної моделі, або розробити нову градуовальну модель з використанням іншого набору зразків і повторити її перевірку. Коригування градуювання може включати зміну меж діапазону концентрацій визначених компонентів або властивостей (додавання зразків в градуовальну партію), видалення спектрів з нерівномірним відгуком, зміна математичного методу розрахунку і інших параметрів розрахунку градуовальної моделі.

Основні параметри, за якими проводиться перевірка градуовальних моделей і вибір оптимальної градуовальної моделі, є наступні:

1. *Стандартна помилка градуювання SEC* (Standard error of calibration), визначається за формулою:

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{d}} \quad (3.5)$$

де  $d$  – число ступенів свободи в градуювальній моделі;

$\hat{y}_i$  – кількісні значення визначених компонентів для градуювальних зразків, отримані із застосуванням градуювання;

$y_i$  – відповідні референтні дані.

Зазвичай  $d = n - k$ , де  $n$  – число зразків використаних для калібрування, а параметр  $k$  – число змінних величин (довжин хвиль в методі множинної лінійної регресії, основних компонентів, або прихованих змінних величин в методі дробних найменших квадратів) використаних в моделі.

Стандартна помилка градуювання (SEC) служить для оцінки очікуваної узгодженості між отриманими величинами, використовуючи модель градуювання, і величинами, які передбачається виміряти референтним методом.

Значення коефіцієнту узгодження  $R_{sec}^2$  розраховується за наступною формулою:

$$R_{sec}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 l(n-k-1)}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2 l(n-1)} \quad (3.6)$$

де  $y_i$  – референтивне значення для  $i$ -го спектра;

$\hat{y}_i$  – передбачене значення для  $i$ -го спектра (за результатами обчислення SEC);

$\bar{y}_i$  – середнє значення референтних даних для всіх спектрів градуювального набору.

$n$  - число спектрів;  $k$  - число факторів.

2. *Стандартна помилка крос-валідації* SECV (Standard error of cross validation). Крос-валідація (перехресна перевірка) – це середньоквадратична помилка передбачення за зразками, обраним з градуювального набору певним чином. Кожен зразок по черзі виключається з градуювального набору

і градування розраховується без нього. Потім за отриманою градувальною моделлю проводиться передбачення для даного зразка. Процес повторюють до тих пір, поки дана процедура не буде здійснена для всіх зразків.

Крос-валідацію використовують, щоб оцінити максимальне число змінних величин, які повинні бути включені в модель.

Стандартна помилка крос-валідації розраховується за формулою:

$$SECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{cv} - y_i)^2}{n}} \quad (3.7)$$

де  $y_{cv}$  – вектор, що містить оцінки перехресної перевірки;

$y_i$  – в вектор референтних даних;

$n$  – кількість зразків використаних для градування.

Значення  $R_{secv}^2$  розраховується за формулою:

$$R_{secv}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_i)^2 l(n-k-1)}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2 l(n-1)} \quad (3.8)$$

де  $y_i$  – референтне значення для  $i$ -го спектра;

$\tilde{y}_i$  – передбачене значення для  $i$ -го спектра (за результатами обчислення SECV);

$\bar{y}_i$  – середнє значення референтних даних для всіх спектрів градувального набору;  $n$  - число спектрів;  $k$  - число факторів.

Таким чином, використовуючи наведені вище закономірності, можна застосовуючи побудовану градувальну модель можна передбачати характеристики невідомого зразка певного типу по його спектру в ближнійінфрачервоної області.

### **3.6. Порівняльний аналіз отриманих результатів із вказанням математичних методик обробки спектральних даних**

Удосконалення контролю результатів вимірів оптичних показників цільного зерна пшениці полягає у перевірці вимірювань значень коефіцієнту

диффузного відбиття (КДВ) що дозволяє його застосування в контролі якості пшениці. Таким чином, експеримент з перевірки повинен включати тестування характеристик методу вибраними метрологічно повіреними засобами.

Основна частина наших дослідів проводилася на території та із використанням вимірювальних засобів аналітичної лабораторії колективного підприємства «Білоцерківхлібопродукт» (КП «Білоцерківхлібопродукт»).

У першій серії досліджень було застосовано макет вимірювального засобу на базі спектрофотометра «Інфраскан-105» у режимі виміру КДВ, у якому у відсік приймачів випромінювання встановлено напівпровідниковий фотодетектор. Оптична схема аналізатора представлена на рис. 3.7.

Дана методика вимірювань дозволяє визначати коефіцієнт диффузного відбиття зразків цільного зерна пшениці, що дозволяє судити про вмість протеїну та клейковини у зразку.

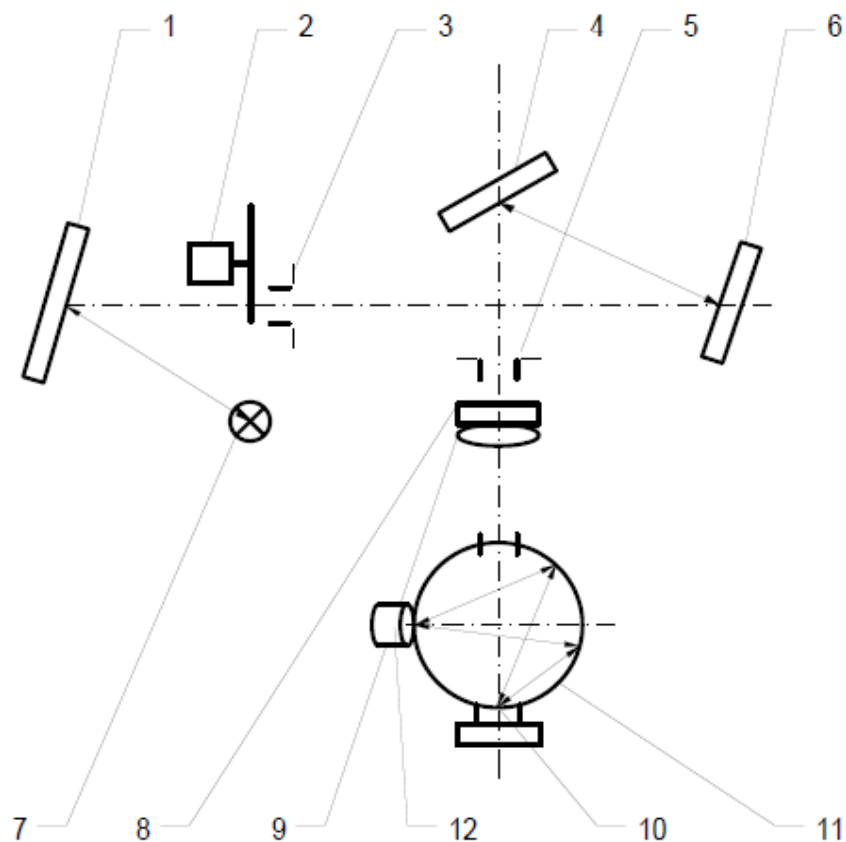


Рисунок 3.7. Оптична схема аналізатора «Інфраскан-105»

Світловий потік від джерела випромінювання (7) за допомогою дзеркального конденсора (1) фокусується на вхідній щілині (3) монохроматора. За вихідною щілиною (5) монохроматора встановлений інтерференційний світлофільтр (8), що слугує для відрізання вищих порядків дифракції та фокусує лінза (9). Модулятор (2), встановлений на осі електродвигуна, служить для переривання світлового потоку. Монохроматор побудований на увігнуті дифракційні решітці (6), яка є одночасно фокусуєчим і диспергуючим елементом. Вхідна щілина (3) і вихідна щілина (5) встановлені на подвійній фокусній відстані від решітки (6). Площина зображення спектра розташовується в площині вихідної щілини. Сканування спектру здійснюється поворотом дифракційної ґратки на заданий кут. Плоске дзеркало (4) служить для заломлення оптичної осі. Через вихідну щілину (5) монохроматичний потік випромінювання направляється на вимірюваний об'єкт (10), розташований в торцевому отворі інтегруючої сфери (11). Фотоприймач (9) встановлено в отворі інтегруючої сфери (11) служить для реєстрації освітленості внутрішньої поверхні сфери.

В процесі вимірювання в потік випромінювання замість зразка вводиться еталон, який представляє собою алюмінієву пластину з високим коефіцієнтом відбиття в інфрачервоній області спектра.

Макет БЧ спектрофотометру «Інфраскан-105» що було застосовано в наших вимірах у якості спектроенергетичного вимірювального засобу оптичних показників цільного зерна пшениці містить у якості фотодетектору фотодіодний приймач ОРТ101, що є монолітним фотодіодом із трансімпедансним підсилювачем на чіпі. [36]

Згідно специфікації фотодіодного підсилювача даний вимірювальний елемент дозволяє проводити вимірювання інтенсивності світлового потоку як по струму так і по напрузі із подальшою обробкою результатів вбудованим АЦП вимірювача із виводом даних у вигляді вибірки та у формі спектру на ПК.

Так як у штатному режимі роботи засіб вимірювань («Інфраскан-105») визначає коефіцієнт дифузного відбиття досліджуваного зразка  $R$  по напрузі

(див. вираз 3.9) то основним режимом вимірювань у наших дослідженнях були результати спектрограм отримані обробкою різницевих напруг на виході операційного підсилювача фотодетектору із застосуванням встроєного АЦП та ПЗ вимірювального засобу:

$$R = \frac{(U_e - U_\phi)}{(U_z - U_\phi)}, \quad (3.9)$$

де  $U_e$  – напруга, пропорційна світловому потоку відбитому еталоном;

$U_z$  – напруга, пропорційна світловому потоку відбитому зразком;

$U_\phi$  – напруга, пропорційна темновому струму фотоприймача.

Даний вимірювальний засіб є метрологічно повіреним що дозволяє судити про валідність отриманих ним результатів.

Значення концентрацій клейковини та протеїну були отримані під час аналізу калібрувальних зразків (у кількості 60 одиниць) Діапазон даних кількісного складу обраних зразків (методом лужної екстракції протеїну та клейковини) представлений в таблиці 4.1.

Таблиця 3.7.

Діапазон концентрацій аналітів градуювального набору зразків (за даними хімічного аналізу)

Показник	Діапазон даних хімічного аналізу, % мас.
протеїн	10,50-15,70
клейковина	15,10-26,20

Після вибору зразків вимірювалися їх спектри вимірювачем «Інфраскан-105» за методикою визначення КДВ зразків. Для досягнення більшої точності і повторюваності результатів для кожного зразка реєструвалися три його спектра, відібрані проби ретельно перемішувалися при кожному заповненні кювети, вимірювання спектра зразка проводилися в різних положеннях кювети, а потім отримані результати усереднювалися з використанням ЕОМ. Діапазон даних хімічного аналізу зразків по спектральним даним наведено в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8.

Діапазон концентрацій аналітів градуовального набору зразків (за аналізом спектрів)

Показник	Діапазон даних хімічного аналізу,% мас.
протеїн	11,40-13,60
клейковина	15,10-25,00

Методика перевірки, що була виконана застосованими інструментальними засобами, повинна показати що метод визначення клейковини та протеїну по КДВ, володіє слідуючими характеристиками: точність, повторюваність, відтворюваність та надійність. Використовуваний в нашому дослідженні модернізований варіант вимірювача «Інфраскан-105» має модель калібрування PCR (регресія по головним компонентам) для визначення вмісту білку в цільному зерні пшениці.

### 3.6.1. Точність порівняльних вимірів

Точність, визначена як щільність узгодження між вимірюваним значенням і справжньою величиною вимірюваної величини, у випадку методу визначення клейковини та протеїну по КДВ виражає міру того, наскільки добре прогнозоване значення КДВ відповідає заданому еталонному значенню клейковини та протеїну, отриманих методом еталонної (мокрої хімії). [17]

Точність методу визначення клейковини та протеїну по КДВ зазвичай описується статистичними термінами, такими як SEC (стандартна похибка калібрування), SECV (стандартна помилка перехресної валідації),  $R_2$  (коефіцієнт визначення), пояснена дисперсія (1-VR), залишкове прогностичне відхилення (RPD), стандартна помилка прогнозування (SEP) тощо. Ці значення описують відношення між прогнозованими значеннями методу визначення клейковини та протеїну по КДВ та значеннями еталонного методу з одного зразка. Значення SEC, SECV,  $R_2$  та 1-VR

обчислюються на основі зразків, що використовуються для розробки самої калібрувальної моделі, тоді як значення SEP обчислюється на основі незалежного набору зразків, не включеного в процедуру розробки моделі калібрування:

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_r - y_p)^2}{N-1}} \quad (3.10)$$

де  $y_r$  - контрольна величина  $i$ -зразків,  $y_p$  - прогнозоване значення вмісту протеїну по КДВ  $i$ -ї вибірки,  $N$  - кількість зразків.

Метод визначення клейковини та протеїну по КДВ залежить від наявності зразків, що охоплюють весь спектр концентрації компонентів з їх рівномірним розподілом. На точність методу визначення клейковини по КДВ в значній мірі впливає неоднорідність зразка, похибка вимірювального засобу, фізичні та хімічні зміни в зразку з часом, похибка вибірки, різноманітність спектроскопічних та вологих хімічних вимірів. Статистичний термін, який використовується для вираження систематичної різниці між двома наборами результатів, отриманими за допомогою еталонного методу (хімічна екстракція в кислотах) та методу визначення клейковини та протеїну по КДВ, є показник зміщення (Bias).

$$Bias = \frac{\sum_{i=1}^N (y_r - y_p)}{N} \quad (3.11)$$

де  $y_r$  - контрольна величина  $i$ -зразків,  $y_p$  - прогнозоване значення вмісту клейковини по КДВ  $i$ -ї вибірки,  $N$  - кількість зразків.

Точність може бути покращена шляхом зміни ухилу та нахилу, але вимагає обережності через те, що зміщення лише вирішує проблему на тимчасовій основі.

Точність методу визначення вмісту протеїну по КДВ оцінювалася шляхом обчислення зміщення, RMSEP та SEP в трьох різних випадках,



використовуючи п'ять, сім та десять зразків в одному вимірі. Для визначення точності прогнозування вмісту протеїну використовувались два незалежні зразки вибірки для перевірки, де перший валідаційний набір був використаний раніше, а другий - після виправлення зміщення. Параметри прогностичної здатності вмісту протеїну (RMSEP та SEP) не вплинули на зміну кількості субпроб (табл. 3.9).

Таблиця 3.9.

Результати обробки статистичних даних визначення протеїну в калібрувальних зразках в залежності від кількості зразків в одному вимірюванні.

Кількість зразків	1. Метод «мокрої хімії»			2. За вимірюванням спектрів		
	BIAS, %	RMSEP, %	SEP, %	BIAS, %	RMSEP, %	SEP, %
5	-0,31	0,4971	0,3851	0,0>	0,2461	0,2494
7	-0,30	0,4926	0,4028	0,02	0,2385	0,2444*
10	-0,34	0,5096	0,4088	0,04	0,3474	0,2517

Оцінюючи результати вмісту протеїну, отриманого методом «мокрої хімії» та методом визначення протеїну по КДВ у серії 5, 7 і 10 зразків, можна побачити незначну різницю між еталонним методом хімічної екстракції та методом визначення протеїну по КДВ.

### 3.6.2. Повторюваність порівняльних вимірів

Повторюваність - це характеристика методу, яка вказує на міру дисперсії результатів, отриманих в одних і тих же умовах вимірювання (одна лабораторія, оператор, вимірювальний прилад, реактиви тощо). Оскільки визначення повторюваності передбачає вимірювання на зразках, що характеризуються різними концентраціями аналіту та різним матричним складом, повторюваність методу визначення клейковини та протеїну по КДВ включає вісім послідовних вимірювань у стані повторюваності з використанням набору з 15 зразків.

Для оцінки прийнятності відтворюваності можна використати модифіковане рівняння Хорвітца:

$$RSD_r = 2^{(1-0,5\log C)} \cdot 0,67 \quad (3.12)$$

де прийятна повторюваність визначається на основі порівняння фактичного відносного стандартного відхилення ( $RSD_{r,i}$ ), розрахованого з вимірних значень та прогнозованого відносного стандартного відхилення ( $RSD_r$ ), розрахованого з рівняння Хорвітца:  $RSD_{r,i} < RSD_r$

Таблиця 3.10.

Результати відповідності повторюваність методу визначення клейковини та протеїну по КДВ еталонним методам «микрої хімії».

	1. Метод «микрої хімії»			2. За вимірюванням спектрів		
	$SD_{r,i}, \%$	$RSD_{r,i}, \%$	$r_i$	$SD_{r,i}, \%$	$RSD_{r,i}, \%$	$r_i$
Медіана	0,0858	0,6301	0,2401	0,0755	0,5736	0,2113
Min	0,0503	0,3540	0,1408	0,0041	0,0280	0,0115
Max	0,2484	1,7407	0,6955	0,1173	1,0867	0,3284

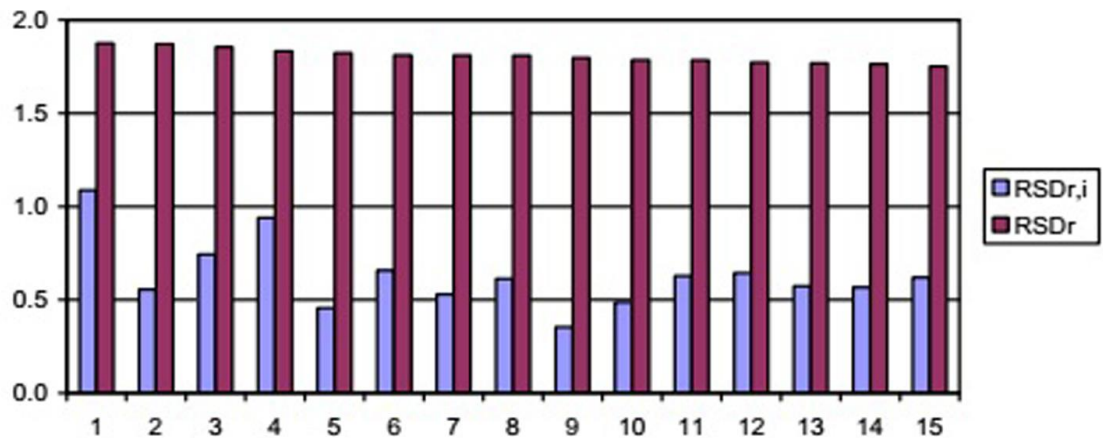


Рисунок 3.8. Порівняння фактичних значень компоненти  $RSD_{r,i}$  і розрахованих за рівнянням Хорвітца значень  $RSD_r$  що визначають повторюваність визначення вмісту протеїну методом КДВ.

Результати, наведені в таблиці 2, вказують на те, що повторюваність методу визначення клейковини та протеїну по КДВ краще, ніж у еталонних

методів «мокрої хімії», що виражене меншими значеннями коефіцієнтів  $SD_{r,i}$ ,  $RSD_{r,i}$ ,  $r_i$ . Показані на рисунку 3.8. відношення, вказують, що відносне стандартне відхилення повторюваності, розраховане за фактичними результатами по методу визначення клейковини та протеїну за КДВ ( $RSD_{r,i}$ ), нижче, ніж відносне стандартне відхилення ( $RSD_r$ ) розраховане за рівнянням Хорвітца. Таким чином, виконується критерій повторюваності результатів отриманих методом визначення клейковини та протеїну вимірюванням КДВ зразків цільного зерна пшениці. [38-42]

### ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

Перш ніж використовувати прилад для виконання аналізу він повинен бути попередньо від градуїований та проведена практична перевірка основних критеріїв даної градуювальної моделі. У харчовій промисловості для градуювання використовують реальні зразки аналізованого продукту, важливо забезпечити нормовану вибірку зразків, які формують градуювальних набір. Розрахована градуювальна модель підлягає обов'язковій перевірці. В якості основних критеріїв для оцінки якості і вибору оптимальної градуювальної моделі використовуються статистичні характеристики. Як найбільш прості і інформативні використовуються наступні критерії:

$S_r$  - середньоквадратичне відхилення вимірювань при використанні градуювальної моделі.  $S_r$  дає оцінку того, наскільки властивості зразків, отримані за допомогою даної градуювальної моделі, узгоджуються з властивостями отриманими еталонним хімічним методом

$S_{nn}$  - середньоквадратичне відхилення вимірювань при перехресній перевірці і  $S_n$  - середньоквадратичне відхилення вимірювань при перевірці на додатковий набір зразків.  $S_{nn}$  дозволяє вибрати оптимальне число змінних величин для розрахунку градуювальної моделі, а також може бути використане як критерій для визначення випадючих зразків.  $S_n$  характеризує помилку відхилення між даними хімічного аналізу і отриманими за градуювальною моделлю значеннями для зразків додаткового (перевірочного) набору, які не повинні використовуватися при створенні градуювання.

## **РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ «УДОСКОНАЛЕННЯ КОНТРОЛЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАННЯ ОПТИЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ЦІЛЬНОГО ЗЕРНА ПШЕНИЦІ»**

### **4.1 Опис ідеї проекту**

Висока інформативність інфрачервоних спектрів і їх різноманітність вже давно зробила ІК-спектроскопію одним з найважливіших методів аналізу. При цьому зразки можуть досліджуватися в їх природному оточенні при всіх можливих фізичних умовах. Незважаючи на появу безлічі нових вимірювально-аналітичних приладів, ІК-спектрометри, як і раніше, залишаються основним елементом оснащення хіміко-аналітичної лабораторії. Сучасні ІК-спектрометри стали компактніше, надійніше і одночасно ефективніше. Іntenсивно ведеться робота зі створення ІК-спектрометра кишенькового формату. Розробки в цьому напрямку можуть збагатити сенсорну техніку аналізу *in situ*, переважну поки тільки в електрохімії.

Спостережувані смуги поглинання в інфрачервоній області спектра містять переважно інформацію про внутрішні рухах молекул, тобто коливання і вироцених. Майже кожне хімічна сполука має свій власний спектр, який неможливо переплутати ні з яким іншим, так що речовини можна ідентифікувати по «відбитками пальців». Одночасно хімічно і структурно близькі з'єднання мають багато схожих і загальних ознак в ІК-діапазоні, тому незнайомі з'єднання можна визначати по аналогічним спектрами відомих речовин. Поряд з якісним аналізом, ІК-спектроскопія при відповідній калібрування цілком підходить і для проведення кількісних вимірів.

Завдяки використанню техніки на основі перетворення Фур'є вдалось значно розширити інформаційні можливості спектрів. У результаті досягнень на порядок кращих меж виявлення і високій швидкості реєстрації в поєднанні з використанням ПК були відкриті нові області застосування ІЧ-

спектроскопії, які до сих пір були абсолютно недоступні традиційним дисперсним системам. [19]

Ціни на Фур'є-спектрометри укладаються сьогодні в категорію цін, прийнятих ще кілька років тому для просунутих моделей дифракційних спектральних приладів. В результаті, завдяки вирішального перевазі мультиплексності і постійно зростаючому зручності обслуговування, Фур'є-спектрометри зуміли повністю витіснити з ринку настільки популярні в минулі часи дифракційні прилади.

Тому нами були проведено порівняльний аналіз доступних на ринку спектроенергетичних вимірювальних засобів в БЧ області спектру із врахуваннями застосованих у них математичних моделей обробки спектральних даних. Дані спектрометричні засоби були о порівняні із розробленим в рамках наших досліджень макетом вимірювального засобу в БЧ області спектру на базі спектрометру «Інфраскан-105» по критерію достовірності та відтворюваності отриманих результатів вимірювань.

В цьому розділі буде проведено аналіз стартап проекту який має на меті визначити чи наш продукт має шанси вийти на ринок і конкурувати з продуктами які вже зайняли на ньому своє місце

У таблиці 5.1 зображено зміст ідеї та можливі базові потенційні ринки, в межах яких потрібно шукати групи потенційних клієнтів.

*Таблиця 5.1.*

Опис ідеї стартап проекту.

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Розробка приладу для ідентифікації та визначення концентрації хімічних сполук органічної природи в БЧ області спектру	Визначення наявності вибраних хімічних елементів в зернових культурах	Впевненість в складі продуктів.
	Контроль наявності вибраних хімічних сполук (синтетичних та натуральних барвників нітратів, сульфідів, стабілізаторів) у виробничому циклі певного харчового продукту	Забезпечення себе від можливого негативного впливу небезпечних речовин, надмірних концентрації дозволених до застосування домішок в харчових продуктах та органічній сировині.
	Контроль наявності небезпечних домішок у	

	продуктах контролюючими державними лабораторіями та лабораторіями санепідемнагляду	
	Визначення наявності домішок у продуктах при їх експорті та імпорті.	Можливість реалізації вітчизняної продукції що відповідає стандартам держави імпортера на світових ринках

Основними конкурентами на ринку є аналізатори InfraXact, Inframatic 9200, Diode Array 7200

Таблиця 5.2.

Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту.

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів				W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій проект	Конкурент1	Конкурент2	Конкурент3			
1.	Вартість приладу, грн	215 000	481000	473000	473000	-	-	+
2.	Швидкість встановлення	1-2 хв.	<40сек.	<40сек	5-8 сек	+	-	-
3.	Вартість обслуговування	80	200	400	450	-	-	+
4.	Відсоток браку	4	9	3	5	-	+	-
5.	Затрати на виробництво	Високі	Середні	Низькі	Середні	+	-	-
6.	Відносини з органами державної влади	Добрі	Добрі	Нейтральні	Нейтральні	-	+	-
7.	Торгова марка	Немає	Є	Є	Є	+	-	-

Отже, пропонується удосконалений прилад для експрес-аналізу якості зерна та продуктів переробки зерна. який відрізняється тим, що замість ламп розжарювання, які досить тривалий час використовуються у фотометричній апаратурі, застосовані напівпровідникові УФ-світлодіоди у якості джерела збудження люмінесценції та малошумний напівпровідниковий фотодетектор

з підключенням до ЕОМ у якості реєструючого засобу. Завдяки тому, що за своєю природою світлодіод випромінює потужне світло на досить вузькій частині спектру, відпадає необхідність в дисперсійному елементі. Зменшуються габарити пристрою, насамперед, через відсутність потужного блоку живлення, спрощується оптична система, зменшується металева конструкція. Зробити прилад доступним для широкого використання у експрес-діагностиці, зменшити його вартість та тривалість вимірювань стали завданням для цього етапу роботи.

Далі проводимо аналіз потенційних техніко-економічних переваг ідеї порівняно із пропозиціями конкурентів:

- визначаємо перелік техніко-економічних властивостей та характеристик ідеї;

- визначаємо попереднє коло конкурентів (проектів-конкурентів) або товарів-замінників чи товарів-аналогів, що вже існують на ринку, та проводимо збір інформації щодо значень техніко-економічних показників для ідеї власного проекту та проектів-конкурентів відповідно до визначеного вище переліку;

- проводимо порівняльний аналіз показників: для власної ідеї визначено показники, що мають а) гірші значення (W, слабкі); б) аналогічні (N, нейтральні) значення; в) кращі значення (S, сильні) (табл. 5.2).

Для формування конкурентоспроможності запропонованого товару на ринку визначений перелік слабких, сильних та нейтральних характеристик та властивостей ідеї.

## **4.2 Технологічний аудит ідеї проекту**

В межах даного підрозділу проводимо аудит технології (методу визначення ), за допомогою якої можна реалізувати ідею створення проекту.

Визначення технологічної здійсненності ідеї проекту передбачає аналіз складових які вказані в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3.

## Технологічна здійсненність ідеї проекту.

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1.	Розробка приладу для ідентифікації та визначення концентрацій вибраних хімічних сполук в БЧ області спектру	Створення приладу для ідентифікації та визначення наявності та відносних масових концентрацій вибраних хімічних сполук методами БЧ спектроскопії	Метод визначення на якому побудований прилад відкритий	Метод доступний
2.	Розробка приладу для ідентифікації та визначення концентрацій вибраних хімічних сполук в БЧ області спектру	Створення приладу для ідентифікації та визначення наявності та відносних масових концентрацій вибраних хімічних сполук методами БЧ спектроскопії	Метод визначення на якому побудований прилад відкритий	Метод доступний
3.	Розробка приладу для ідентифікації та визначення концентрацій вибраних хімічних сполук в БЧ області спектру	Створення приладу для ідентифікації та визначення наявності та відносних масових концентрацій вибраних хімічних сполук методами БЧ спектроскопії	Метод визначення на якому побудований прилад відкритий	Метод недоступний
4.	Розробка приладу для ідентифікації та визначення концентрацій вибраних хімічних сполук в БЧ області спектру	Створення приладу для ідентифікації та визначення наявності та відносних масових концентрацій вибраних хімічних сполук методами БЧ спектроскопії	Метод визначення на якому побудований прилад відкритий	Метод доступний
5.	Розробка приладу для ідентифікації та визначення концентрацій вибраних хімічних сполук в БЧ області спектру	Створення приладу для ідентифікації та визначення наявності та відносних масових концентрацій вибраних хімічних сполук методами БЧ спектроскопії	Метод визначення на якому побудований прилад відкритий	Метод малодоступний
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: Створення приладу для ідентифікації та визначення наявності та відносних масових концентрацій вибраних хімічних сполук методами БЧ спектроскопії			Створення приладу для ідентифікації та визначення наявності та відносних масових концентрацій вибраних хімічних сполук методами БЧ спектроскопії	



Проаналізувавши таблицю можна зробити висновок що наш проект можна реалізувати за допомогою більшості методів, які доступні на даний момент, але серед доступних нам ми обираємо метод флуоресцентної спектроскопії та будемо використовувати його для реалізації нашої ідеї.

### 4.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап проекту

Визначимо ринкові можливості, які можна використати під час ринкового впровадження проекту, та ринкові загрози, які можуть перешкодити його реалізації.

Це дозволяє спланувати напрями розвитку проекту із урахуванням стану ринкового середовища, потреб потенційних клієнтів та пропозицій проектів-конкурентів.

Спочатку проведемо аналіз попиту: наявність попиту, обсяг, динаміка розвитку ринку (таблиця 5.4).

*Таблиця 5.1.*

#### Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту подивись

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	3
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	187200 (10x18720)
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Патентування продукту, середня конкуренція, високий показник якості обслуговування.
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	ДСТУ EN 61326-2-1:2016 ДСТУ EN 61010-2-033:2017 ДСТУ EN 61010-2-201:2017
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	78%

За результатами аналізу таблиці можна зробити висновок що ринок є привабливим для входження за попереднім оцінюванням.

Надалі визначаємо потенційні групи клієнтів, їх характеристики, та формуємо орієнтовний перелік вимог до товару для кожної групи (табл. 5.5).

Таблиця 5.2.

## Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги до споживачів до товару
	Спрощення та прискорення розрахунку концентрації вибраних хімічних сполук в зернових культурах	Промислові підприємства, які виготовляють продукцію і практикують додавання в її склад домішок. Контролюючі державні лабораторії. Підприємства, які реалізують продукцію на території держави, або купують її для експорту.	Технічні стандарти які встановлюються на підприємствах. Після купівлі нашого засобу вимірювань з інтегрованим програмним забезпеченням клієнт може користуватися нею при розрахунках на протязі вказаного періоду після чого йому доведеться продовжити договір з продавцем.	<p>- до продукції</p> <p>Невеликі розміри приладу.</p> <p>Можливість проведення досліджень в польових умовах.</p> <p>Невелика чутливість приладу до зовнішніх чинників.</p> <p>Можливість виведення результатів на комп'ютер.</p> <p>Безперебійна робота приладу.</p> <p>Зрозуміле управління приладом.</p> <p>Великий термін експлуатації.</p> <p>- до компанії-постачальника</p> <p>Відповідність приладу заданим характеристикам.</p> <p>Можливість технічної підтримки при виникненні проблем.</p> <p>Ввідний інструктаж по роботі з приладом.</p>

При купівлі даного продукту клієнт може зіткнутися з певними проблемами. Для їх попередження і швидкого виправлення необхідні

створення та доставка якісного приладу, наявність висококваліфікованих працівників для роботи із засобом вимірювань, забезпечення сприятливих умов роботи з вимірювальним засобом на об'єкті замовника для своєчасного усунення можливих технічних проблем в роботі вимірювального засобу. (таблиця 5.6).

Таблиця 5.3.

## Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Конкуренція	Можливість появи на ринку іноземних аналогів з кращими характеристиками і нижчою ціною.	Вивчення продукції конкурентів та вдосконалення своєї, для задоволення всіх потреб користувачів.
2.	Інфляція	Зміна курсу гривні, за рахунок чого можуть зменшитися продажі	Реалізація продукту в більш стабільній (іноземній) валюті та моніторинг економічної ситуації в країні
3.	Наявність локального конфлікту на сході	Може вплинути на коло потенційних покупців.	Пошук нових клієнтів на міжнародному ринку
4.	Постачання	Проблема з фірмами постачальниками	Зміна політики розповсюдження продукту
5.	Технічний	Збої в роботі приладу.	Спрощення алгоритмів налаштування або впровадження постійної підтримки кваліфікованих техніків

Наявність певних загроз реалізації продукції дозволить вдосконалювати прилад та завжди бути в курсі всіх наукових новинок та економічної ситуації в країні. Окрім певних загроз, ми маємо ряд переваг та можливостей. (таблиця 5.7).

Таблиця 5.4.

## Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Науково-технічні	Зміниться технологія виготовлення товару.	Впровадить технологію і змінить вартість товару.
2.	Попит	Збільшення попиту на товар на ринку.	Збільшення продажів, а відповідно і прибутків компанії

## Продовження таблиці 5.5.

3.	Економічні	Політика протекціонізму; підтримка інноваційного виробництва.	Підвищення/пониження ціни на продукт; зменшення податкового тиску
4.	Політико правові	Може вплинути на купівлю/продаж товару.	Зміна напрямків імпорту
5.	Екологія	Підвищення зацікавленості людей впливу різних речовин і продуктів на навколишнє середовище.	Реклама своєї продукція яка допомагає виявити підприємства які мають попит на товар.

## Таблиця 5.6.

## Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Тип конкуренції	Олігополія	Можливість домовленості з іншими олігополістами для отримання взаємної вигоди
2. Рівень конкурентної боротьби	Національний	Вдосконалення продукту і пошук можливості виходу на міжнародний ринок
3. За галузевою ознакою	Міжгалузева	Розширення ринку за рахунок збільшення попиту
4. Конкуренція за видом товарів	Товарно-видова	Вдосконалення та реклама для показу переваг
5. За характером конкурентних переваг	Нецінова	Вдосконалення свого продукту і при цьому невелике зменшення цін відносно конкурентів
6. За інтенсивністю	Не марочна	Розробка бренду і його активна реклама

Після аналізу конкуренції проведемо більш детальний аналіз умов конкуренції в галузі

Таблиця 5.7.

## Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
Складові аналізу	Є 3 конкуренти, які займаються виготовленням даного обладнання	Потенційним і конкурентам є іноземні компанії які згодом можуть вийти на наш ринок. Патенти на продукти. Законодавчі обмеження. Гнучкі ціни.	Постачальникам є інтернет магазини, які займаються розповсюдженням програмного забезпечення для контролю складу повітря. Диференціація витрат. Концентрація постачальників. Значення розміру поставок	Основними клієнтами є підприємства легкої промисловості. Організації підприємств пов'язаних з дослідженнями, оцінкою якості та сертифікацією зернових культур, олійних культур, комбікормів і т.п.	Доступні аналоги майже відсутні, адже в компанії дуже вигідні пропозиції
Висновки:	Проводити аналіз конкурентних пропозицій, працювати над зниженням собівартості.	Високий ризик виходу нових гравців, адже вхідні бар'єри є не дуже високими. потенційних конкурентів немає	Оскільки доволі багато постачальників, тому вони не диктують умови роботи на ринку.	Для задоволення потреб клієнтів потрібно розробляти нові пропозиції і підтримувати якість продукту. Адже все важливішим стає питання ціни	Підтримувати хороші позиції на ринку та конкурентну перевагу, розроблявали нові види товарів

Провівши аналіз факторів робимо обґрунтування конкурентоспроможності. Точна оцінка конкурентоспроможності можлива лише після впровадження приладу, тому робимо лише попередню оцінку конкурентоспроможності.

Таблиця 5.8.

## Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проєктів значущим)
1	Ціна	Підтримка зворотного зв'язку з клієнтами, усунення виниклих проблем при роботі, вдосконалення приладу, а відповідно збільшення попиту на продукт, що в результаті дозволить знизити ціну.

## Продовження таблиці 5.8.

2	Велика кількість постачальників	Наявність приладу та своєчасна доставка продукту клієнту.
3	Висока якість	Висока якість і точність приладу, яка дозволяє клієнту отримувати максимально точний результат вимірювань.
4	Технічна підтримка	Наявність досвідчених спеціалістів, які зможуть швидко вирішити будь яку проблему в роботі приладу.
5.	Наявність патентів	Наявність патенту на приладу, дає споживачу впевненість в тому що він купує сертифікований продукт

Таблиця 5.9.

## Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін приладу

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з нашим приладом							
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	
1	Наявність патентів	16	+							
2	Велика кількість постачальників	15				+				
3	Висока якість	17	+							
4	Технічна підтримка	19		+						
5.	Ціна	14								+

З таблиць 5.10 та 5.11 бачимо, що фактори конкурентоспроможності суттєві та мають великий позитивний внесок при впровадженні нового програмного забезпечення для визначення наявності вибраних хімічних сполук в зернових культурах методами БЧ спектроскопії. Основною перевагою та головним досягненням є висока якість продукту та технічна підтримка на протязі всього терміну його використання споживачем.

Таблиця 5.10.

## SWOT- аналіз стартап-проекту

<p><b>Сильні сторони:</b>          За наявності патентів споживач впевнений в якості отриманого продукту.          Закріплюємо свої позиції на ринку за рахунок хорошої підтримки.          З'являються нові клієнти за рахунок високої якості</p>	<p><b>Слабкі сторони:</b>          Компанії необхідно проводити рекламу свого продукту і збільшувати кількість його постачальників, оскільки на ринку багато постачальників і клієнти мають великий вибір          Клієнти обирають більш дешевий продукт і це призводить до втрати потенційного заробітку.</p>
--	---

## Продовження таблиці 5.10

<p>Можливості:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Зміниться технологія виготовлення товару.</li> <li>2. Збільшення попиту на товар на ринку.</li> <li>3. Політика протекціонізму; підтримка інноваційного виробництва.</li> <li>4. Може вплинути на купівлю/продаж товару.</li> <li>5. Підвищення зацікавленості людей впливу різних речовин і продуктів на навколишнє середовище.</li> </ol>	<p>Загрози:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Можливість появи на ринку іноземних аналогів з кращими характеристиками і нижчою ціною.</li> <li>2. Зміна курсу гривні, за рахунок чого можуть зменшитися продажі</li> <li>3. Може вплинути на коло потенційних покупців.</li> <li>4. Проблема з фірмами постачальниками.</li> <li>5. Збої в роботі приладу.</li> </ol>
--	---

На основі SWOT-аналізу розробляємо альтернативи ринкової поведінки для виведення стартап-проекту на ринок та орієнтовний оптимальний час їх ринкової реалізації з огляду на потенційні проекти конкурентів, що можуть бути виведені на ринок.

Визначені альтернативи аналізуються з точки зору строків та ймовірності отримання ресурсів.

Таблиця 5.11.

## Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) поведінки ринкової	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1	Стратегія нейтралізації ринкових загроз сильними сторонами стартапу	Висока	1 рік
2	Стратегія компенсації слабких сторін наявними ринковими можливостями	Висока	1 рік
3	Стратегія виходу з ринку	Низька	

З зазначених альтернатив обираємо стратегію компенсації слабких сторін стартапу наявними ринковими можливостями.

#### 4.4 Розроблення ринкової стратегії проекту

Розроблення ринкової стратегії першим кроком передбачає визначення стратегії охоплення ринку: опис цільових груп потенційних споживачів.

Таблиця 5.12.

## Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
	Промислові компанії	Зазначатиметься готовністю підприємств піти на додаткові витрати пов'язані з вдосконаленням приладу та розширення його функціональних можливостей.	Залежатиме від рівня та від темпу розвитку економіки взагалі і галузі споживача зокрема	Середня	Середні бар'єри входу на ринок
	Державні установи контролю якості продукції.			Середня	Середні бар'єри входу на ринок
	Інститути, вчені яких проводять дослідження в даній області			Середня	Середні бар'єри входу на ринок
Які цільові групи обрано: Під час аналізу потенційних груп споживачів було прийнято рішення що компанія буде працювати із промисловими компаніями.					

За результатами аналізу потенційних груп споживачів ми обрали цільові групи, для яких будемо пропонувати свій прилад та визначили стратегію охоплення ринку: стратегію диференційованого маркетингу, тому що працюємо із конкретним сегментом, розробляючи для нього програму ринкового впливу.

Для роботи в обраному сегменті ринку необхідно сформувавши базову стратегію розвитку.

Таблиця 5.13.

## Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку*
	Підсилення сильних сторін стартапу за рахунок ринкових можливостей	Диференційований маркетинг	Якісний продукт, до якого прихильні споживачі, постійний зворотній зв'язок з клієнтами.	Стратегія диференціації



Наступним кроком є вибір стратегії конкурентної поведінки (табл. 5.16).

Таблиця 5.14.

## Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки*
	Ні	Передбачається розвиток ринку	Ні, не буде. Буде створено унікальну продукцію	Зайняття конкурентної ніші

На основі вимог споживачів з обраного сегменту до постачальника і продукту, а також в залежності від стратегії розвитку та стратегії конкурентної поведінки розробляємо стратегію позиціонування яка визначається у формування ринкової позиції, за яким споживачі мають ідентифікувати проект

Таблиця 5.15.

## Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
	Вдосконалення продукту враховуючи побажання споживачів	Стратегія диференціації	Висока якість продукту. Формування лояльності і прихильності споживачів, підтримка вхідних бар'єрів.	Якість. Ціна. Зворотній зв'язок із виробником. Технічна підтримка.

Результатом даного підрозділу є система рішень щодо ринкової поведінки компанії, вона визначає в якому напрямі буде працювати компанія на ринку

## 5.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Під час розроблення маркетингової програми першим кроком є розробка маркетингової концепції товару, який отримає споживач. У таблиці 5.18 підсумовуємо результати аналізу конкурентоспроможності товару.

Таблиця 5.16.

### Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
	Потреба в контролі складу продуктів, для безпеки їх використання.	Отримання результатів про склад продукції, який важко або неможливо визначити іншими пристроями або методами.	Постійна технічна підтримка. Безперебійна робота приладу. Систематизація та спрощення обробки результатів досліджень.

Таблиця 5.17.

### Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові		
I. Товар за задумом	Створення приладу для ідентифікації та визначення вибраних хімічних сполук в зернових культурах методами та засобами БЧ спектроскопії. Можна виділити наступні вигоди використання: Максимально точне визначення складу продуктів.;  Можливість розповсюдження продуктів на міжнародні ринки, завдяки прозорості їх складу.		
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристики	М/Нм	Вр/Тх /Тл/Е/Ор
	1.Довговічність (немає строку давності)	Нм	Тх
	2. Гарантійний термін (довгий термін гарантійного обслуговування)	Нм	Е
	3.Досконалість виробничого виконання (Досконалий дизайн)	Нм	Тл
	4.Вартість обслуговування (Низька вартість обслуговування)	Нм	Вр
	Якість: відповідає нормам ДСТУ EN 61326-2-1:2016, ДСТУ EN 61010-2-033:2017, ДСТУ EN 61010-2-201:2017		
	Пакування: прилад в малогабаритному корпусі із стильним дизайном запакований в коробку із зазначенням всіх характеристик приладу та його зображенням.		
	Марка:		
III. Товар із підкріпленням	До придбання товару, користувач може запросити до себе спеціаліста та протестувати прилад, провівши на ньому ряд		

	необхідних досліджень протягом одного робочого дня.
	Після придбання товару один раз в квартал клієнта буде відвідувати спеціаліст для налаштування, калібровки, усунення несправностей, та неточностей у роботі приладу.
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: Від копіювання товар буде захищено шляхом патентування коду (отримання сертифікату про інтелектуальну власність) та надання кожній проданій копію індивідуального ліцензійного коду який необхідно вводити при запуску приладу.	

Далі визначаємо цінові межі, якими необхідно користуватися при визначенні ціни продукту, щоб він користувався попитом на ринку. При аналізі цінових меж та встановленні ціни необхідно враховувати ціни на прилад, які пропонують конкуренти та доходи потенційних клієнтів. (табл. 5.20).

Таблиця 5.18.

## Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
	22 000 – 100 000 грн.	35 100 – 117 000 грн.	300 000 – 400 000 грн.	17 990-20 490 грн.

Таблиця 5.19.

## Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
	Покупка товару один раз	Доставка товару покупцю, його встановлення та налаштування.	Канал збуту нульового рівня	Мережа інтернет

Таблиця 5.20.

## Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
	Необхідність контролю	Мережа інтернет,	Спеціалізовані	Проінформувати клієнта про те, що	Вбережи себе від впливу

	якості продукції та визначення наявності небезпечних домішок у них. Можливість виведення продукції на міжнародні ринки, через чистоту і прозорість їх складу.	виставки, семінари, друкована продукція.	виставки	за допомогою приладу стає можливим максимально точно визначення складу продуктів, а відповідно наявності в них домішок і речовин, які тяжко визначити звичними методами, про які замовчують виробники, проте вони можуть нести загрозу здоров'ю та життю.	небезпечних речовин у продуктах. Не вбивай себе небезпечними домішками – будь впевнений в якості продукту. Хочеш знати з чого складають твої продукти – тобі до нас. Втомився вірити брехні на етикетках – докопайся до істини. Ще досі віриш, що вживаєш корисні продукти?
--	---	--	----------	---	---

Результатом даного підpunkту є ринкова програма яка включає концепцію збуту, просування, аналіз ціноутворення, вона залежить від цінностей та потреб потенційних клієнтів, переваги ідеї, стан ринку на якому буде впроваджено проект на даний момент та його динаміку, та відповідну обрану альтернативу поведінки на ринку.

## 4.6 Висновки

В результаті аналізу інформації про доступні комерційні зразки наявних на ринку БІЧ-аналізаторів, можна дійти висновку, що у більшості випадків для контролю якості харчової і сільськогосподарської продукції, використовується техніка, заснована на відбивній спектроскопії. Відповідно і розроблене методичне забезпечення призначене для роботи з аналізаторами, що вимірюють спектр відбиття частіше всього в пробах розмеленого зерна.

Тому доцільним є розробка та вдосконалення перетворювачів та аналізаторів спектру здатних вимірювати спектри пропускання і відбиття цільного зерна, а також їх впровадженням у вітчизняне виробництво та стандартизація технологічних карт призначених для проведення експрес-аналізу. Удосконалення програмного забезпечення для автоматизації

реєстрації вхідних вимірювальних сигналів та інтерпретації сигналів вимірювальної інформації.

Формування внутрішньовиробничих карт звітності з якості продукції отриманих за допомогою розробленого засобу вимірювань з подальшою реєстрацією результатів вимірювань в ДП"Укрметртестстандарт".

Проведення публічної презентації результатів проекту серед цільової групи користувачів, та широкого кола науковців на профільних заходах.

Провести дієву рекламну компанію за допомогою електронних та друкованих профільних для галузі застосування засобу вимірювань видань, для зацікавлення продуктом потенційних користувачів.

Надати можливість проведення тестових вимірювань приладом на протязі серії робочих днів з можливістю залучення сторонніх фахівців для навчання персоналу замовника.

Підтримувати зворотній зв'язок з клієнтами, удосконалювати вимірювальний засіб для задоволення рекламаций клієнтів що виникли в процесі технічного обслуговування засобу вимірювань.

Як альтернативний варіант впровадження нашого стартап проекту для ринкової реалізації проекту доцільно обрати початок продаж нашого продукту в мережі інтернет і для одного сегменту ринку, а тільки після закріплення на ринку вже починати шукати клієнтів в інших сегментах і пропонувати їм наш продукт.

## ВИСНОВКИ

1. В результаті аналізу інформації про доступні комерційні зразки наявних на ринку БЧ-аналізаторів, можна дійти висновку, що у більшості випадків для контролю якості харчової і сільськогосподарської продукції, використовується техніка, заснована на відбивній спектроскопії. Відповідно і розроблене методичне забезпечення призначене для роботи з аналізаторами, що вимірюють спектр відбиття частіше всього в пробах цільного зерна.

2. Більшість розглянутих моделей БЧ-спектрометрів мають у якості джерела випромінювання галогенні або нітратні лампи, що в свою чергу дозволяють отримати безперервний та лінійний спектр випромінювання в області 0,75-2,5 мкм. Але в той же час такі схемні рішення потребують масивних автономних джерел живлення.

3. В даний час існує велика кількість конструктивних рішень, що використовуються в аналізаторах спектру в ближній інфрачервоній області. У системах детектування аналізаторів в основному застосовуються 3 типи детекторів: кремнієвий напівпровідниковий (Si), фоторезистивний із сульфїду свинцю (PbS) і фоторезистивний із селенїду свинцю (PbSe) а також широкий спектр фотодїодів та фотодїодних матриць (лінійок). Недолїком таких детекторів можна вважати вплив на їх роботу температури, тому в більшості систем з їх використанням детектори термостабілізуються.

4. У харчовій промисловості для градування використовують реальні зразки аналізованого продукту, важливо забезпечити нормовану вибірку зразків, які формують градувальний набір. Розрахована градувальна модель підлягає обов'язковій перевірці. В якості основних критеріїв для оцінки якості (точності прогнозів) і вибору оптимальної градувальної моделі використовуються статистичні характеристики.

5. Доцільним є розробка та вдосконалення методичних підходів до удосконалення контролю результатів вимірів спектральних даних та стандартизації присутніх на ринку спектроенергетичних вимірювальних засобів в БЧ області спектру.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Адилов Р.М. Исследование и разработка методов анализа многоградационных растровых изображений в системах технического зрения: Дис.... канд. техн. наук : 05.13.17/ Пенза, 2005.
2. Берет И.Д., Зелинский Г.С., Киянова В.И. Оценка качества зерна пшеницы разных типов по белку и влаге с помощью прибора "Инфраматик-8100" // Сельскохозяйственное использование спектроскопии в ближней инфракрасной области (2-й сборник научных трудов по ИКС). – М.: ЦИНАО, 1986. – С. 100–108.
3. Берет И.Д., Киянов В.И., Кремер А.А., Найдис Л.Я. Применение метода инфракрасной спектроскопии для определения количества и качества клейковины в зерне пшеницы // Применение спектроскопии в ближней инфракрасной области для контроля качества продукции (4-й сборник научных трудов по ИКС). – М.: Интерагротех, 1989. – С. 322-327.
4. Вечкасов М.А., Кручинин К.А. Приборы и методы в ближней инфракрасной области. – М.: Химия, 1977. – 280 с.
5. Горин В.М., Голубев И.Г. Приборы для экспресс-контроля и анализа показателей качества технологических процессов на перерабатывающих предприятиях. – М.: ФГПУ "Росинформагротех", 2001. – 104 с.
6. ГОСТ 7601–78. Физическая оптика. Термины, буквенные обозначения и определения основных величин.
7. Кеслер Н, Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. – М.: Мир, 1984, – 287 с.
8. Крищенко В.П., Сазонов Ю.Г., Чуйкова Л.А. и др. Контроль качества зерна озимой пшеницы // Химия в сельском хозяйстве. – 1987. – М 9. – С. 61-68.
9. Лузанов П.А., Жаринов К.А. Исследование влияния конструктивных особенностей БИК-анализатора зерна на точность измерений // Датчики и системы. – 2006. – №8. – С. 49-52.

10. Лузанов П.А., Жаринов К.А. Создание градуировочной модели, устойчивой к конструктивным изменениям инфракрасного анализатора // Научное приборостроение. – 2006. – Т. 16, №4. – С. 80-84.
11. Норрис К.Х. Приборы для ближней инфракрасной спектроскопии // Применение спектроскопии в ближней инфракрасной области для контроля качества продукции (4-й сборник научных трудов по ИКС). - М.: Интерагротех, 1989. - С. 5 -10.
12. Наконечний О.А., Жиляков Д. В. Удосконалення методів контролю оптичних характеристик цільного зерна пшениці із застосуванням ближнього інфрачервоного спектру. /О.А Наконечний, Д. В. Жиляков// «Технічна творчість»: Зб. наук. праць / Хмельницький: ХНУ, 2017. – №6. – С. 53–56.
13. ОСТ 10-00334586-1-93. Зерно. Методы определения условной крахмалистости (сбраживаемых углеводов).
14. Петрова Е.В., Панкратов Г.Н. Определение состава ржано-пшеничной муки из зерносмесей методом инфракрасной спектроскопии // Тезисы докладов международной конференции "Индустрия продуктов здорового питания - третье тысячелетие (человек, наука, технология, экономика)". - М.: МГУПП, 1999. Ч.Н.-С. 3.
15. Панкратов Г.Н., Береш И.Д., Изосимов В.П. Определение состава ржано- пшеничных компонентов в муке с помощью ИК-спектроскопии // Тезисы докладов конференции "Пищевая промышленность России на пороге XXI века". - М.: МГАПП, 1996. Ч.П. - С. 38.
16. Польшалина Т.П. Технохимический контроль спиртового и ликероводочного производств. - М.: Колос, 1999. - 336 с.
17. Прокофьев В., Семенова Т. Измерение влажности зерна в диапазоне СВЧ // Хлебопродукты. - 2002. - N 1. - С. 25 - 26.
18. Регламент производства спирта из крахмалистого сырья. - М.: ЦНИИТЭИПищепром, 1978.- 192 с.
19. Ресурсосберегающая технология в производстве спирта / Под. ред. Н.С.Терновского. - М.: Пищевая промышленность, 1994. - 167 с.



20. Рихтер М., Аугустат З., Ширбаум Ф. Избранные методы исследования крахмала. - М.: Пищевая промышленность, 1975. - 182 с.
21. Морозова М.В. Инфракрасный экспресс-анализ сельскохозяйственной продукции. Автореф. дисс. канд. техн. наук. – М., 1997. – 130 с.
22. Методы компьютерной обработки изображений / Под ред. В.А. Сойфера. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 784 с.
23. Наджафи М. М. Проекционный метод решения некоторых задач обработки и анализа изображений: Дис... канд. физ.-мат. наук : 05.13.18. – М., 2004. – 148 с.
24. Руководство по обслуживанию. Анализатор инфракрасный ИнфраЛЮМ ФТ-10 // СПб.: НПФ АП "Люмэкс". – 2006. – 131 с.
25. Сулима Е.Л. Алгоритмы переноса градуировочных моделей внутр. Серии ИКФ-спектрометров: Дисс. канд. техн. наук. – СПб., 2005. – 124 с.
26. Хуршудян С.А, Аналитические приборы. 1. Отечественная продукция // Пищевая промышленность. – 2001. – Т8. – С. 46-47.
27. Хуршудян С.А. Применение оптических анализаторов в пищевой промышленности // Пищевая промышленность. – 2000. – № 11. – С. 76-78.
28. Эсбенсен К.Г. Анализ многомерных данных / под. ред. Родионовой О.Е. – Черногловка: ИПХФ РАН, 2005. – 157 с.
29. Boiling H. and Gerstekorn P. Near infrared technique: Possibilities, limits and experiences in Federal Republic of Germany // In Analytical Applications of Spectroscopy. Creaser C.S. and Davies A.M.C. (Eds.). London: The Royal Society of Chemistry, 1988.-P. 74-81.
30. Cassells J.A., Reuss R., Osborne B.G. and Wesley I.J. Near infrared spectroscopic studies of changes in stored grain // J. Near Infrared Spectrosc. 15 (3), 161 -167(2007).
31. Downey G., Morrison A., Flynn S. Protein testing of wheat by near infrared reflectance // Farm and Food Research. - 1982. - Vol. 13, 1. - P. 14 - 16.
32. Henry R.J. Calibration and use of a scanning near infrared reflectance spectrophotometer // International Symposium on NIRS. - Melbourne, Australia: Royal Australian Chemical Institute, 1985. - P.93 - 94.

33. Bakeev, K.A. 2003. Near-infrared spectroscopy as a process analytical tool. Part 1: Laboratory applications. *Spectroscopy* 18:32-35.
34. de Jong, S. 1993. SIMPLS: An alternative approach to partial least squares regression. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 18:251-263.
35. Engel, R.E., D.S. Long, G.R. Carlson, and C. Meier. 1999. Method for precision nitrogen management in spring wheat: I. Fundamental relationships. *Precis. Agric.* 1:327-338.
36. Fiez, T.E., B.C. Miller, and W.L. Pan. 1994. Winter wheat and grain protein across varied landscape positions. *Agron. J.* 86:1026-1032.
37. Long, D.S., R.E. Engel, and G.R. Carlson. 2000. Method for precision nitrogen management in spring wheat: II. Implementation. *Precis. Agric.* 2:25-38.
38. Long, D.S., R.E. Engel, and F.M. Carpenter. 2005. On-combine sensing and mapping of wheat protein concentration. *Crop management*. Available at <http://www.plantmanagementnetwork.org/pub/cm/research/2005/protein/>; verified 21 Sept. 2007.
39. Maertens, K., P. Reyns, and J. De Baerdemaeker. 2004. On-line measurement of grain quality with NIR technology. *Trans. ASAE* 46:1135-1140.
40. McNeill, S.G., M.D. Montross, and S.A. Shearer. 2005. Spatial variation of protein, oil, and starch in corn. *Applied Engineering in Agriculture*. *Appl. Eng. Agric.* 21:619-625.
41. Murray, I., and P.C. Williams. 1987. Chemical principles of near-infrared technology. p. 17-34. In P. Williams and K. Norris (ed.) *Near-infrared technology in the agriculture and food industries*. Am. Assoc. of Cereal Chemists, St. Paul, MN.
42. Reyns, P., P. Spaepen, and J. De Baerdemaeker. 2000. Site-specific relationship between grain quality and yield. *Precis. Agric.* 2:231-246.
43. Stafford, J.V. 1999. An investigation into the within-field spatial variability of grain quality. p. 353-361. In J.V. Stafford (ed.) *Proc. 2nd*

European Conf. on Precision Agriculture, Odense, Denmark. 11-15 July 1999. Sheffield Academic Press, Sheffield, UK.

44. Thylen, L., M. Gilbertsson, T. Rosenthal, and S. Wren. 2002. An online protein sensor-from research to product. In P. Robert et al (ed.) Precision agriculture [CD-ROM]. Proc. Int. Conf., 6th, Minneapolis, MN. 14-17 July 2002. ASA, CSSA, and SSSA, Madison, WI.
45. von Rosenberg, C.W., Jr., A. Abbate, and J. Drake. 2000. A rugged near-infrared spectrometer for the real-time measurement of grains during harvest. *Spectroscopy* 15:34-38.
46. Williams, P.C. 1987. Variables affecting near-infrared reflectance spectroscopic analysis. p. 143-167. In P. Williams and K. Norris (ed.) Near-infrared technology in the agriculture and food industries. Am. Assoc. of Cereal Chemists, St. Paul, MN.
47. Williams, P.C., and K.H. Norris. 1987. Qualitative applications of near-infrared reflectance spectroscopy. p. 241-246. In P. Williams and K. Norris (ed.) Near-infrared technology in the agricultural and food industries. Am. Assoc. of Cereal Chemists, St. Paul, MN.