Институт информационных технологий

Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники

Пояснительная записка

к дипломной работе по теме:

«Программное средство для расчета химического состава образцов»

выполнил слушатель гр. 60325-2

Захаренков В.В.

Минск 2018

Содержание

[Определения, обозначения и сокращения 5](#_Toc523865080)

[Введение 7](#_Toc523865081)

[1 Аналитический обзор и постановка задачи 9](#_Toc523865082)

[1.1 Программы для автоматизации расчетов химических анализов солевых образцов 9](#_Toc523865083)

[1.2 Сравнительный анализ существующего ПО 9](#_Toc523865084)

[1.2.1 Шаблоны MathCAD 10](#_Toc523865085)

[1.2.2 Файлы электронных таблиц MS Excel 11](#_Toc523865086)

[1.2.3 Итоговое сравнение 12](#_Toc523865087)

[1.3 Постановка задачи 13](#_Toc523865088)

[2 Методы и модели, положенные в основу проекта 17](#_Toc523865089)

[2.1 Методика определения принадлежности солевых образцов к соответствующему типу 17](#_Toc523865090)

[2.2 Методы оценки корректности проведения анализа и применения расчетной схемы 20](#_Toc523865091)

[2.3 Метод определения сухого веса образца 20](#_Toc523865092)

[3 Проектирование приложения 22](#_Toc523865093)

[3.1 Описание функциональности приложения 22](#_Toc523865094)

[3.2 Разработка базы данных 25](#_Toc523865095)

[3.2.1 Анализ объектов предметной области 25](#_Toc523865096)

[4 Разработка и реализация основных алгоритмов 29](#_Toc523865097)

[4.1 Общая схема работы программной системы для расчета химического состава образцов 29](#_Toc523865098)

[4.2 Старт приложения 29](#_Toc523865099)

[4.3 Аутентификация пользователя в системе 30](#_Toc523865100)

[4.4 Определение расчетной схемы 32](#_Toc523865101)

[4.5 Рекурсивное определение скорректированного сухого веса образца 34](#_Toc523865102)

[4.6 Определение коэффициентов корреляции калибровочной прямой 34](#_Toc523865103)

[4.7 Фильтрация образцов по дате отбора и лабораторным номерам 34](#_Toc523865104)

[4.8 Обновление данных калибровочной прямой 34](#_Toc523865105)

[Заключение 35](#_Toc523865106)

[Список использованных источников 36](#_Toc523865107)

[Приложение А Текст программы 37](#_Toc523865108)

# Определения, обозначения и сокращения

В настоящей пояснительной записке применяются следующие термины и определения:

**БД** —база(ы) данных.

**Гигроскопическая вода** — вода, содержащаяся в образце, но не участвующая в образовании кристаллогидратов.

**Интеркалибровка** — контрольные измерения, проводимые в рамках нескольких лабораторий (либо одной лаборатории) с целью выявления источников систематических погрешностей применяемых методик.

**Корректность химического анализа** —под корректностью проведения химического анализа нахождение точности определения каждого отдельного компонента в заданном интервале, а также отсутствие неопределенных (необнаруженных) компонентов.

**Кристаллогидратная вода** — определенная молекулярная пропорция воды, химически соединенной с некоторыми веществами (кристаллогидратами) в кристаллическом состоянии.

**Лабораторный номер** — буквенно-цифровой код однозначно идентифицирующий данный образец; в рамках данного дипломного проекта уникален в пределах календарного года.

**ОЗУ** — оперативное запоминающее устройство.

**ПО** — программное обеспечение.

**ПС** — программная система.

**СУБД** — система управления базами данных.

**Химический анализ** — совокупность методов исследования, употребляемых для определения состава химических соединений или их смесей. В настоящей работе под совокупность методов понимается совокупность количественных и качественных методов.

**ЦПУ** — центральное процессорное устройство.

**EF** — Entity Framework.

**MVVM (Model-View-ViewModel)** Модель-Представление-Модель представления — архитектурный шаблон проектирования.

**RLS (Row Level Security)** Безопасность на уровне строк — технология, позволяющая контролировать доступ к строкам таблиц базы данных, основываясь на характеристиках пользователя, выполняющего запрос (например, членство в группе или же контекст исполнения) (Microsoft Corp. 2). Внедрена в ПС Microsoft SQL Server начиная с версии 2016.

# Введение

Валовой химический анализ солевых пород — достаточно распространенный анализ для химико-геологических лабораторий. Количество таких анализов в одной лишь лаборатории может достигать нескольких сотен в год. При этом каждый из анализов дает содержание отдельных ионов независимо от того, в каком виде эти соединения (минералы) входят в состав исследуемых образцов породы, и представляет собой массив данных, состоящий из нескольких десятков параметров. В задачу химика-аналитика входит, помимо прочего, представление количественного минералогического состава пород и определение их количественных отношений.

Одним из путей решения такой задачи (в общем случае достаточно нетривиальной) является расчетный путь. При таком подходе за основу берутся данные валового анализа. Затем проводятся предварительные расчеты с целью определить значения коэффициентов, по которым в дальнейшем и определяется требуемая модельная схема, отражающая стехиометрическое соотношение ионов в солевых образцах. Требуемые пороговые значения этих коэффициентов определены по результатам многолетних исследований (Морачевский Ю.В., Петрова Е.М. (ред.), 1964), позволившим условно разделить все многообразие встречающихся геохимических форм на ограниченное количество основных условных модельных схем, значительно упростив тем самым расчетную задачу. После определения расчетной схемы производится окончательный расчет с использованием формул, применимых для данной конкретной схемы. Количественным показателем качества самого химического анализа, а также соответствие выбранной расчетной схемы природному составу конкретного образца, является близость сумм ионных и минеральных форм к 100 %, а также близость разности между суммами ионных и минеральных форм к нулю.

Расчетный путь связан с необходимостью проведения многоступенчатых расчетов, при которых нередки ошибки, напрямую связанные с человеческим фактором, а также потерей точности из-за округления при проведении многочисленных операций деления и умножения. В этой связи актуальным представляется решение следующих задач:

- автоматизация расчетов валовых химических анализов солевых образцов;

- создание базы данных для хранения исходных данных анализов, результатов расчетов, а также калибровочных данных, различных настроек и пр.;

- автоматизация подготовки сводных отчетов по результатам расчета анализов, выполненных по заданным схемах, в заданный интервал времени;

- облегчение проведения сравнения результатов расчета «параллельных» анализов.

Целью дипломного проекта является повышение оперативности выполнения обработки данных анализов, увеличение надежности и достоверности получаемых результатов и в целом повышение экономической эффективность работы.

Для достижения поставленной цели необходимо создание программного средства, позволяющего автоматизировать выполнение обработки данных и обеспечить решение указанных задач.

Для решения поставленных задач предполагается использовать следующие программные средства:

- Microsoft Visual Studio Community 2017 версия 15.7.5;

- Язык программирования C# целевая платформа .NET Framework версия 4.5.2, WPF Framework;

- Microsoft Entity Framework версия 6.0 в качестве средства обеспечения доступа к базе данных;

- СУБД Microsoft SQL Server 2016 Express, представляется наиболее приемлемым вариантом, принимая в расчет тот факт, что в химических (геохимических) лабораториях, как правило, отсутствует штатный сотрудник, который следил бы за состоянием и работой полноценного MS SQL Server’а, а также особенность данной версии, состоящей в автоматическом создании и запуске требуемой инфраструктуры SQL Server’а, что позволяет приложению использовать базу данных без решения сложных конфигурационных задач, в случае если подключение осуществляется через строку подключения (Microsoft Corp.).

Ожидается, что создание программного средства позволит значительно ускорить проведение расчетов, позволит сэкономить время подготовки отчетности за счет ее автоматизации, что безусловно должно повысить экономическую эффективность работы как отдельных сотрудников, так и лаборатории, выполняющей данный вид анализов, в целом.

# 1 Аналитический обзор и постановка задачи

Многоступенчатость расчетов, желание исключить влияние человеческого фактора и максимально ускорить и упростить проведение расчетов результатов химических анализов солевых образцов неизменно приводили к попыткам создания некоего подобия программных систем.

## 1.1 Программы для автоматизации расчетов химических анализов солевых образцов

В связи с тем, что затрагиваемая область достаточно узка, удалось обнаружить лишь два варианта решения. Первый вариант предполагает использование шаблонов системы MathCAD и требует наличия предустановленного пакета САПР MathCAD версии не ниже 6.0. Второй вариант реализован в виде файлов электронных таблиц MS Excel версии не ниже 2010.

## 1.2 Сравнительный анализ существующего ПО

Для составления адекватной оценки представляется важным определить перечень параметров, по которым будет проводиться оценка существующих программных систем. Подобными параметрами могут служить следующие:

- представляет ли система единое целое, а не набор утилит. Данный параметр представляется важным с точки зрения удобства использования;

- предоставляет ли система возможность формирования отчета по результатам проделанной работы;

- возможно ли сохранение результатов расчета во внешние файлы общеизвестных распространенных форматов;

- позволяет ли система проведение сравнения результатов расчета. Данный параметр особенно важен для химических (геохимических) лабораторий, участвующих в интеркалибровках;

- предоставляет ли система возможность одновременной работы с результатами, полученными для разных исходных данных для анализа (титров, калибровок и проч.);

- существует ли в рамках системы единое хранилище для исходных данных. Данный параметр представляется особенно важным для химических (геохимических) лабораторий, проводящих данный вид анализов на периодической основе, т.к. в таких лабораториях периодически возникает необходимость сравнения результатов анализов для аналогичных (одинаковых) образцов;

-предоставляет ли система возможность визуального контроля калибровочных кривых. Данный параметр позволяет проводить не только оценку качества используемой калибровочной кривой (ее качество может быть также оценено численно по коэффициенту корреляции), но также своевременно выявлять неисправности либо сбои в работе спектрофотометрического оборудования, используемого, как правило, для получения параметров таких кривых;

- существует ли в рамках системы ограничение на количество одновременно обрабатываемых образцов;

- существует ли в рамках системы ограничение на количество анализов, ассоциированных с данным конкретным образцом.

### 1.2.1 Шаблоны MathCAD

Так как Mathcad — это система компьютерной алгебры, ориентированная на подготовку интерактивных документов с вычислениями и визуальным сопровождением, работать с шаблонами MathCAD достаточно удобно: все операции осуществляются в пределах рабочих листов, на которых уравнения и выражения отображаются графически, любое внесение изменений в данные визуализированной калибровочной кривой отражается как на ее графике, так и на конечных результатах. Для ввода формул и данных можно использовать как клавиатуру, так и специальные панели инструментов. Стоит, однако, отметить, что при всех явных преимуществах данного решения оно, тем не менее, обладает рядом серьезных недостатков, существенно затрудняющих использование в повседневной практике химических (геохимических) лабораторий. К таковым можно отнести:

- система состоит из набора шаблонов, каждый из которых предназначен для решения лишь некоторой части задачи, после чего пользователь должен открыть следующий шаблон, вручную внести данные и продолжить при необходимости вычисления. Такой подход не исключает так называемый человеческий фактор, а внесенные при переносе (копировании) ошибки сложно отследить. Повторить расчет в таком случае наиболее простое и быстрое решение;

- отсутствует возможность формирования итогового отчета по проведенным расчетам (т.е. предполагается, что пользователь будет копировать результаты расчета для каждого показателя в требуемую итоговую форму). При таком подходе не исключаются ошибки, отслеживание и исправление которых по временным затратам может перечеркнуть все выгоды по применению шаблонов;

- сохранение результатов расчета возможно либо в виде XML-файлов, либо в двоичном проприетарном формате, причем каждый файл соответствует одному этапу расчета одного образца, такой подход очень удобен в случае применения в исследовательской практике, когда требуется многократно возвращаться к данным одного анализа, однако значительно затрудняет проведение расчетов при серийных экспериментах;

- отсутствует встроенная возможность проведения интеркалибровки либо сравнения результатов расчета для однотипных образцов;

- отсутствует единое хранилище для исходных данных и результатов расчетов;

- поскольку набор шаблонов предназначен для обсчета исключительно одного образца за один цикл, это автоматически налагает ограничения в 1 как на количество одновременно обрабатываемых образцов, так и на количество анализов, ассоциированных с данным конкретным образцом, кроме того это также делает невозможным работу с результатами анализов, полученными для различных исходных настроек.

### 1.2.2 Файлы электронных таблиц MS Excel

Значительно больше возможностей имеется в решении, осуществленном в виде электронных таблиц MS Excel. Все расчеты проводятся в одном файле, на нескольких листах, причем четко разделены листы для ввода исходных данных, листы, содержащие итоговые ведомости, а также лист, содержащий данные и графическое представление калибровочной кривой. Пересчет результатов при изменении параметров производится автоматически (если иное не установлено в настройках Excel). Результаты расчетов представлены в виде итоговых ведомостей, сформированных в зависимости от автоматически определяемой расчетной схемы. Однако данное решение, также не лишено недостатков, а именно:

- поскольку все образцы, обрабатываемые в каждом конкретном файле электронных таблиц, используют единую калибровочную кривую, а также единые настройки (концентрации титрующих растворов, их нормальности и пр.), совместить расчет двух и более образцов, использующих разные вышеуказанные параметры, в одном файле оказывается невозможным;

- провести интеркалибровку либо сравнение возможно лишь при совпадении параметров, упомянутых в предыдущем пункте, а также несколько доработав электронные таблицы, что предполагает наличие соответствующих навыков у пользователя;

- количество образцов, обрабатываемых в одном файле (за один раз) ограничено 30;

- поскольку в данном решении не проводится разграничение между анализом образца и образцом, это автоматически налагает ограничение на количество анализов, ассоциированных с данным конкретным образцом, равное 1 (система не предполагает, что один образец может быть многократно проанализирован);

- отсутствует единое хранилище для исходных данных и результатов расчетов;

-экспортировать результаты расчета можно использую штатные средства MS Excel.

### 1.2.3 Итоговое сравнение

Итоговые результаты сравнительного анализа двух программных систем приведены в Таблица 1.

Таблица 1 – сравнительная оценка реализации основных требований пользователя в ПО, применяемом для автоматизации расчетов химических анализов солевых образцов

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Шаблоны MathCAD | Файл Excel |
| Система представляет собой единое целое (не набор утилит) | - | + |
| Возможность формирования отчета по результатам | - | + |
| Сохранение результатов расчета во внешние файлы | - | + |
| Возможность проведения сравнения результатов расчета | - | - |
| Возможность одновременной работы с результатами, полученными для разных настроек | - | - |
| Наличие единого хранилища для исходных данных | - | - |
| Визуальное представление калибровочных кривых | + | + |
| Количество одновременно обрабатываемых образцов | 1 | 30 |
| Количество анализов, ассоциированных с данным конкретным образом | 1 | 1 |

На основании анализа существующих программных решений можно заключить, что наиболее близким (отвечающим большему числу заданных параметров) из рассмотренных вариантов можно назвать прототип, использующий файлы электронных таблиц MS Excel.

## 1.3 Постановка задачи

Проектируемая программная система предназначается для проведения расчетов результатов химических анализов солевых образцов. Методология, по которой будут осуществляться расчеты приведена в (Морачевский Ю.В., Петрова Е.М. (ред.), 1964). Для облегчения решения основной задачи, а также с целью минимизации ошибок, связанных с необходимостью повторного введения данных, в рамках выполнения задачи следует организовать единое хранилище для данных анализов, настроек и данных калибровочных кривых. Наиболее полно требованиям отвечает СУДБ MS SQL Server Express Edition, так как предоставляет возможности, доступные в большинстве платных СУБД, но является при этом бесплатной. Ограничения, налагаемые бесплатной (Express Edition) версией по сравнению с ближайшей платной (Standard Edition):

- максимальный объем БД 10 Гб;

- отсутствие сервиса MS SQL Server Agent;

- искусственные ограничения, налагаемые на физические ресурсы сервера: 1Гб ОЗУ, только одно физическое ЦПУ и некоторые другие;

являются несущественными для решения данной задачи, так как максимальный объем в 10 Гб является явно недостижимым для средней химической лаборатории, проводящей порядка 1000 анализов в год, даже с учетом нескольких лет эксплуатации. Отсутствие MS SQL Server Agent не скажется на работе СУБД, так как создаваемое ПС не предполагает решения никаких административных задач СУБД, требующих действий по расписанию.

В свою очередь СУБД MS SQL Server легко интегрируется в решения, выполненные на языке программирования C# с применением технологии .NET и фреймворка MS Entity Framework. Применение же системы для построения клиентских приложений Windows Presentation Foundation (WPF), входящей в качестве подсистемы в .NET Framework, позволит отделить логику приложения от визуальной части (представления), как и предполагается в случае использования шаблона проектирования MVVM. Применение всех вышеупомянутых схем может значительно ускорить и упростить решение поставленной задачи.

Сохранение такой важной для данной задачи информации, как данные калибровочных кривых в общей СУБД, позволит сократить время на подготовку химических анализов, так как в случае использования СУБД данные калибровочных кривых могут быть совместно использованы несколькими химиками, выполняющими свои собственные аналитические задачи.

Использование в проекте Entity Framework (EF) предполагает выбор между двумя походами, допустимыми в рамках EF:

- Database First, позволяющий писать приложения для существующих баз данных (Microsoft Corp. 3);

- Code First, обычно использующийся, при наличии уже существующего приложения, содержащего модель данных (Microsoft Corp. 4). Эта модель, как правило, описывается с помощью нескольких классов и кода взаимодействия между этими классами.

Оба подхода приводят к созданию экземпляра класса контекста и использованию этого объекта для выполнения необходимых задач. Для разработки приложений больше подходит, конечно, подход Code First, так как позволяет многократно создавать и/или изменять требуемую БД исходя из меняющейся модели. Однако такое упрощение работы с созданием БД оставляет проверку сложных условий, налагаемых на свойства классов модели (как, например, ограничение на допустимый интервал значений свойства класса, зависящее от значения свойства этого же либо связанного класса, или же допустимость равенства значения свойства класса NULL, в зависимости от значения другого свойства класса), полностью на стороне языка программирования приложения, что не всегда допустимо. Решение задачи в рамках данного дипломного проектирования предполагает наличие таких свойств у классов, контроль интервалов значений которых зависит от значений других свойств, поэтому создаваемой программной системе необходимо наличие БД, контролирующей соблюдение именно таких ограничений на стороне БД. Соответственно подход Database First является наиболее предпочтительным.

Система должна позволять пользователю совершать следующие действия:

- проводить манипуляции с образцами, а именно создавать новый образец, изменять данные для уже существующего образца, просматривать информацию об образце, а также удалять образцы, осуществляя при этом контроль за возможностью проведения таких операций;

- добавлять к выбранному образцу данные химических анализов (от 1 до 30 за одну операцию), изменять данные таких анализов, в том числе вносить дополнительную информацию об анализе, а также удалять данные анализов. Подобные операции должны осуществляться в отдельном диалоговом окне;

- осуществлять аутентификацию пользователя на основании введенной пары логин-пароль. Проверка должна выполняться на стороне БД посредством выполнения системной хранимой процедуры sp\_setapprole. Фильтрация информации, предназначенной для отображения или изменения, должна осуществляться на уровне базы данных за счет использования технологии RLS с учетом данных проведенной аутентификации;

- давать графическое представление калибровочной прямой, с отображением точек, на основании, которых она построена, а также выводить данные по тангенциальному коэффициенту, ординаты пересечения с осью Y и позволять пользователю оценивать качество аппроксимации через коэффициент корреляции – R2;

- давать возможность фильтрации списка образцов по дате отбора (с заданием интервала дат), а также по лабораторному номеру. При отсутствии заданного для фильтрации лабораторного номера, система должна выводить все образцы, даты отбора которых попадают в заданный временной интервал;

- не должна налагать ограничений на количество анализов, связанных с данным конкретным образцом;

- давать возможность каждому анализу обладать своими собственными начальными установками, включая калибровочную кривую;

- определять оптимальную расчетную схему для анализа, оставляя тем не менее за пользователем право окончательного решения о том, по какой схеме проводить расчет;

- предоставлять пользователю функционал для ввода начальных параметров, значения которых будут присваиваться соответствующим параметрам анализов по умолчанию; такого рода параметры должны сохраняться в настройках программной системы, извлекаться при ее старте и быть уникальными для каждого конкретного пользователя конкретного ПК;

- предоставлять возможность осуществлять просмотр, корректировку, а также задание новых данных для калибровочных кривых не только из диалогового окна работы с калибровками, но и из диалогового окна работы с анализами для образцов;

- предотвращать изменение калибровочных данных пользователем в случае, если эти данные уже используются для расчета результатов другого анализа (т.е. в случае, если количество ссылок на калибровочную кривую больше или равно 1);

- давать предварительную оценку качества проведения химического анализа для выбранной схемы, путем сравнения суммарных величин с параметром, отражающим допустимый толеранс (параметр должен задаваться пользователем с сохранением в настройках системы, извлекаться при ее старте и быть уникальным для каждого конкретного пользователя конкретного ПК);

- позволять проводить сравнение результатов расчетов двух анализов между собой, при условии, что для данных анализов выбраны одинаковые расчетные схемы; оценка сходимости результатов должна осуществляться на основании критериев, задаваемых пользователем для каждой схемы в отдельности, (параметры сохраняются в настройках системы, извлекаются при ее старте и являются уникальными для каждого конкретного пользователя конкретного ПК);

- предоставлять результаты расчетов для выбранных анализов выбранных образцов в виде итоговых ведомостей установленного образца, при этом результаты расчета сводятся для каждой расчетной схемы в отдельную ведомость.

# 2 Методы и модели, положенные в основу проекта

## 2.1 Методика определения принадлежности солевых образцов к соответствующему типу

Солевая форма выражения результатов анализов солевых образцов весьма удобна для ряда построений и выводов, поэтому, несмотря на некоторые условности пересчетов на нее, она широко используется в химических и геохимических лабораториях.

Связывание ионов в соли производится по определенным правилам. Наибольшее распространение получил принцип связывания ионов соли в порядке возрастания растворимости последних. Следуя этому принципу, ионы связывают в первую очередь в малорастворимые соединения, а затем – во все более и более растворимые.

Общая схема последовательного связывания ионов в соли следующая:

- Ca2+ связывают последовательно с CO, HCO3-, SO, и Cl-;

- Mg2+ также последовательно связывают с CO, HCO, SO, и Cl-, если первые три иона не были полностью израсходованы на связывание Ca2+;

- K+ всегда связывают с Cl-;

- остатки несвязанных анионов связывают с Na+, с ним же связывают Br- и B4O7-;

- второстепенные катионы, содержащиеся в солевых образцах в небольших количествах, такие как Li+, Sr2+ и другие, связывают с Cl-, а анионы – PO43-, J- и другие – с Na+.

Все многообразие составов природных солевых образцов можно условно разделить на три основных химических типа (Морачевский Ю.В., Петрова Е.М. (ред.), 1964):

- карбонатные;

- сульфатные (выделяя среди них подтипы сульфатнонатриевый и сульфатномагниевый);

- и хлоридный.

Каждый из этих типов характеризуется составом своей солевой массы и коэффициентами (отношениями между содержанием отдельных солей).

Для карбонатного типа солевых образцов характерный коэффициент рассчитывается по формуле

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

где – нормальная концентрация карбоната натрия;   
 – нормальная концентрация гидрокарбоната натрия;   
 – нормальная концентрация сульфата натрия.

Для сульфатного типа солевых образцов в связи с наличием дополнительного деления на подтипы рассчитываются два характерных коэффициента и по формулам

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

где – нормальная концентрация сульфата натрия;   
 – нормальная концентрация сульфата магния.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

где – нормальная концентрация сульфата магния;   
 – нормальная концентрация хлорида магния.

Для хлоридного типа солевых образцов характерный коэффициент рассчитывается по формуле

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

где – нормальная концентрация хлорида магния;   
 – нормальная концентрация хлорида кальция.

Однако приведенные коэффициенты подходят для уже проанализированных солевых образцов, у которых определено содержание характерных солей. Поэтому помимо коэффициентов, определяемым по формулам (1)—(4), для отнесения солевого образца с еще не определенным типом солевой схемы необходимо пользоваться коэффициентами, определяемыми из количеств эквивалентных ионов в солевом образце. Расчетные формулы для таких коэффициентов приведены ниже.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

где – эквивалентная концентрация карбонат-иона;   
 – эквивалентная концентрация гидрокарбонат-иона;   
 – эквивалентная концентрация иона кальция;   
 – эквивалентная концентрация иона магния.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

где – эквивалентная концентрация карбонат-иона;   
 – эквивалентная концентрация гидрокарбонат-иона;   
 – эквивалентная концентрация сульфат-иона;   
 – эквивалентная концентрация иона кальция;   
 – эквивалентная концентрация иона магния.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (7) |

где – эквивалентная концентрация сульфат-иона;   
 – эквивалентная концентрация иона кальция.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (8) |

где – эквивалентная концентрация карбонат-иона;   
 – эквивалентная концентрация гидрокарбонат-иона;   
 – эквивалентная концентрация иона кальция.

Общее соотношение коэффициентов, характеризующих возможность данного солевого образца быть отнесенным к той или иной расчетной схеме приведены в Таблица 2.

Таблица 2 – Соотношение коэффициентов для характеристики типов солевых образцов

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Тип природных солевых образцов | |  |  |  |  |
| Карбонатный | | > 1 | ≫ 1 | ≫ 1 | ≫ 1 |
| Сульфатный | сульфатнонатриевый | ≤ 1 | ≥ 1 | ≫ 1 |  |
| сульфатномагниевый | ≪ 1 | ≤ 1 | ≫ 1 |  |
| Хлоридный | | ≪ 1 | < 1 | ≤ 1 | < 1 |

Как видно из Таблицы 2 для сульфатного типа солевых образцов отдельно рассматриваются случаи, когда > 1 и < 1. Это обстоятельство приводит к дополнительному делению сульфатнонатриевых и сульфатномагниевых подтипов солевых образцов на подтипы I (суммарное содержание карбонат и гидрокарбонат ионов меньше содержания иона кальция) и II (суммарное содержание карбонат и гидрокарбонат ионов больше содержания иона кальция) и, соответственно, необходимости учитывать это деление при проведении расчетов.

## 2.2 Методы оценки корректности проведения анализа и применения расчетной схемы

Корректность проведения химического анализа солевого образца в ионной форме оценивается по формуле

|  |  |
| --- | --- |
|  | (9) |

где – сумма эквивалентных концентраций всех анионов;   
 – сумма эквивалентных концентраций всех катионов;   
 – допустимое отклонение.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (10) |

где – сумма массовых процентных концентраций всех солей;   
 – массовая процентная концентрация нерастворимого осадка;   
 – массовая процентная концентрация общей воды;   
 – допустимое отклонение.

## 2.3 Метод определения сухого веса образца

Так как в влага может входить в состав кристаллогидратов, например, карналлита KCl·MgCl2·6H2O. В расчетную задачу входит также подзадача определения доли воды, участвующей в образовании кристаллогидратов, а также связанная с ней подзадача определения скорректированного сухого веса вещества.

Поскольку из всех определяемых катионов только Mg способен образовывать кристаллогидраты, а также поскольку в основной массе случаев таким кристаллогидратом является карналлит (Морачевский Ю.В., Петрова Е.М. (ред.), 1964). Расчет ведется по формулам:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (11) |

где – вновь определенный вес кристаллизационной воды;   
– сухой вес магния до коррекции;   
– коэффициент, равный отношению атомного веса воды, содержащейся в карналлите к атомному весу карналлита.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (12) |

где – скорректированный вес гигроскопической воды;   
– содержание (вес) воды, определенный при 180°С;   
 – вновь определенный вес кристаллизационной воды.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (13) |

где – скорректированный сухой вес образца;   
– сырой вес образца;   
 – скорректированный вес гигроскопической воды.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (14) |

где – скорректированный сухой вес образца;   
– сырой вес образца;   
 – скорректированный сухой вес магния;   
 – сырой вес магния.

Проверка достаточности корректировки производится по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (15) |

где – скорректированный сухой вес магния;   
– сухой вес магния до коррекции;   
 – допустимое отклонение, как правило равное минимальной цене деления лабораторных весов (т.е. 0.0001).

Если требуемая точность коррекции не достигнута, расчет повторяют, принимая значения скорректированных весов магния и образца за нескорректированные веса. При достижении требуемой точности корректировки значения скорректированных весов магния и образца считают верными.

# 3 Проектирование приложения

## 3.1 Описание функциональности приложения

Диаграмма бизнес-вариантов использования системы показана на Рисунок 1. Основные задачи, решаемые на данном этапе следующие: различные манипуляции с образцами, работа с данными калибровочных кривых, а также аутентификация в системе (либо смена пользователя).

Рисунок 1 – Бизнес варианты использования системы

Часть диаграмма вариантов использования системы, отражающая основные функции, необходимые пользователю для работы с образцами, показана на Рисунок 2. Основные задачи, решаемые на данном этапе следующие: ввод нового образца, просмотр и/или корректировка данных существующего образца, удаление образца.

Рисунок 2 – Варианты использования системы (часть работа с образцами)

Часть диаграмма вариантов использования системы, отражающая основные функции, необходимые пользователю для работы с данными калибровочных кривых, показана на Рисунок 3. Основные задачи, решаемые на данном этапе следующие: ввод новой калибровочной кривой, редактирование данных существующей калибровочной кривой, просмотр графика калибровочной кривой, удаление существующей калибровочной кривой (в случае, если отсутствуют связанные с ней данные анализов).

Рисунок 3 – Варианты использования системы (часть работа с данными калибровочных кривых)

Часть диаграмма вариантов использования системы, отражающая основные функции, необходимые пользователю для работы с данными анализов, показана на Рисунок 4. Основные задачи, решаемые на данном этапе следующие: ввод данных новых анализов, редактирование данных существующих анализов, расчет результатов (с обязательным выбором схемы расчета). После того, как произведен расчет возможно распечатать его результаты, или сравнить результаты расчета одного анализа с результатами расчета другого (при условии одинаковости расчетной схемы).

Рисунок 4 – Варианты использования системы (часть работа с данными анализов)

## 3.2 Разработка базы данных

### 3.2.1 Анализ объектов предметной области

Сущности предметной области описываются в Таблица 3.

Таблица 3 – Сущности предметной области

|  |  |
| --- | --- |
| Сущность | Текстовое пояснение |
| Образец | Некоторая часть природного солевого материала, отобранная с соблюдением правил отбора образцов в определенное время и в определенном месте. Для каждого образца предполагается проведение одного или более химических анализов с целью выявления химического состава (ионная форма) и расчета солевого состава (солевая форма). |
| Анализ | Действие, проведенное в определенное время с использованием совокупности методов, позволяющих установить элементный и молекулярный состав исследуемого объекта или содержание отдельных его компонентов. Конечной целью анализа является получение численных характеристик содержания отдельных его компонентов (ионный состав). |
| Калибровка | Набор пар значений концентрация-показание прибора, снятых для эталонного набора образцов в определенное время с целью выявления зависимости между концентрацией определенного вещества (иона) и показаниями прибора. В настоящей работе рассматривается только линейная зависимость (в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера) между концентрацией и оптической плотностью раствора, находящегося в кювете установленного размера. |
| Расчетная схема | Определенная последовательность преобразования химического состава образца, выраженного в ионной форме, в солевую форму; характеризуется коэффициентом. |

Инфологическая модель базы данных приведена на . Для простоты на схеме не отображена часть атрибутов сущности «Анализ», отвечающая за хранение непосредственно результатов анализа, т.е. не участвующая в связях.

Рисунок 5 – Инфологическая модель базы данных

Итоговая схема базы данных приведена на Рисунок 6. При проектировании базы данных было решено не хранить в ней расчетные данные, так как в процессе работы химика-аналитика с результатами анализа, введенные данные подвергаются корректировке (некоторые этапы анализа требуют повторного исполнения), к тому же разные расчетные схемы требуют хранения разных данных, поэтому в таблице, содержащей данные анализов, отсутствует атрибуты, предназначенные для хранения результатов расчета (в том числе, соответствующий расчетной схеме). К тому же изменение выходных солевых формул стандартных солевых схем потребует изменения программного кода (кода модуля, отвечающего за расчет), а в случае хранения итоговых расчетных значений в базе данных, потребовалось бы также изменение структуры таблицы, хранящей такие данные. В базе данных так же отсутствует таблица, отвечающая сущности «Расчетная схема». Функциональная нагрузка, соответствующая сущности, реализована в виде перечисления (Enum) на стороне C#.

Рисунок 6 – Схема базы данных 

В таблицах, соответствующих сущностям «Образец» (Sample) и «Анализ» (SaltAnalysis) введен дополнительные атрибут PrincipalID, отвечающий за реализацию доступности записей в этих таблицах в зависимости от пользователя, прошедшего аутентификацию, осуществляемую на уровне самой базы данных по технологии RLS. Значение атрибута установлено по умолчанию равным database\_principal\_id текущего пользователя.

В таблице Sample введено ограничение на значение атрибута SamplingDate, хранящим дату отбора образца, таки образом, что дата отбора может быть равна текущей дате, либо лежать в прошлом. Здесь так же добавлен вычисляемый хранимый атрибут (PERSISTED (Microsoft Corp. 5)), содержащий год отбора пробы. Данный атрибут участвует в организации ограничения, контролирующем уникальность атрибута LabNumber (лабораторный номер) в пределах календарного года.

В таблице CalibrationData введено ограничение, обеспечивающее уникальность калибровочной точки в пределах указанного диапазона, данной калибровки.

В таблице SaltAnalysis введены простые ограничения, обеспечивающие соответствие показателей здравому смыслу (например, значение аликвот не может быть меньше или равным нулю и т.д.), а также более сложные ограничения, также позволяющие сохранять логику приложения, например, значение атрибута, соответствующего весу высушенного образца при 110 °С должно находиться между значением веса сырого образца и весом пустого тигля, а также в случае если значение атрибута, соответствующее весу высушенного образца при 180 °С не равно NULL, оно должно быть меньшим или равным значению веса, высушенного образца при 110 °С, но большим веса пустого тигля.

# 4 Разработка и реализация основных алгоритмов

## 4.1 Общая схема работы программной системы для расчета химического состава образцов

Схема работы программы приведена в Приложении Б.

### 4.2 Старт приложения

На начальном этапе предпринимается попытка создать мьютекс (блок №1 см. Рисунок 7). Затем система ждет в течение 1 с (блок №2) сигнального состояния мьютекса (для того, чтобы избежать ситуации, когда другая копия приложения, создавшая мьютекс, завершила работу, а наша копия не стала работать из-за обнаруженного мьютекса).

Если сигнальное состояние мьютекса не наступает в течение 1 с (блок №3), то система информирует (MessageBox блок №4) пользователя о том, что на данной машине уже работает запущенная копия приложения, и затем производит широковещательную рассылку (HWND=0xFFFF блок №5) при помощи функции PostMessage пользовательского системного сообщения, зарегистрированного предыдущей копией программы (системная функция RegisterWindowMessage) при ее успешном старте. Получив такое сообщение предыдущая копия приложения восстанавливает состояние главного окна в нормальное и помещает его поверх всех окон (topmost). После этого система инициирует закрытие приложения (блок №6).

Если же сигнальное состояние мьютекса наступает в течение 1 с, система предпринимает попытку считать файл конфигурации системы (блок №7) и, при отсутствии ошибок (блок №8), передает управление окну-заставке (splashscreen блок №9). Возникновение же ошибки приводит к тому, что система инициирует закрытие приложения (блок №6).

Организация подобного приложения-одиночки (singleton) необходима для того, чтобы избежать ситуации, когда пользователь изменяет начальные настройки системы в одной из копий приложения, а работу продолжает в другой, полагая, что настройки изменены. В подобной ситуации возможно возникновение трудно отслеживаемых ошибок.

Окно-заставка запускает таймер (2 с), создает экземпляр главного окна, но не отображает его сразу, а регистрирует его в качестве интерфейса пользователя (StartUpURI (Microsoft Corp. 6)), автоматически загружаемого системой, т.е. после закрытия окна-заставки система передает управление главному окну приложения.

Рисунок 7 – Схема алгоритма старта системы

### 4.3 Аутентификация пользователя в системе

Аутентификация пользователя в системе производится при возникновении события главного окна SourceInitialized (Microsoft Corp. 7), а также при выборе пользователем пункта меню «Сменить пользователя» посредством вызова метода главного окна Authorize. При этом методу передается логический параметр, указывающий необходимость смены пользователя.

Схема алгоритма аутентификации приведена на Рисунок 8. Метод Authorize() вызывает диалоговое окно, дающее пользователю возможность ввести логин и пароль (блок №1). Затем осуществляется проверка (блок №2) не нажал ли пользователь кнопку «Отмена». При положительном результате система выводит сообщение о невозможности работать без аутентификации (блок №3) и инициирует завершение приложения (блок №4).

На следующем этапе предпринимается попытка прочесть строку подключения из файла конфигурации приложения (блок №5), при возникновении ошибки, связанной как с отсутствием файла конфигурации, так и с отсутствием самой именованной строки подключения (блок №6), выводится сообщение (блок №21) и инициируется завершение приложения (блок №4).

Затем предпринимается попытка расшифровать, составляющие части строки подключения («data source» — блок №7; «UserID» — блок №8 и «password» — блок №9) при помощи установленного в системе ключа, название которого также хранится в файле конфигурации. Расшифрованная в случае успеха строка подключения передается в качестве параметра базовому конструктору класса DBContext (блок №10), в случае ошибки при расшифровке, связанной как с отсутствием названия ключа, так и отсутствием самого ключа, в качестве параметра передается нерасшифрованная строка подключения.

Проверяется значение параметра relogin (блок №12) и внутреннего поля класса (блок №13). В случае, если это не смена пользователя и значения имени пользователя и его пароля были установлены в предыдущей попытке, происходит возврат экземпляра объекта контекста базы данных (блок №18), а также предпринимается попытка прочесть строку в таблице CalibrationType (блок №19), так как в ней по умолчанию содержится хотя бы одна строка. При возникновении ошибки (блок №20) система инициирует закрытие приложения.

В случае необходимости смены пользователя или это первая попытка соединение с новым именем пользователя и паролем, система создает новый экземпляр класса DbConnectionApplicationRoleInterceptor (реализует интерфейс IDbConnectionInterceptor (Microsoft Corp. 8), блок №14), в котором осуществляется перехват событий, генерируемых Entity Framework. В качестве параметров конструктору класса передаются имя пользователя и пароль. В теле обработчика события Opened, генерируемого Entity Framework при открытии соединения, производится попытка выполнить системную хранимую процедуру sp\_setapprole ((Microsoft Corp. 9) блок №15), в качестве параметров которой передаются имя пользователя и пароль, сохраненные в приватных полях класса, предназначенных только для чтения. Если выполнение запроса прошло без ошибок и значения параметра cookie, устанавливаемое базой данных отлично от 0xFFFFFFFF (блок №16), происходит сохранение имени пользователя и пароля (блок №17), значение свойства IsUserIDAndPwdSet устанавливается в значение «истина» (блок №22); вызывается обработчик события AppRoleTreatment (блок №23), позволяющего передать в экземпляр объекта контекста базы данных информацию об успешности выполнения запроса по установлению роли приложения, а также информацию о полученных правах администратора. Экземпляр объекта контекста базы данных возвращается в главное окно приложения (блок №18), где также предпринимается попытка прочесть строку в таблице CalibrationType (блок №19). При возникновении ошибки (блок №20) система инициирует закрытие приложения.

### 4.4 Определение расчетной схемы

По умолчанию расчетная схема для каждого анализа установлена в «Хлоридный». Расчет коэффициентов, позволяющих определить расчетную схему проводится в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.1 «Методика определения принадлежности солевых образцов к соответствующему типу» настоящей пояснительной записки.

В начале происходит вычисление коэффициента по формуле (5); значение коэффициента сравнивается с 1. Если оно больше или равно 1, схема принимается равной «Карбонатная», происходит возврат из метода.

Если значение коэффициента меньше 1, вычисляются значения коэффициентов и по формулам (6) и (8) соответственно; значение сравнивается затем с 1. Равенство значения 1 или большее означает тип расчетной схемы «Сульфатнонатриевая», сравнение значения с 1, позволяет определить подтип: < 1 – подтип I, в ином случае – подтип II.

Если же значение< 1, дополнительно рассчитывается по формуле (7); равенство его значения 1 либо большее, означает тип расчетной схемы «Сульфатномагниевая», дополнительное же сравнение с 1, позволяет определить подтип: < 1 – подтип I, в ином случае – подтип II.

Значение , меньшее 1, означает, что тип расчетной схемы – «Хлоридная».

Рисунок 8 – Схема аутентификации пользователя

### 4.5 Рекурсивное определение скорректированного сухого веса образца

### 4.6 Определение коэффициентов корреляции калибровочной прямой

### 4.7 Фильтрация образцов по дате отбора и лабораторным номерам

### 4.8 Обновление данных калибровочной прямой

# Заключение

# Список использованных источников

**Microsoft Corp. 2** Row-Level Security [В Интернете] // MSDN. - 29 August 2018 г.. - https://docs.microsoft.com/en-us/sql/relational-databases/security/row-level-security?view=sql-server-2017.

**Microsoft Corp. 3** Database First [В Интернете] // MSDN. - 1 09 2018 г.. - https://docs.microsoft.com/en-us/ef/ef6/modeling/designer/workflows/database-first.

**Microsoft Corp. 4** Code First to a New Database [В Интернете] // MSDN. - 1 September 2018 г.. - https://docs.microsoft.com/en-us/ef/ef6/modeling/code-first/workflows/new-database.

**Microsoft Corp. 5** ALTER TABLE computed\_column\_definition (Transact-SQL) [В Интернете] // MSDN. - 03 September 2018 г.. - https://docs.microsoft.com/en-us/sql/t-sql/statements/alter-table-computed-column-definition-transact-sql?view=sql-server-2017.

**Microsoft Corp. 6** Свойство Application.StartupUri [В Интернете] // MSDN. - 3 September 2018 г.. - https://msdn.microsoft.com/ru-ru/library/system.windows.application.startupuri.

**Microsoft Corp. 7** Событие Window.SourceInitialized [В Интернете] // MSDN. - 04 September 2018 г.. - https://msdn.microsoft.com/ru-ru/library/system.windows.window.sourceinitialized.

**Microsoft Corp. 8** Logging and intercepting database operations [В Интернете] // MSDN. - 04 September 2018 г.. - https://docs.microsoft.com/en-us/ef/ef6/fundamentals/logging-and-interception.

**Microsoft Corp. 9** sp\_setapprole (Transact-SQL) [В Интернете] // MSDN. - 04 September 2018 г.. - https://docs.microsoft.com/en-us/sql/relational-databases/system-stored-procedures/sp-setapprole-transact-sql.

**Microsoft Corp.** SQL Server 2016 Express LocalDB [В Интернете] // MSDN. - 26 July 2018 г.. - https://docs.microsoft.com/en-us/sql/database-engine/configure-windows/sql-server-2016-express-localdb?view=sql-server-2017.

**Морачевский Ю.В., Петрова Е.М. (ред.)** Методы анализа рассолов и солей [Книга]. - Москва-Ленинград : Химия, 1964.

# Приложение А Текст программы