

ЛАЗЕРНЫЙ АНАЛИЗАТОР ЖИДКОСТЕЙ

С КОМПЛЕКСНЫМ ПРОГРАММНЫМ ОБЕСПЕЧЕНИЕМ

Описывается анализатор жидкостей, в основе работы которого лежат методы лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света и флуоресценции, а также комплексный анализ спектров с помощью современных математических методов. Прибор предназначен для бесконтактной диагностики жидкостей, в первую очередь – воды и водных растворов в режиме реального времени с целью определения в них вредных или опасных примесей, а также для качественного и количественного анализа жидких многокомпонентных смесей.

Введение

Для анализа жидкостей используются химические, хроматографические, оптические методы. Химические и хроматографические методы позволяют определять концентрации компонентов в жидких средах с высокой точностью, однако не обеспечивают экспресс-анализа жидкостей и не могут быть реализованы в бесконтактном режиме. В ряде практических задач мониторинга диагностики технических и сточных вод, контроля качества пищевой продукции, экологического мониторинга природных вод весьма актуальны бесконтактные методы диагностики жидких сред с возможной реализацией их в режиме реального времени. Именно такими свойствами обладают оптические методы, в частности, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света и флуоресцентная спектроскопия.

В данной работе описывается лазерный анализатор жидких сред, в основе работы которого лежат спектрально-оптические методы. Прибор предназначен для бесконтактной диагностики жидкостей в режиме реального времени с целью определения в них вредных или опасных примесей, а также для качественного и количественного анализа жидких многокомпонентных смесей.

Результаты и их обсуждение

Спектральные методы диагностики жидких сред
Принципиальная возможность использования спектров КР для диагностики жидкостей заключается в высокой чувствительности количественных параметров спектральных полос к типу и концентрации растворенных веществ в жидкой среде. На рис. 1–4 представлены спектры КР водно-этанольных растворов и водных растворов неорганических соединений, полученные авторами данной работы.

С.А. Буриков*,
к.ф.-м.н., младший
научный сотрудник
Физического
факультета
Московского
государственного
университета
им. М.В. Ломоносова

Т.А. Доленко,
к.ф.-м.н., старший
научный сотрудник
Физического
факультета
Московского
государственного
университета
им. М.В. Ломоносова

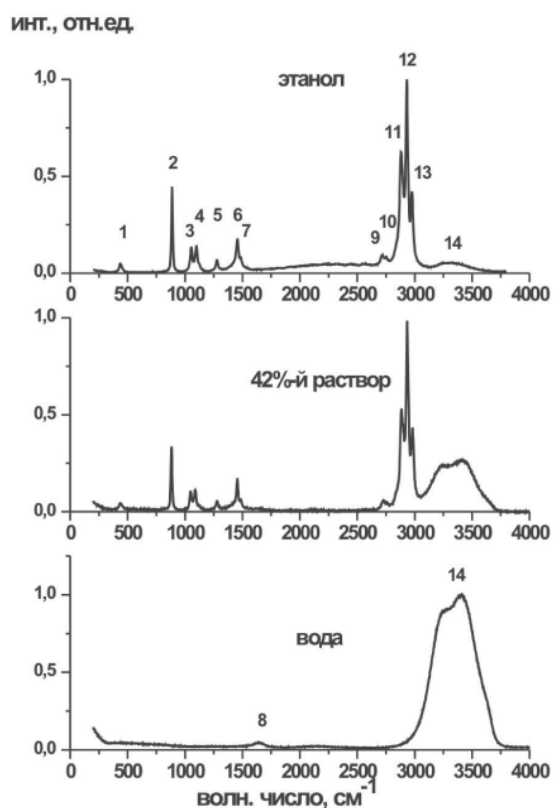


Рис. 1. Спектр КР этанола, 42%-ного раствора этанола и воды.

* Адрес для корреспонденции: burikov@lid.phys.msu.ru

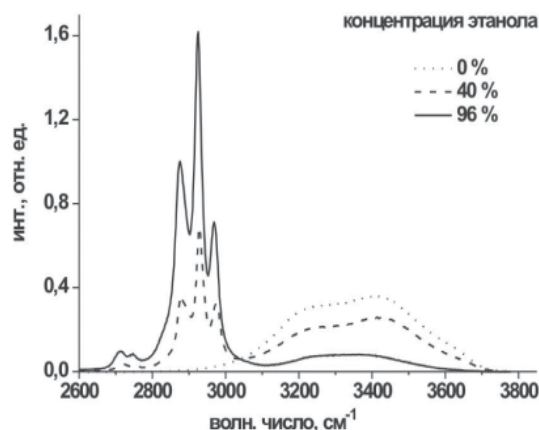


Рис. 2. Полосы валентных колебаний С–Н и –ОН групп в спектре КР водно-этанольных растворов различной концентрации.

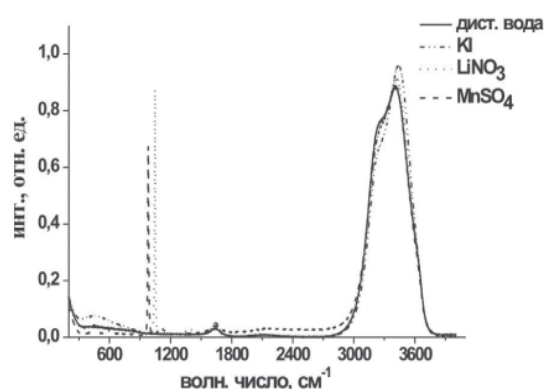


Рис. 3. Спектр КР воды и водных растворов различных неорганических солей (концентрация каждого раствора 2 М).

Как показано на *рис.1*, спектр КР воды существенно изменяется при добавлении в воду этилового спирта: помимо изменений формы деформационной (8) и валентной (14) полос КР групп ОН воды в спектре появляются полосы деформационных колебаний групп С–С–О (1), валентных колебаний С–С (2), валентных колебаний С–О (3) и других видов колебаний молекул спирта, а также наиболее интенсивные полосы валентных симметричных колебаний CH_2 (11), валентных симметричных и асимметричных колебаний CH_3 (12,13). Причем, положение, ширина и интенсивность этих полос существенно зависят от концентрации спирта в воде (*рис.1, 2*). Так, из *рис. 2* видно, насколько значительные изменения претерпевают форма и положение валентных полос –ОН и С–Н групп в водно-этанольном растворе при изменении концентрации спирта.

Согласно литературным данным [1-3] и результатам авторов настоящей работы [4-6], существенное влияние на спектр КР воды оказывают различные неорганические соли.

С.В. Пацаева,
к.ф.-м.н., старший
преподаватель
Физического
факультета
Московского
государственного
университета
им. М.В. Ломоносова

В.И. Южаков,
к.ф.-м.н.,
доцент
Физического
факультета
Московского
государственного
университета
им. М.В. Ломоносова

На *рис.3, 4* представлены спектры КР водных растворов солей с простыми и сложными ионами. Если влияние простых ионов (K^+ , Na^+ , Cl^- , Br^- , I^- и др.) проявляется только в изменениях параметров спектральных полос КР воды (в большей степени валентной полосы, *рис.4*), то валентные колебания групп сложных ионов (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) имеют собственные полосы КР в области волновых чисел 700 – 1500 cm^{-1} (*рис. 3*). Так же, как и для органических веществ, положение максимумов, полуширина и интенсивности спектральных полос КР в большой степени зависят от типа и концентрации растворенных неорганических соединений.

Таким образом, высокая чувствительность характеристик полос КР водных растворов к типу и количеству растворенных веществ обеспечивает принципиальные предпосылки для идентификации и определения концентрации различных соединений в воде по спектрам КР.

Под действием ультрафиолетового (УФ) или видимого света пробы жидкости наряду с сигналом КР испускают сигнал флуоресценции, который зависит как от свойств органических веществ-флуорофоров, так и от параметров возбуждающего излучения. Спектры флуоресценции могут быть использованы для количественного и качественного анализа свойств органических примесей в жидкости – природной воде [7-10] или технологической среде [11].

В качестве примера на *рис. 5* приведены спектры флуоресценции воды из Балтийского моря при последовательном возбуждении излучением с различной длиной волны. Типичный спектр флуоресценции природной воды при УФ возбуждении состоит из широких перекрывающихся полос: УФ полосы с максимумом в области 300–350 нм (флуоресценция белковых или фенольных соедине-

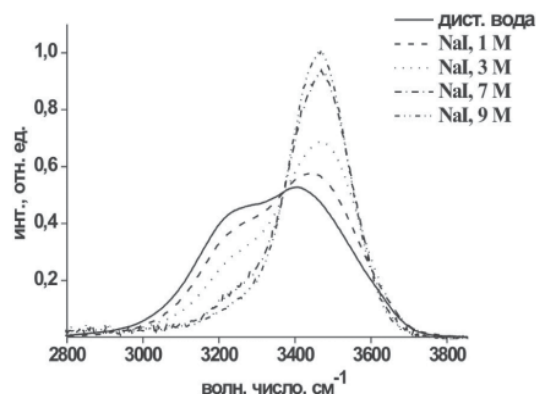


Рис. 4. Валентные полосы КР воды в растворах NaI при разных концентрациях.

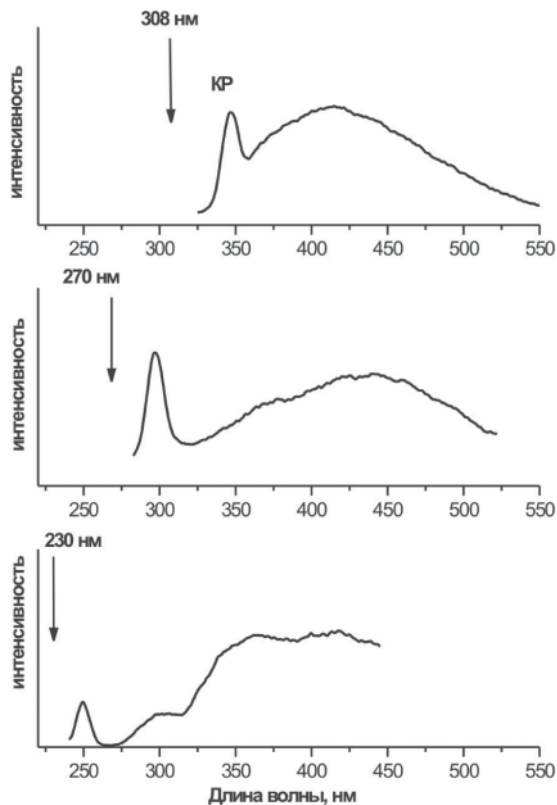


Рис. 5. Спектры флуоресценции проб морской воды при возбуждении излучением с длинами волн 308, 270 и 230 нм. На рисунках подписаны линии КР воды и стрелкой обозначена длина волны возбуждающего излучения.

ний) и свечения в видимой области спектра с максимумом 400–450 нм (флуоресценция гуминовых соединений) [7]. Измерение интенсивности флуоресценции служит контролем качества очистки природной воды [9, 10] или технологической водной среды [11]. К флуоресцирующим природным соединениям относятся белки и ароматические аминокислоты, нуклеиновые кислоты, фенолы и полифенольные соединения (лигнин, танин), гуминовые соединения и их компоненты, а также некоторые пигменты. Некоторые органические соединения присутствуют в природной воде в виде растворенного органического вещества (РОВ), другие входят в состав взвешенного вещества или являются компонентами живых микроорганизмов.

На рис. 6 приведены спектры флуоресценции культуры бактерии *Chromatium* в водной среде при различных длинах волн возбуждения [8].

Пурпурные серные бактерии (*Chromatiaceae*) относятся к анаэробным фототрофным бактериям. Они обладают фотосинтетическими пигментами и нуждаются в свете как источнике энергии. Синтез фотопигментов зависит от условий роста организмов, прежде

всего от освещенности и от присутствия кислорода. Содержание пигмента в клетках тем выше, чем ниже была освещенность во время их роста.

При возбуждении излучением с длиной волны 270 нм в спектре флуоресценции пурпурных бактерий наблюдаются две широкие полосы свечения: УФ полоса белковых соединений с максимумом около 335 нм и полоса флуоресценции клеточной стенки в видимой области с максимумом 440–450 нм (рис. 6). При возбуждении излучением с длиной волны 390 нм в спектре наблюдаются широкая полоса флуоресценции клеточной стенки с максимумом 450 нм и две более узких полосы флуоресценции порфириновых соединений на 616 и 680 нм. Наиболее высокое содержание порфириновых пигментов можно обнаружить в клетках, выросших в анаэробных условиях при слабом освещении, потому что кислород, так же как и яркий свет, подавляют образование пигментов.

Под действием излучения фотосинтетически активного диапазона (от 400 до 700 нм) происходит свечение хлорофилла, входящего в состав водорослей [9]. В природной воде могут присутствовать антропогенные загрязнения, способные флуоресцировать, например фенолы или нефтепродукты [10].

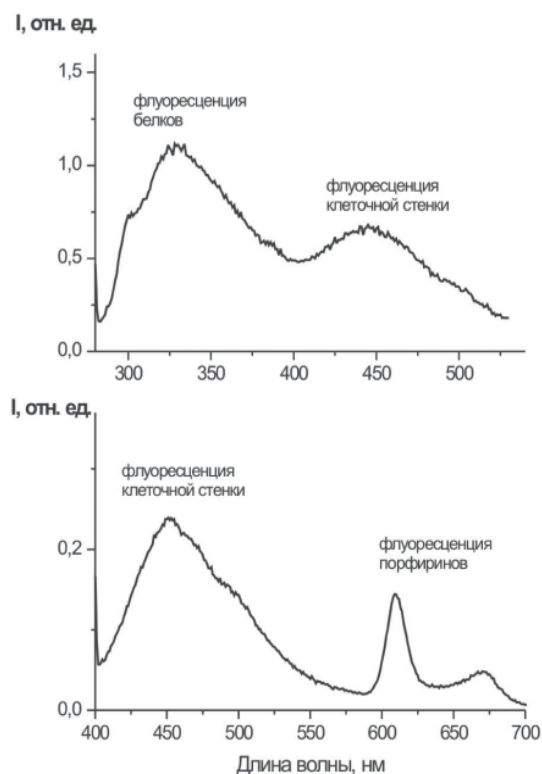


Рис. 6. Спектры испускания флуоресценции культуры бактерии *Chromatium sp.* в водной среде при возбуждении излучением с длиной волны 270 нм (сверху) и 390 нм (снизу).

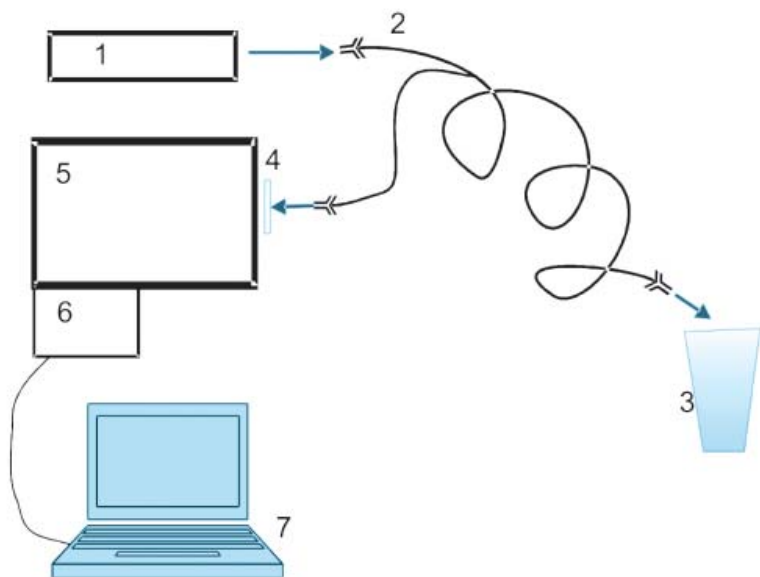


Рис. 7а. Блок-схема лазерного анализатора: 1 – ИАГ:Nd-лазер (1 = 532 нм); 2 – приемно-передающий световодный кабель; 3 – емкость с жидкостью; 4 – отрезающий фильтр, 5 – монохроматор; 6 – CCD-камера; 7 – компьютер.

Лазерный анализатор жидкостей

Принцип работы лазерного анализатора основан на возбуждении спектрального отклика жидкой среды (КР света или флуоресценции) лазерным излучением, регистрации отклика оптическим детектором и анализе спектров с помощью современных математических методов.

Схема прибора приведена на рис. 7.

Возбуждение рассеяния света молекулами жидкости предлагается осуществлять с помощью непрерывного лазера YAG:Nd (длина волны 532 нм, мощность около 200 мВт) и его гармоник (355 нм и 266 нм), что позволяет существенно расширить набор диагностируемых веществ и обеспечить большую надежность их количественного анализа.

Регистрация спектрального отклика может осуществляться в трех вариантах:

- ◆ регистрация спектров проб жидкости, помещенной в кювету;
- ◆ бесконтактное зондирование жидкостей в прозрачных контейнерах (в случае напитков – в бутылках без их вскрытия);
- ◆ зондирование жидкостей с помощью погружаемого световодного зонда – для диагностики жидкостей в канистрах, цистернах и т.д.

Система регистрации включает в себя монохроматор (фокусное расстояние 300 мм, решетка 1200 штр/мм) и охлаждаемую с помощью элемента Пельтье ПЗС – линейку. Система обеспечивает спектральное разре-

шение не хуже 4 см^{-1} . Предусмотрена работа прибора в 90° -ной и в 180° -ной схеме зондирования. Использование edge-фильтра позволяет приблизиться до 100 см^{-1} к линии возбуждения и регистрировать спектры КР жидкостей в области волновых чисел $100 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Это обеспечивает получение практически исчерпывающей информации о спектральных линиях разнообразных молекулярных групп. Имеется возможность регистрировать поляризованные и деполаризованные спектры и измерять степень деполаризации как дополнительный идентификационный параметр наряду с положением, интенсивностью, формой спектральных полос.

Прибор оснащен комплексным программным обеспечением, которое включает в себя:

- ◆ программы расчета количественных параметров спектров флуоресценции и спектров КР, в том числе степени деполаризации и отношения интенсивностей различных спектральных полос;
- ◆ пакет Neuroshell 2 (Ward System Group & Inc, USA), обеспечивающий использование искусственных нейронных сетей (ИНС) для решения задач распознавания образов и генетических алгоритмов (ГА) для решения оптимизационных задач (например, разложения широкого контура на составляющие компоненты).

Искусственные нейронные сети являются мощным методом, позволяющим эффективно решать разнообразные задачи распознавания образов, классификации и прогнозирования [12].

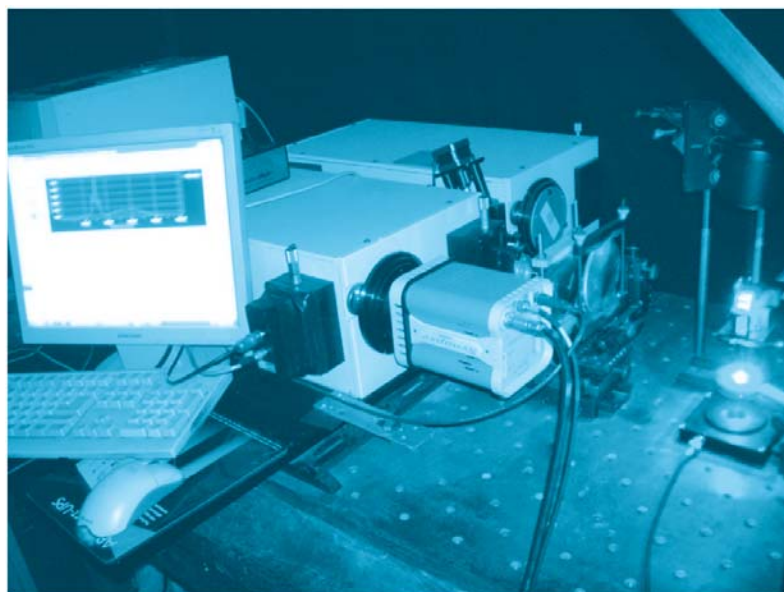


Рис. 7б. Лабораторный прототип лазерного анализатора жидкостей.

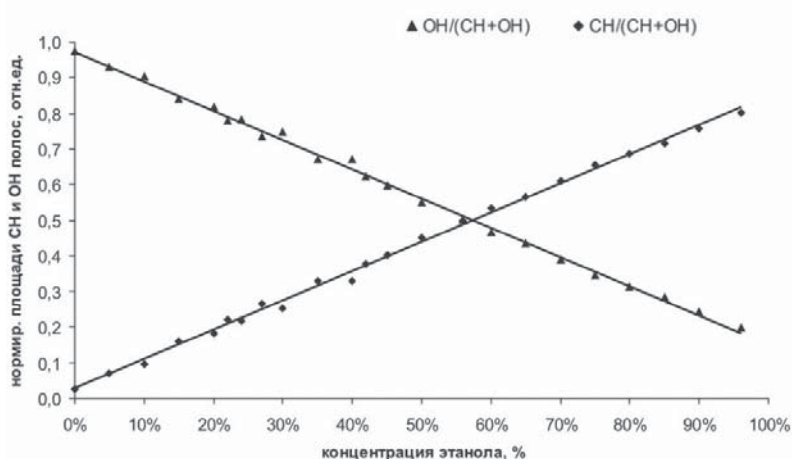


Рис. 8. Зависимости интегральных интенсивностей I_{CH} и I_{OH} для валентных CH^- и OH^- -полос, нормированных на суммарную интенсивность полос ($I_{CH}+I_{OH}$) в диапазоне $2600-3800\text{ см}^{-1}$, от концентрации этанола C в растворе.

Генетические алгоритмы – обобщенное название целого класса современных алгоритмов оптимизации [13]. Генетические алгоритмы используют идеи отбора наиболее приспособленных и наследования полезных свойств (признаков) для решения задач оптимизации в математике.

Апробация лазерного анализатора жидкостей

Авторами данной работы с помощью лабораторного образца анализатора были успешно решены задачи диагностики водно-этанольных растворов [14, 15] и идентификации и определения концентраций неорганических соединений в многокомпонентных жидких средах [16-18].

Таблица 1

Сравнительные результаты применения различных подходов и архитектур искусственных нейронных сетей для определения концентрации солей в многокомпонентных растворах по спектру КР воды

Методы решения обратной задачи	Средние абсолютные ошибки определения концентрации солей, DC, M					
	Трехкомпонентные растворы, по валентной полосе КР воды			Трехкомпонентные растворы, по низкочастотным полосам КР сложных ионов и по валентной полосе КР воды		
	Диапазон 0 – 0.7 M			Диапазон 0 – 1 M		
	NaCl	KI	NH ₄ Br	NaCl	KI	NH ₄ Br
ИНС, «от эксперимента», трехслойный перцептрон	0.07	0.05	0.06	0.07	0.12	0.11
ИНС, «от эксперимента», пятислойный перцептрон	0.08	0.05	0.07	0.08	0.11	0.11
ИНС, «от эксперимента», сеть Ворда	0.08	0.06	0.08	0.08	0.12	0.12
	Диапазон 0 – 1 M					
	NaCl		KNO ₃	Li ₂ SO ₄		
ИНС, «от эксперимента», трехслойный перцептрон	0.02		0.02	0.02		

Задача 1. Определение концентрации этанола в водно-спиртовых растворах по валентным полосам КР этанола и воды.

Интенсивности полос валентных CH^- и других колебаний молекулы этанола монотонно увеличиваются с ростом концентрации спирта. На этом явлении основан метод определения содержания этанола в водно-этанольных растворах и алкогольных напитках с помощью спектров КР. Чтобы исключить зависимость метода от аппаратурных факторов, интегральная интенсивность CH^- -полосы (I_{CH}) в диапазоне от $2600-3050\text{ см}^{-1}$ и OH^- -полосы (I_{OH}) в диапазоне $3050-3800\text{ см}^{-1}$ нормировалась на суммарную интенсивность ($I_{CH}+I_{OH}$) в диапазоне $2600-3800\text{ см}^{-1}$. Полученные зависимости отношения интегральных интенсивностей $I_{CH}/(I_{CH}+I_{OH})$ и $I_{OH}/(I_{CH}+I_{OH})$ от концентрации этанола в растворе, выраженной в объемных процентах (рис. 8), с высокой точностью аппроксимировались линейными функциями.

Содержание этанола в водно-спиртовых растворах определялось по этим полученным линейным зависимостям отношений интегральных интенсивностей полос КР $I_{CH}/(I_{CH}+I_{OH})$ и $I_{OH}/(I_{CH}+I_{OH})$ от концентрации спирта (рис. 1, 8). Точность определения концентрации этанола составила 0.3 % [13, 14].

Задача 2. Идентификация типа растворенных неорганических солей и определение концентрации каждой соли в многокомпонентных растворах.

Авторами работы был предложен и разработан метод идентификации и определения парциальных концентраций солей, содержа-



щих и сложные, и простые ионы. Присутствие сложных ионов определяется по наличию их валентных полос в низкочастотной области спектра КР воды, а их концентрация – по зависимости интенсивности этих полос от концентрации, но с учетом влияния на нее других солей. Распознавание и концентрация простых ионов определяется по изменению формы и положения валентной полосы КР воды в присутствии всех солей, растворенных в воде. Одновременное определение парциальных концентраций целого ряда растворенных в воде ионов и их идентификация обеспечиваются применением искусственных нейронных сетей. Результаты разработанных методик представлены в табл. 1.

Области применения лазерного анализатора жидкостей

Основные принципы работы лазерного анализатора жидкостей, а также результаты, полученные авторами данной публикации при разработке и тестировании различных бесконтактных методов диагностики жидких сред, позволяют сформулировать задачи, которые может решать прибор:

- ♦ определение горючих и токсичных жидкостей (например, при досмотре багажа и ручной клади пассажиров на транспорте);
- ♦ контроль состава минеральной воды и других напитков, а также обнаружение вредных примесей в напитках;
- ♦ определение типа и концентрации каждого из неорганических соединений в технологических, сточных, пластовых водах (до 5-6 компонент в растворах);
- ♦ определение состава и парциальных концентраций многокомпонентных жидкостей (моторное топливо, биотопливо, водно-спиртовые растворы).

Области применения прибора – экологический мониторинг, применение на производстве для контроля технологических жидких сред и сточных вод (степени очистки, состава, температуры), обеспечение безопасности при пассажирских перевозках, контроль качества моторного топлива на транспорте, контроль качества пищевой продукции.

Преимуществами реализуемого описанным анализатором метода по сравнению с другими методами, используемыми в различных областях экономики и природопользования (например, химические, хроматографические и т.д.), являются бесконтактность, возможность анализа жидкостей в режиме реального времени, без предварительной подготовки пробы и использования дорогостоящих реактивов.

Следует особо отметить, что несколько режимов регистрации отклика среды позволяет работать через прозрачное стекло (например, без вскрытия бутылок с напитками), а также в непрозрачных канистрах и контейнерах – с помощью погружаемых световодов. Лазерный анализатор отличается от известных коммерческих установок более низкой стоимостью, портативностью, применением нескольких длин волн возбуждения, регистрацией поляризованной и деполаризованной компонент спектра, использованием комплексного программного обеспечения. Возможность одновременного использования широкого набора идентификационных признаков для распознавания спектральных образов обеспечивается применением современных методов решения многопараметрических обратных задач – ИНС и ГА, алгоритмы работы которых заложены в программном обеспечении прибора.

Заключение

Таким образом, создание предлагаемого лазерного анализатора позволяет успешно решать многие актуальные задачи диагностики жидких сред гораздо эффективнее, надежнее и с меньшими затратами по сравнению с используемыми контактными методами.

Литература

1. Walrafen G.E. Raman studies of the effects of temperature on water and electrolyte solutions / Walrafen G.E // J. Chem. Phys., 1966, v.44, № 4, p. 1546-1558.
2. Rull F. Effect of electrolyte concentration on the Raman spectra of water in aqueous solutions / De Saja J.A. // J. Raman Spectroscopy, 1986, v. 17, №2, p. 167-172.

3. Terpstra P., Effect of salts on dynamics of water: A Raman spectroscopy study./ Combes D., Zwick A. //J. Chem. Phys, 1989, v. 92, № 1, p. 65-70.
4. Гоголинская (Доленко) Т.А. О закономерностях изменения полосы 3100–3700 см⁻¹ КР воды в водных растворах солей./ Пацаева С.В., Фадеев В.В. // ДАН СССР, 1986, т. 290, № 5, с. 1099-1103.
5. Буриков С.А. Проявление гидратации ионов неорганических солей в форме валентной полосы комбинационного рассеяния молекул воды./ Доленко Т.А., Великотный П.А., Сугоняев А.В., Фадеев В.В.// Оптика и спектроскопия, 2005, т.98, №2, с. 275-279.
6. Dolenko T.A. Valence band of liquid water Raman scattering: some peculiarities and applications in the diagnostics of water media./ Churina I.V., Fadeev V.V., Glushkov S.M. // J. Raman Spectroscopy, 2000, v. 31, p. 863-870.
7. Горшкова О.М. Флуоресценция растворенного органического вещества природной воды / Горшкова О.М., Пацаева С.В., Федосеева Е.В., Шубина Д.М., Южаков В.И. // Вода: Химия и экология. 2009. №11. с. 31-39.
8. Милюков А.С. Спектроскопическое исследование культуры пурпурных серных бактерий *Chromatium* sp. в водной среде / А.С. Милюков, С.В. Пацаева, В.И. Южаков, Е.Л. Ростовцева // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2007. № 3. с. 46-49.
9. Иванов И.Г. Дистанционная лазерная диагностика фитопланктона./ Фадеев В.В.// Изв. АН СССР, сер. Биологич., 1989, № 6, с. 882-889.
10. Пацаева С.В. Флуоресцентные исследования нефтепродуктов в тонких пленках./ Таер Абд Дейдан, Фадеев В.В., Южаков В.И.// Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия, 1994. т.35, № 2, с. 51-55.
11. Пацаева С.В. Диагностика органических примесей в кислотах методом лазерной флуориметрии./ Фадеев В.В., Филиппова Е.М., Чубаров В.В., Южаков В.И.// Известия РАН. Сер. Физическая, 1992, т. 56, № 12, с. 145-149.

Ключевые слова:
неорганические соли,
спиртовые растворы,
многокомпонентные
жидкости,
комбинационное
рассеяние света,
флуоресцентная
спектроскопия

12. Hassoun Mohamad H. Fundamentals of Artificial Neural Networks./ Hassoun Mohamad H.// MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1995.
13. Goldberg E. Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning./ Goldberg E. // Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1989.
14. Буриков С.А. Диагностика водно-этанольных растворов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света./ Доленко Т.А., Пацаева С.В., Южаков В.И.// Оптика атмосферы и океана, 2009, т. 22, №11, с. 1082-1088.
15. Burikov S. Non-contact technique for alcohol quantification in aqueous ethanol solutions using Raman spectroscopy and data processing./ Dolenko T., Yuzhakov V., Patsaeva S. // 21-st Colloquium on high resolution molecular spectroscopy. August 31 – September 4, 2009, Castellammare di Stabia, Italy. Abstract book, p. 70.
16. Burikov S.A. New opportunities in determination of inorganic compounds in water by method of laser Raman spectroscopy./ Dolenko T.A., Fadeev V.V., and Sugonyaev A.V.// Laser Physics, vol. 15, № 8, 2005, p. 1-5.
17. Буриков С.А. Идентификация неорганических солей и определение их концентраций в многокомпонентных водных растворах по валентной полосе КР воды с помощью искусственных нейронных сетей./ Доленко Т.А., Фадеев В.В.// Нейрокомпьютеры: разработка, применение, 2007, №5, с. 62-72.
18. Burikov S.A. Identification of inorganic salts and determination of their concentrations in water solutions from the Raman valence band using artificial neural networks./ Dolenko T.A., Fadeev V.V. // Pattern Recognition and Image Analysis, 2007, v. 17, №4, p. 554-559.

S.A. Burikov, T.A. Dolenko, S.V. Patsaeva, V.I. Yuzhakov

LAZER ANALYZER OF LIQUIDS WITH COMPLEX SOFTWARE

Laser analyzer of liquids is described. Laser Raman Scattering and fluorescence as well as spectrum complex analysis using mathematical methods form the basis of the analyzer

is implied. For water and water solutions to be diagnosed in real time mode, the device is used. It is also used for quantitative and qualitative analyses of multi-component liquids.

Key words: inorganic salts, ethanol solutions, multi-component liquids, Raman scattering, fluorescence spectroscopy