

М.А. Коротаева, В.И. Алехнович,
А.Г. Григорьянц

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ЖИДКИМИ ПОЛИДИСПЕРСНЫМИ СРЕДАМИ

Изложены вопросы повышения точности количественного анализа состава полидисперсных сильно рассеивающих сред на основании данных об ослаблении лазерного излучения слоем вещества. Предложены методы измерения ослабления излучения и математической обработки результатов.

E-mail: mt12@bmstu.ru

Ключевые слова: лазерный анализ, ослабление излучения, адаптивные измерения, уравнение переноса излучения.

Спектральный анализ рассеивающих веществ. Один из самых распространенных методов оптического анализа состава вещества — абсорбционная спектроскопия. Этот метод привлекателен простотой, наличием хорошо разработанной элементной базы, принципиальной возможностью определения содержания практически любого химического элемента. Однако традиционная схема спектрального измерителя и математический аппарат имеют существенные ограничения. В частности, накладываются ограничения на концентрацию поглощающего вещества, степень монохроматичности источника и др. Кроме того, анализируемая среда должна быть строго однородной, чтобы в ней полностью отсутствовало рассеяние излучения. Таким образом, спектральный анализ неприменим для определения состава ряда сред: биологических объектов (крови, молока и др.), естественных и сточных вод, различных технических жидкостей (нефтепродуктов, смазок и др.). В указанных средах эффектами рассеяния пренебречь нельзя: это приводит к серьезным ошибкам измерений [1].

Задачи количественного анализа состава рассеивающих жидкостей возникают очень часто. Одна из них заключается в определении концентрации частиц белка в молоке. В настоящее время практически во всех измерительных системах, как лабораторных, так и портативных, стремятся уменьшить влияние рассеяния. Например, применяют обработку образца — гомогенизацию. При этом страдает достоверность эксперимента, поскольку измеряются свойства не исходного образца, а обработанного. Процедура обработки требует дополнительного оборудования, увеличивает стоимость эксперимента и время его проведения. И главное, не существует технологии, способной полностью устранить рассеяние излучения [1, 2]. Измерения рассеяния также осуществляют при помощи градуировочных характеристик: определяется степень сходства между спектром исследуемой пробы и заранее полученным спектром образца с известным составом. Этот подход требует исполь-

зования огромного числа градуировочных характеристик (чтобы учесть все возможные изменения параметров среды, влияющих на ослабление излучения). Это длительный, дорогостоящий процесс. Кроме того, учесть на подготовительном этапе все случайные факторы, влияющие на свойства пробы, практически невозможно [3].

Кроме вносимой в измерения погрешности, «избавление» от рассеяния излучения лишает возможности получить обширную информацию о структуре пробы.

Уравнение переноса излучения. Процесс рассеяния можно описать с помощью уравнения переноса излучения

$$\frac{dI}{dl} = -K_{\text{осл}}I_0 + \frac{K_{\text{рас}}}{4\pi} \int If(\gamma)d\omega + b_0, \quad (1)$$

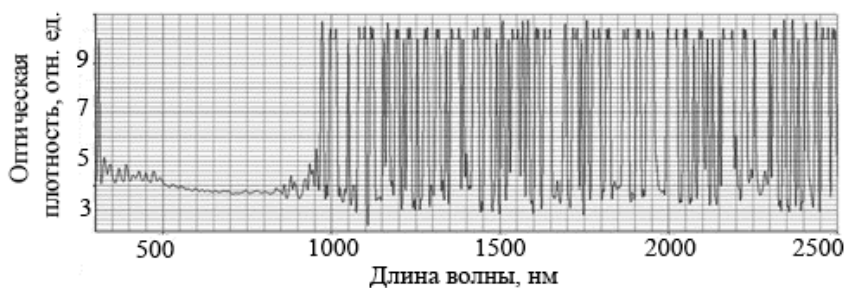
где I_0 — интенсивность падающего на пробу излучения; I — интенсивность излучения, прошедшего через пробу; $K_{\text{осл}}$ — коэффициент ослабления; $K_{\text{рас}}$ — объемный коэффициент рассеяния. Первый член в правой части уравнения (1) характеризует уменьшение интенсивности I_0 с коэффициентом ослабления $K_{\text{осл}}$, второй член — изменение интенсивности за счет рассеянного излучения. Третий член b_0 определяет дополнительный фон, который создается в рассеивающей среде либо за счет излучения от посторонних источников, либо за счет люминесценции среды. Функция $f(\gamma)$ называется индикатрисой рассеяния и показывает зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния γ [4, 5].

В общем случае уравнение (1) сложно для решения. Во-первых, есть математические сложности. В настоящее время для его решения применяется разложение функции в ряд, при многократном рассеянии требуется учет большого числа членов ряда; приходится принимать во внимание поляризационные и интерференционные явления. Для того чтобы уравнение (1) решалось без применения упрощений, приводящих к серьезным ошибкам, следует использовать измерительные схемы, в которых вид уравнения значительно упрощается, в частности снижается влияние многократного рассеяния [1].

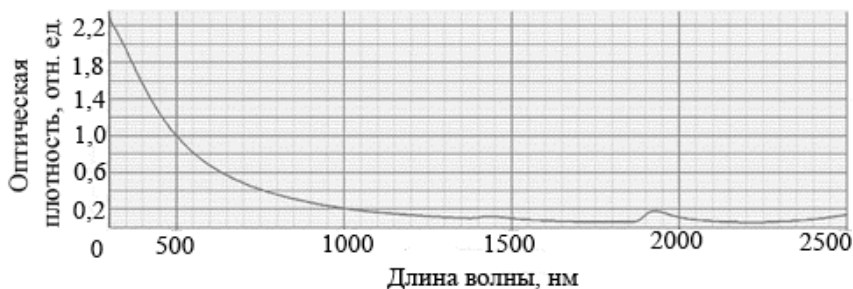
Во-вторых, необходимо априорное знание некоторых параметров среды. Всего уравнение переноса содержит три величины, описывающие взаимодействие излучения со средой: коэффициент ослабления, коэффициент рассеяния и индикатрису рассеяния. Очень часто, особенно в полевых условиях, при определении количественных характеристик эти параметры принимаются постоянными для каждого вещества. Однако это не так. Каждый из них зависит от относительного размера частиц (параметра M_i), относительного показателя преломления вещества и концентрации частиц. Если возможные изменения значений этих величин в пробе не учитывать, то возникают значительные погрешности измерений [1].

Спектральный анализ тонкого слоя рассеивающего вещества.

Одним из самых очевидных способов «упростить» уравнение переноса — уменьшение толщины пробы и тем самым снижение кратности рассеяния. На рисунке приведены спектры ослабления излучения про-



а



б

Спектры ослабления излучения пробой молока толщиной 10 мм

бой молока толщиной 10 мм. Анализ его затруднителен: излучение сильно рассеивается и поглощается, наблюдается много пиков ослабления, большая часть которых является столь интенсивной, что выходит за пределы допустимых для измерительного прибора значений. Измерения проводились по двухлучевой схеме, поэтому в первом приближении такой спектр свободен от влияния воды и кюветы (строго говоря, должно быть дополнительно учтено изменение концентрации воды в молоке по сравнению с концентрацией дистиллированной воды и изменение френелевского отражения от стенок кюветы, но для оценочного расчета этими эффектами пренебрежем). Для упрощенного случая полагаем влияние многократного рассеяния излучения незначительным, и ограничимся учетом только первого слагаемого в уравнении (1)

$$\frac{dI}{dl} = -K_{\text{осл}} I_0. \quad (2)$$

Тем не менее для его решения требуется определить входящие в него неизвестные параметры. Для этого следует провести дополнительные эксперименты. В данной статье показатели преломления белка и мо-

лочной сыворотки были найдены с помощью рефрактометра ИРФ-464. Размеры частиц жира определялись с использованием обычного светового микроскопа, а размеры частиц белка — с помощью интерференционного микроскопа. На основании полученных размеров частиц белка был рассчитан параметр и сделан вывод о том, что может применяться индикатриса рассеяния Рэлея.

Если для наглядности принять, что все частицы среды имеют одинаковые размеры, а рассеяние однократное, то можно записать коэффициенты поглощения и рассеяния излучения группой частиц, а также индикатрису рассеяния

$$K_{\text{рас}} = \frac{8}{3} N a x^4 \left(\frac{|m^2 - 1|}{|m^2 + 2|} \right)^2; \quad (3)$$

$$K_{\text{пог}} = -4 N a x \left(\frac{|m^2 - 1|}{|m^2 + 2|} \right); \quad (4)$$

$$f(\gamma) = \frac{3}{4} N a (1 + \cos^2 \gamma) \gamma; \quad (5)$$

$$K_{\text{осл}} = K_{\text{пог}} + K_{\text{рас}}, \quad (6)$$

где m — относительный комплексный показатель преломления, равный отношению показателя преломления частицы к показателю преломления окружающей ее жидкости; N — концентрация частиц; a — средний радиус частицы; x — параметр Ми; $K_{\text{пог}}$ — коэффициент поглощения излучения.

На основе полученных данных была вычислена концентрация частиц белка в пробе. Расчет показал, что погрешность определения концентрации частиц белка по описанному методу составляет около 20 %. С учетом того, что были сделаны довольно серьезные упрощения, можно утверждать следующее: метод позволяет определять концентрацию частиц в молоке и при усовершенствовании математического аппарата можно достичь высокой точности измерений.

Адаптивный анализ результатов измерений. Однако проводить такое число априорных измерений затруднительно даже в лабораторных условиях, не говоря уже о полевых условиях. Преодолеть эту трудность можно с помощью метода адаптивных измерений. Они основаны на итерационном поиске минимума функции, являющейся разностью значений экспериментальных данных и соответствующих им теоретических значений. Аргументами этой функции являются неизвестные заранее величины. Метод включает в себя следующие шаги:

- 1) измерение интенсивности излучения, прошедшего через пробу;
- 2) нахождение аналитического выражения интенсивности, в которое входят неизвестные параметры: концентрация компонента, размеры его частиц, показатели преломления компонента и окружающей среды;

3) определение разности теоретической и экспериментальной зависимостей. Эта разность будет являться функцией перечисленных выше неизвестных параметров;

4) выбор диапазона допустимых значений для всех неизвестных величин из литературы и предварительных исследований;

5) присвоение некоторого начального значения из области допустимых значений всем неизвестным величинам, кроме одной (например, распределение частиц по размерам);

6) определение минимума разностной функции в области допустимых значений выбранной переменной (в рассматриваемом случае — распределение частиц по размерам);

7) принятие за истинное распределение соответствующее распределение частиц по размерам. В качестве переменной выбирается значение следующей переменной величины, например показателя преломления компонента. Процедура минимизации разностной функции выполняется для нее. Процесс повторяется для всех переменных величин;

8) повторение шагов 5—7, но в качестве начальных значений принимаются значения переменных, найденные на предыдущем шаге итерационного процесса. Расчет продолжается до тех пор, пока разность результатов расчета, полученных при двух последовательных вычислениях, не станет меньше допустимой погрешности измерений;

9) определение искомой концентрации пробы после того, как найден минимум функции по всем переменным величинам с учетом полученных значений для этих переменных.

Выводы. Проведя только одно измерение, можно получить значения всех неизвестных характеристик среды. Многократно увеличивается информативность и точность измерений. Вследствие того, что измерения ведутся не «в слепую», не интуитивно, а с учетом теории взаимодействия излучения с рассеивающей средой, есть возможность упростить процесс измерений не просто без ущерба для точности, а даже повысив ее. Для этого требуется теоретическая проработка вопроса взаимодействия, разработка программного обеспечения. Естественно, что по сравнению с традиционными приборами требования к характеристикам системы обработки информации будут повышенными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенберг Г.В. Физические основы спектроскопии рассеивающих веществ // Успехи физических наук. 1967. Апрель. Т. 91. Вып. 4.
2. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. — М.: Техносфера, 2007. — 363 с.
3. Зинченко В., Богомолов В. БИК-анализ в определении качества // Комбикорма. 2002. № 6.
4. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. — М.: Наука, 1973. — 720 с.
5. Дейрменджан Д. Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами. — М.: Мир, 1972. — 165 с.

Статья поступила в редакцию 11.07.2012