

Ю. В. Федотов, О. А. Матророва

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ И РАЗЛИЧНЫХ ПОДСТИЛАЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

*Описана экспериментальная установка для измерения лазерно-индуцированных спектров флуоресценции различных подстилающих поверхностей и нефтяных загрязнений. Представлены методика измерения и последующая обработка регистрируемого сигнала. Исследована флуоресценция нефтяных загрязнений на фоне различных подстилающих поверхностей. Приведены результаты измерения спектров флуоресценции.*

**E-mail: [ekomonit@bmstu.ru](mailto:ekomonit@bmstu.ru)**

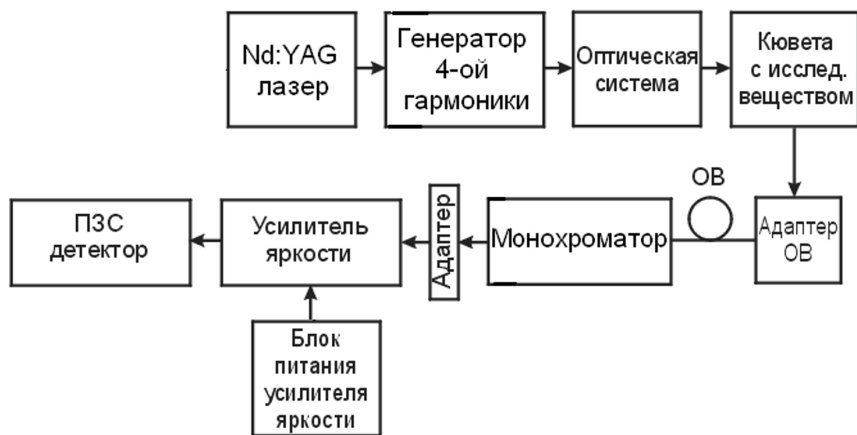
**Ключевые слова:** экспериментальная установка, лазерное зондирование, флуоресценция, нефтяные загрязнения.

Важной задачей экологического мониторинга является обнаружение нефтяных загрязнений на различных типах подстилающих поверхностей [1—5]. Основными сложностями, возникающими при решении данной задачи, являются зависимость спектров флуоресценции от различных внешних факторов, многообразие подстилающих поверхностей и типов нефтепродуктов, отсутствие достаточных экспериментальных данных по нефтяным загрязнениям на земной поверхности [6—9].

Для экспериментального исследования спектров флуоресценции подстилающих поверхностей и нефтяных загрязнений разработана лабораторная установка, позволившая получить исходные данные для разработки методов контроля нефтяных загрязнений. Лабораторная установка позволяет проводить измерения спектров флуоресценции в диапазоне 295...740 нм и рассеяние лазерного излучения на длине волны возбуждения 266 нм. Структурная схема установки приведена на рис. 1.

### Основные характеристики лабораторной установки

Энергия импульса, мДж.....	0,7
Длительность импульса, нс .....	6
Длина волны возбуждения, нм.....	266
Диапазон регистрации спектра, нм.....	295...700
Разрешение по спектру, нм.....	5
Диаметр приемного объектива, мм.....	15



**Рис. 1.** Структурная схема экспериментальной установки (ОВ — оптическое волокно)

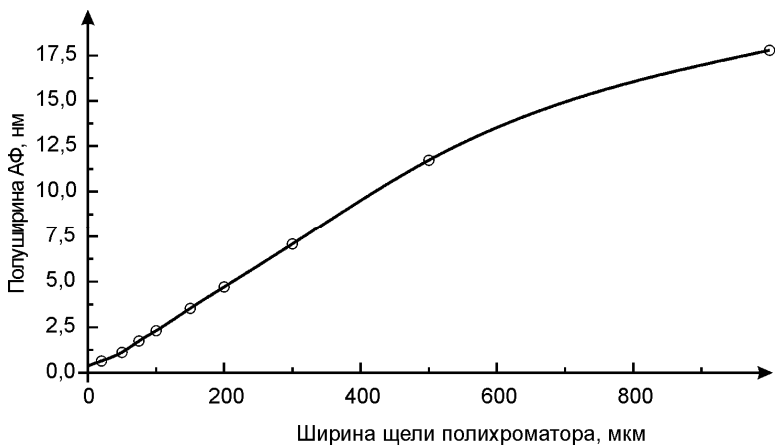
В качестве источника возбуждения излучения флуоресценции используется четвертая гармоника YAG:Nd-лазера. Источник излучения позволяет получить импульсное излучение длительностью 6 нс с энергией импульса 0,7 мДж на длине волны 266 нм.

Излучение флуоресценции и рассеянное излучение на длине волны 266 нм собирается приемной оптической системой и по оптическому волокну доставляется на вход полихроматора. Излучение, прошедшее через конденсор и один из светофильтров, освещает входную щель спектрального прибора. При измерении спектров флуоресценции использовали светофильтры, подавляющие излучение возбуждения флуоресценции на 266 нм и излучение, которое может привести ко вторым порядкам дифракции полихроматора.

Ширину входной щели полихроматора устанавливали исходя из спектрального разрешения подсистемы регистрации. Для этого определяли зависимость полуширины аппаратной функции (АФ) приемной системы от ширины щели полихроматора (рис. 2). Выбранный размер щели полихроматора, равный 200 мкм, обеспечивал спектральное разрешение 5 нм.

Подсистема регистрации излучения флуоресценции построена на основе полихроматора и высокочувствительного матричного детектора с усилителем яркости на основе электронно-оптического преобразователя (ЭОП).

При измерении спектров флуоресценции подстилающих поверхностей и нефтяных загрязнений применяли следующую методику. После включения всего оборудования, входящего в состав экспериментальной установки (см. рис. 1), его прогревали в течение 1 ч, что позволило стабилизировать характеристики лазера, полихроматора и детектора на основе усилителя яркости.



**Рис. 2. Зависимость полуширины АФ от ширины щели полихроматора**

После прогрева осуществлялся контроль калибровки полихроматора по длине волны с использованием калибровочного источника света на основе ртутно-аргоновой лампы с линейчатым спектром. Калибровка проводилась по трем длинам волн (253,65; 435,85 и 696,54 нм). При наличии недопустимого уровня погрешностей по длине волны проводили перекалибровку подсистемы регистрации по длине волны.

На следующем этапе измеряли фоновые (темновые) шумы детектора на основе усилителя яркости при параметрах, при которых впоследствии проводили регистрацию спектров флуоресценции (напряжение на ЭОП, время экспозиции, усиление и смещение ПЗС-камеры). Регистрация фоновых шумов осуществлялась при закрытом затворе полихроматора, результирующее распределение фоновых шумов по каналам детектора определялось в результате усреднения по 100 кадрам. Полученное распределение фоновых шумов записывалось в файл и в дальнейшем вычиталось из измеряемых кадров.

Калибровка системы регистрации по чувствительности в диапазоне длин волн 250...700 нм осуществлялась с помощью калибровочного источника света DH2000-CAL фирмы Ocean Optic. Полученные калибровочные кривые сохранялись в файле и использовались впоследствии для нормировки регистрируемых спектров флуоресценции. После прогрева оборудования, калибровки аппаратуры и юстировки оптической системы измеряли спектры флуоресценции.

Для управления экспериментальной установкой разработано специальное программное обеспечение в среде визуального программирования Lab View.

Измеряемые образцы подготавливали следующим образом. Для незагрязненных подстилающих поверхностей (почвы, растительность и асфальт) вещество помещали в чашку Петри и проводили измерение. При измерении спектров воды для предотвращения излучения

флуоресценции самой чашки на ее дно сначала помещали почву (чернозем, глину или песок), которая препятствовала прохождению излучения до чашки и ее флуоресценции, а затем наливали воду. Таким образом моделировали естественные лужи на черноземе, глине и песке. Нефтяные загрязнения моделировали путем помещения подстилающих поверхностей в чашку Петри и поливали их нефтепродуктами. Для каждого образца измеряли три спектра интенсивности флуоресценции и интенсивность упругого рассеянного излучения на длине волны 266 нм в трех разных точках образца. При измерении спектров флуоресценции чистых нефтепродуктов вещество наливалось в кювету толстым слоем так, чтобы лазерное излучение полностью поглощалось и не достигало дна кюветы.

Рассеянное излучение на длине волны 266 нм измеряли для нормировки измеряемых спектров флуоресценции. Измерение рассеянного излучения при этом позволяло корректировать систематическую погрешность определения длины волны полихроматора.

Диапазон длин волн регистрации многоканального детектора при одном фиксированном положении дифракционной решетки не позволяет осуществить регистрацию спектра флуоресценции во всем требуемом спектральном диапазоне. Для охвата всего требуемого спектрального диапазона регистрировали несколько фрагментов спектра при положениях дифракционной решетки, соответствующих разным участкам спектра. Результирующий спектр получался путем объединения перекрывающихся фрагментов.

Первый фрагмент измеренного спектра регистрировал спектр рассеянного излучения на длине волны 266 нм. Следующие пять фрагментов регистрировали спектр флуоресценции. Специальное программное обеспечение позволяло задавать процент перекрытия фрагментов и устанавливать определенный светофильтр и ширину входной щели дифракционной решетки индивидуально для каждого фрагмента. Параметры регистрации фрагментов спектра приведены в таблице.

**Параметры регистрации фрагментов спектра**

Номер фрагмента спектра	Центральная длина волны, нм	Диапазон измеряемых длин волн, нм	Светофильтр	Диапазон пропускания светофильтра, нм, более	Ширина входной щели полихроматора, мкм
1	266	188,16...309,80	—	Все длины волн	4
2	345,16	273,23...395,00	BC4	280	200
3	430,42	358,40...480,31		280	200
4	515,77	443,67...565,69		280	200
5	601,19	529,02...651,15	BC8	350	200
6	686,69	614,45...736,68	OC14	560	200

Поскольку интенсивность рассеянного излучения на длине волны 266 нм на несколько порядков больше интенсивности флуоресценции, то для регистрации рассеянного излучения ширину входной щели для фрагмента спектра № 1 устанавливали равной 4 мкм, что позволяло снизить чувствительность подсистемы регистрации и принимать сигнал без насыщения.

Для каждого фрагмента спектра устанавливали определенный вид светофильтра. При регистрации рассеянного излучения на длине волны 266 нм, поскольку мешающих излучений не было, светофильтр отсутствовал, и на вход спектрального прибора поступало излучение всех длин волн. При регистрации излучения флуоресценции мешающими излучениями были зафиксированы возбуждающее излучение на 266 нм и излучение самой флуоресценции, которое могло привести ко вторым порядкам дифракции полихроматора. Для предотвращения данных мешающих излучений устанавливали отсекающие светофильтры.

Перекрытие фрагментов спектра задавалось равным 30 %. Каждый фрагмент спектра усреднялся по 10 измерениям.

Далее регистрируемые спектры обрабатывались. Алгоритм обработки спектра представлен на рис. 3.

Первый фрагмент спектра обрабатывался отдельно от остальных и использовался для компенсации систематической погрешности определения длины волны полихроматора. На первом этапе определялись длина волны максимума интенсивности фрагмента спектра в диапазоне 250...280 нм, смещение этой длины волны относительно истинного значения длины волны 266 нм (систематическая погрешность определения длины волны полихроматора), далее спектр сдвигался на найденное значение. В результате максимум спектра рассеянного излучения оказывался точно на длине волны 266 нм и систематическая погрешность определения длины волны полихроматором компенсировалась. Далее записывался в файл сигнал упругого рассеяния на длине волны 266 нм в диапазоне 262...270 нм.

Фрагменты спектра № 2—6 на первом этапе объединялись в один результирующий спектр. Формула для объединения  $i$ -го и  $(i + 1)$ -го фрагментов имеет вид

$$Sp_l = \begin{cases} FSp_l^{<i>}, & l < L - P; \\ \left(1 - \frac{l - L + P}{P}\right) FSp_l^{<i>} + \frac{l - L + P}{P} FSp_{l-L+P}^{<i+1>}, & L - P \leq l \leq L; \\ FSp_{l-L+P}^{<i+1>}, & L < l < 2L - P, \end{cases}$$

где  $\{Sp_l\}$  — вектор результирующего склеенного спектра,  $l = 0 \dots 2L - P - 1$ ;  $FSp_l^{<i>}$  — вектор  $i$ -го фрагмента спектра,  $l = 0 \dots L - 1$ ;  $FSp_{l-L+P}^{<i+1>}$  — вектор  $(i + 1)$ -го фрагмента спектра,  $l = 0 \dots L - 1$ . Причем

$$P = \left[ L \frac{p}{100} \right],$$

где  $p$  — перекрытие фрагментов, %.

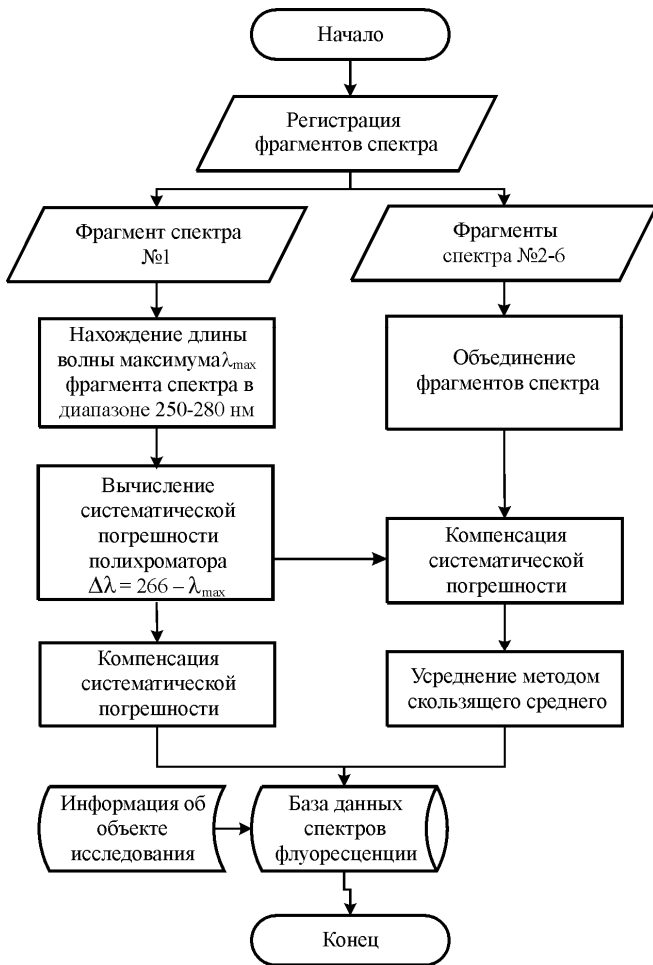


Рис. 3. Блок-схема алгоритма обработки регистрируемых фрагментов спектра

Полученный в результате объединения спектр сдвигался на найденное значение систематической погрешности длины волны. Далее спектр флуоресценции сглаживался методом скользящего среднего, после чего записывался в файл.

После измерения спектра флуоресценции и сигнала упругого рассеяния на длине волны 266 нм и их обработки в базу данных записывали следующую информацию:

1. Спектр рассеянного излучения на длине волны 266 нм в диапазоне 262...270 нм.

2. Спектр флуоресценции в диапазоне 295...700 нм.

3. Информация об объекте исследования.

На разработанной экспериментальной установке были измерены спектры флуоресценции при возбуждении лазером с длиной волны 266 нм следующих веществ.

Нефтепродукты:

– бензин А-80, А-92, А-95, А-98;

– керосин;

– дизельное топливо;

– масло машинное Castrol 10w40, масло отработанное;

– Альметьевская нефть.

Подстилающие поверхности:

– почвы: чернозем, смесь чернозема (75 %) и глины (25 %), смесь глины (75 %) и чернозема (25 %), глина, известняк, песок, песчаная почва, торф, почва из дубравы, почва из соснового бора, почва из березовой рощи;

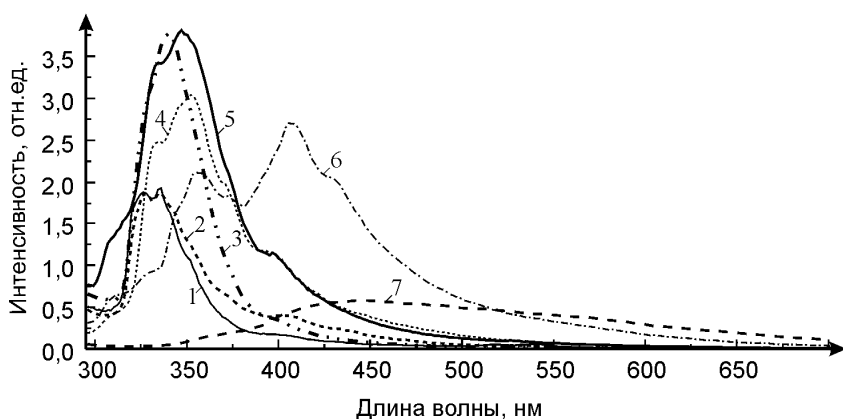
– растительность: листья деревьев, мох, салат, газонная трава;

– вода: лужа, талый снег;

– асфальт.

На основе экспериментальных исследований создан банк данных спектров флуоресценции чистых и загрязненных нефтепродуктами подстилающих поверхностей. В настоящее время банк данных содержит информацию о 870 исследованных объектах.

В качестве примера на рис. 4 представлены спектры флуоресценции чистых нефтепродуктов.



**Рис. 4. Спектры флуоресценции чистых нефтепродуктов:**

1 — бензин А-80; 2 — бензин А-92; 3 — керосин; 4 — дизельное топливо; 5 — машинное масло Castrol 10w40; 6 — отработанное машинное масло; 7 — Альметьевская нефть

Таким образом, разработана экспериментальная установка, позволяющая регистрировать спектры флуоресценции различных подстилающих поверхностей и нефтяных загрязнений. На основании экспериментальных исследований регистрации спектров флуоресценции чистых и загрязненных нефтепродуктами подстилающих поверхностей создан банк данных спектров флуоресценции [1, 2].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
2. Климкин В. М., Соковиков В. Г., Федорищев В. Н. Новые возможности дистанционного анализа нефтепродуктов на поверхности вод // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. № 2. С. 189–204.
3. Жевлаков А. П., Лещенко Д. О., Пакконен С. А., Сидоренко В. М. Дистанционное измерение толщины пленки нефтепродуктов на поверхности воды с использованием эксимерного лазера // Известия Академии наук. Сер. Физическая. 1994. Т. 58. № 2. С. 175–179.
4. Таер Абд Дейдан, Пацаева С. В., Фадеев В. В., Южаков В. И. Спектральные особенности флуоресценции нефтепродуктов в пленках и в объеме воды // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. № 4. С. 455–463.
5. Таер Абд Дейдан, Пацаева С. В., Фадеев В. В., Южаков В. И. Флуоресцентные исследования нефтепродуктов в тонких пленках // Вестник МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1994. Т. 35. № 2. С. 51–55.
6. Исследование возможности применения эксимерного Кг-Ф-лазера в лидарных экспериментах по детектированию нефтяных пленок на поверхности воды / Д.В. Власов, Д.Ю. Ципенюк, С.К. Вартапетов и др. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 11. С. 1224–1225.
7. Дистанционный контроль верхнего слоя океана / В.М. Орлов, И.В. Самохвалов, М.Л. Белов и др. Новосибирск: Наука, 1991. 149 с.
8. Patsayeva S., Yuzhakov V., Fadeev V. V. Fluorescent remote diagnostics of oil pollutions: oil in films and oil dispersed in the water body // EARSeL Advances in Remote Sensing. 1995. Vol. 3(3). P. 170–178.
9. Федотов Ю. В., Белов М. Л., Матросова О. А., Городничев В. А. Экспериментальные исследования спектров флуоресценции природных образований и нефтяных загрязнений // Наука и образование: электронное научно-техническое издание. 2011. № 11. <http://technomag.edu.ru/doc/256187.html>

Статья поступила в редакцию 28.09.2012.