

В.М. Климкин, В.Г. Соковиков, В.Н. Федорищев

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДИСТАНЦИОННОГО АНАЛИЗА НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОД

Анализируются оптические методы обнаружения, анализа, измерения количества нефтепродуктов на поверхности вод. Показано, что современные средства лазерного зондирования позволяют обнаружить разлив нефтепродуктов, произвести их идентификацию, измерить толщину пленки с борта судна или вертолета без забора проб.

Методы обнаружения нефтяного разлива основаны на слежении за каким-либо параметром водной среды и регистрации аномального изменения этого параметра при переходе от чистой водной поверхности к загрязненной. Для дистанционного обнаружения загрязнений водной поверхности нефтепродуктами (НП) используется спектроаналитическая съемка с помощью фото- и видеокамер, радиолокаторов, инфракрасных сканирующих устройств и микроволновых радиометров. Однако ни один из перечисленных приборов не способен однозначно определить характер аномалии, а тем более провести ее идентификацию. Эти задачи могут решаться лазерным флуориметром, установленным на борту судна или летательного аппарата и работающим в паре с более простым прибором непрерывного слежения. При обнаружении на водной поверхности какой-либо аномалии в работу включается флуориметр, позволяющий в случае нефтяного загрязнения провести идентификацию НП, необходимую для определения источника загрязнения, измерить толщину пленки НП и вычислить объем загрязнения. Эти возможности основаны на спектроскопических свойствах нефтепродуктов, изложенных ниже.

1. Физические основы анализа нефтепродуктов по спектрам флуоресценции

Сырые нефти различных месторождений отличаются процентным содержанием метановых, нафтеновых и ароматических углеводородных компонентов, как и нефтяные фракции, получаемые при возгонке нефти: бензин, керосин, соляровое масло, мазут, различные масла и битумы. Поскольку каждый углеводородный компонент имеет свои индивидуальные флуоресцентные характеристики, можно надеяться на определение вида нефтепродукта по его спектру флуоресценции. И хотя в действительности спектры флуоресценции нефтепродуктов являются слабо-структурированными, комплексный подход позволяет успешно определять не только тип нефтепродукта (сырая нефть, ее легкая или тяжелая фракции), но также его вид (например, керосин, соляровое и другие масла имеют примерно одинаковую плотность и относятся к одному типу), а при необходимости марку и сорт продукта.

К основным параметрам, характеризующим флуоресценцию, возбуждаемую лазерным излучением, относятся: φ_λ – квантовый выход на длине волны флуоресценции λ_f , $\varphi = \int \varphi_\lambda d\lambda$ – суммарный квантовый выход; τ_λ – время затухания флуоресценции; k_{λ_l} – коэффициент погашения на лазерной длине волны λ_l ; k_λ – коэффициент погашения на λ_f ; $k = k_{\lambda_l} + k_\lambda$ – суммарный и $K_\lambda = \frac{k_\lambda}{k_{\lambda_l} + k_\lambda}$ – относительный коэффициенты погашения.

Сигнал флуоресценции от тонкой пленки нефтепродукта толщиной h , наблюдаемый на длине волны λ_f , можно представить в виде

$$S_\lambda^h = AK_\lambda \varphi_\lambda E_\lambda^h, \quad (1)$$

где A – инструментальный фактор, включающий в себя мощность лазерного импульса; $E_\lambda^h = 1 - \exp(-kh)$.

Из этого выражения видно, что спектр флуоресценции зависит от природы флуоресцирующего вещества, толщины пленки и длины волны источника возбуждения. Для оптически толстых пленок ($kh \gg 1$) зависимость сигнала от толщины пленки пропадает. Для многих нефтепродуктов коэффициент погашения быстро падает с ростом λ , поэтому для конкретного лазерного источника можно выбрать спектральный диапазон флуоресценции, в котором $K_\lambda = 1$. В этом случае интерпретация сигнала флуоресценции также упрощается, поскольку его можно трактовать как квантовый выход флуоресценции, индивидуальный для каждого нефтепродукта. Для калибровки сигнала, т.е. определения инструментального фактора A из (1), обычно используется сигнал комбинационного рассеяния от воды, также пропорциональный величине A .

В идеальном случае, когда $K_\lambda \simeq E_\lambda^h \simeq 1$, интегрируя выражение (1) по λ , получим интегральный по спектру сигнал флуоресценции, зависящий от суммарного квантового выхода:

$$S = A\varphi. \quad (2)$$

Таким образом, даже простейшая система регистрации, имеющая узкополосный спектральный канал для сигнала КР и широкополосный канал для сбора флуоресценции, позволяет проводить первичную идентификацию нефтепродукта по суммарному квантовому выходу. Многоканальная спектральная система, регистрирующая S_λ , расширяет возможности идентификации, поскольку для определения вещества можно использовать как φ , так и φ_λ .

В работе [1] развита методика определения абсолютных значений эффективности флуоресценции из реальных лидарных сигналов. При регистрации пленок НП на поверхности воды бортовым лидаром наряду с флуоресценцией НП наблюдается сигнал комбинационного рассеяния (КР) воды (сдвинутый на $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ относительно лазерной частоты) и фоновая флуоресценция воды, обусловленная растворенными, взвешенными и находящимися на поверхности примесями [2]. Фоновая флуоресценция имеет незначительную интенсивность в чистых океанских водах и может конкурировать с флуоресценцией НП в прибрежных и речных водах.

Будем рассматривать лидарную систему, имеющую набор спектральных каналов. Пусть i – номер произвольного канала, r – номер канала, регистрирующего КР, f – канал флуоресценции, соответствующий λ_f . Тогда сигнал от поверхности воды, регистрируемый при отсутствии нефтяной пленки, можно представить в виде

$$J_i = (\xi_i + \delta_{ir} \psi) P_\lambda, \quad (3)$$

где P_λ – мощность лазера; ξ_i – эффективность фоновой флуоресценции воды; ψ – эффективность КР-воды; δ_{ir} – δ -функция, отражающая тот факт, что сигнал КР наблюдается только в канале r .

Сигнал от пленки толщиной h

$$K_i = \eta_i P_\lambda [1 - e^{-c_i h}] + J_i e^{-c_i h}, \quad (4)$$

где η_i – эффективность флуоресценции НП (здесь под эффективностью флуоресценции («fluorescence conversion efficiency») подразумевается произведение квантовой эффективности φ_λ , относительного коэффициента погашения K_λ и величин пропускания на границе воздух–вода T_λ и T_λ , т.е. $\eta_i = \varphi_\lambda K_\lambda T_\lambda$); $c_i = k_\lambda + k_\lambda$. Следует отметить, что в выражениях (3)–(4) не учитывается инструментальный фактор, что не влияет на конечный результат.

Введем нормированные величины:

$$\Theta_i = K_i / R \quad \text{и} \quad \Xi_f = K_f / J_f, \quad (5)$$

где $R = \psi P_\lambda$ – сигнал КР (он может быть получен вычитанием из I_r фоновой флуоресценции, определяемой путем интерполяции сигналов в соседних каналах, например, I_{r-1} и I_{r+1}).

Если ввести еще одну величину

$$\Delta_r = R'/R, \quad (6)$$

где R' – сигнал КР при наличии нефтяной пленки, то из (3)–(6) можно получить выражение для эффективности флуоресценции НП:

$$\eta_f = \Psi \left(\frac{\Theta_f}{1 - \Delta_r^\varepsilon} \right) \left(1 - \frac{\Delta_r^\varepsilon}{\Xi_f} \right), \quad (7)$$

где $\varepsilon = (k_{л1} + k_p) / (k_{л1} + k_r)$. Таким образом, измеряя сигналы в каналах $r, r + 1, r - 1$ (или $r + 2$) и f над чистой поверхностью и над пленкой нефтепродукта конечной толщины h , можно определить абсолютную величину эффективности флуоресценции, даже не имея информации о толщине пленки, если известна эффективность КР Ψ .

Для Ψ можно записать выражение

$$\Psi = \frac{\sigma n_B T_{л1} T_r}{\alpha_{л1} + \alpha_r}, \quad (8)$$

где σ – сечение КР; n_B – плотность воды; $T_{л1}$ и T_r – пропускание на границе воздух–вода; $\alpha_{л1}$ и α_r – коэффициенты ослабления излучения в воде. Из (8) видно, что Ψ зависит от прозрачности воды и, следовательно, необходимо иметь способ определения коэффициентов ослабления α для каждого конкретного типа воды. В работе [1] предлагается определять суммарный коэффициент ослабления по затуханию сигнала КР в зависимости от времени:

$$R(t) \sim \exp(-t/\tau), \quad (9)$$

где

$$\tau = \frac{n}{c(\alpha_{л1} + \alpha_r)}. \quad (10)$$

Здесь n – показатель рефракции воды; c – скорость света. Следует отметить, что соотношение (9) справедливо только при $t \gg \Gamma$ (Γ – длительность лазерного импульса), поскольку реальный сигнал $R(t)$ является сверткой экспоненты с лазерным импульсом и с аппаратной функцией отклика. В общем случае для определения τ применимы те же методы, что и для определения времени затухания флуоресценции (они представлены ниже).

Авторы [3] использовали эмпирическую формулу, связывающую обобщенный показатель ослабления воды и с глубиной, на которой виден диск Секки, используемый в гидрографии для определения прозрачности воды.

Анализ возможных неопределенностей для значения параметров, приведенный авторами [1], показал, что изложенный метод определения абсолютной эффективности флуоресценции обеспечивает точность порядка 50%. Поскольку, как будет показано ниже, для реальных НП эффективности флуоресценции могут отличаться на 1–2 порядка, этой точности вполне достаточно для первичной идентификации НП.

Другой важной характеристикой нефтепродукта является время затухания флуоресценции τ_λ , связанное с радиационным временем жизни молекулы $\tau_{0\lambda}$ выражением $\tau_\lambda = \varphi_\lambda \tau_{0\lambda}$. В общем случае зависимость наблюдаемого сигнала флуоресценции от времени определяется как:

$$P_\lambda(t) = I_{л1}(t) * \xi_\lambda(t) * F_\lambda(t), \quad (11)$$

где $I_{л1}(t)$ – импульс возбуждения; $\xi_\lambda(t)$ – передаточная функция системы регистрации; $F_\lambda(t)$ – функция флуоресценции; $*$ – знак свертки. Для простой молекулы

$$F_{\lambda}(t) = \frac{\Phi_{\lambda}}{\tau_{\lambda}} \exp(-t/\tau_{\lambda}), \quad (12)$$

а для сложных молекулярных систем, к которым относятся большинство нефтепродуктов:

$$F_{\lambda}(t) = \sum_i \alpha_i \exp(-t_i/\tau_{\lambda}). \quad (13)$$

Таким образом, задача интерпретации временной формы сигнала флуоресценции заключается в восстановлении функции флуоресценции $F(t)$ из свертки и определении параметров α_i и τ_i . Данная задача является некорректной, а существующие методы ее решения трудоемкими и, по-видимому, неприемлемыми при обработке сигналов в реальном масштабе времени.

В работе [4] предпринята попытка определения параметров затухания НП в лабораторных условиях при возбуждении флуоресценции наносекундным ламповым источником с $\lambda_{\text{Л}} = 337$ нм. Исследовались три типа нефтепродуктов: легкие, сырые и тяжелые. Для восстановления функции флуоресценции использовалась модельная функция вида

$$F(t) = ae^{(-t/\tau_a)} + be^{(-t/\tau_b)}. \quad (14)$$

Процедура восстановления заключалась в подборе параметров a/b , τ_a и τ_b , обеспечивающих наилучшее совпадение экспериментальных кривых с результирующей сверткой модельной функции и импульса возбуждения. Оказалось, что функция вида (14) хорошо описывает легкие и сырые нефти, а для тяжелых НП лучше использовать одно-экспоненциальную модель. Типичные значения долгоживущей компоненты τ_b в области 436 нм составляют для сырой нефти 3–10 нс, для легкой ~ 20 нс, для тяжелой менее 1 нс. Короткоживущая компонента τ_a меньше или равна 1 нс для сырой и около 4 нс для легкой нефтей. При измерениях в зеленой области спектра полученные значения τ в 3–4 раза выше. В целом результаты работы показывают, что более информативной является долгоживущая компонента времени затухания.

Если время затухания вещества характеризовать некоей усредненной величиной τ_{λ} , т.е. представить функцию флуоресценции в виде $F_{\lambda}(t) = \frac{\Phi_{\lambda}}{\tau_{\lambda}} \exp(-t/\tau_{\lambda})$, то τ_{λ} определяется из интегрального по времени сигнала флуоресценции

$$S_{\lambda} \sim \int_0^{\infty} F_{\lambda}(t) dt \quad (15)$$

или

$$S_{\lambda}^0 \sim \int_{t_0}^{\infty} F_{\lambda}(t) dt, \quad (16)$$

где t_0 – момент достижения максимума сигнала флуоресценции. Можно показать, что интегральные значения S_{λ} и S_{λ}^0 являются инвариантами относительно временной формы лазерного импульса возбуждения:

$$S_{\lambda} = \xi K_{\lambda} E_{\lambda}^h \Phi_{\lambda} E_{\text{Л}}, \quad (17)$$

$$S_{\lambda}^0 = P_{\lambda}^0 (\Gamma + \tau_{\lambda}), \quad (18)$$

где ξ – инструментальный фактор ($\xi E_{\text{Л}} \equiv A$); $E_{\text{Л}}$ – энергия лазерного импульса; P_{λ}^0 – амплитуда сигнала (11) в момент t_0 ; Γ – эффективная длительность лазерного импульса.

Таким образом, измерение двух интегральных величин S_λ и S_λ^0 позволяет определять спектральные и временные характеристики флуоресценции, если известна длительность лазерного импульса Γ (ее можно измерить по сигналу рэлеевского или комбинационного рассеяния, либо по флуоресценции вещества с известным τ_λ).

Предложенный метод определения τ по интегральному сигналу можно использовать и в описанном выше лидарном методе определения абсолютной эффективности флуоресценции для вычисления эффективности комбинационного рассеяния Ψ .

2. Обнаружение разливов нефтепродуктов

В общем случае лидарное уравнение для лазерного флуориметра зависит от множества неизвестных параметров, включающих геометрические, инструментальные, атмосферные факторы, свойства водной поверхности и флуоресцирующего объекта [5]. Прежде чем записать выражение для лидарного сигнала отметим, что в качестве меры эффективности флуоресценции разные авторы используют различные физические величины. Например, флуоресцентные свойства молекулы характеризуются квантовым выходом ϕ_λ , использованным в выражении (1), который определяется отношением числа испущенных молекулой квантов к числу поглощенных. Однако регистрируемый сигнал флуоресценции пропорционален величине $\eta_\lambda = \phi_\lambda K_\lambda$, которая характеризует процесс взаимодействия излучения со средой в целом. И хотя величина η_λ не является чисто флуоресцентной характеристикой, она вполне может быть использована для целей обнаружения и идентификации НП. Более точно эффективность флуоресценции описывает еще одна величина

$$\Psi_\lambda = \phi_\lambda k_\lambda = \eta_\lambda (k_\lambda + k_\lambda), \quad (19)$$

поскольку она пропорциональна ϕ_λ для любой длины волны флуоресценции. Нет причин, позволяющих отдать предпочтение Ψ_λ перед ϕ_λ , тем не менее многие авторы используют именно величину Ψ_λ .

Учитывая сказанное выше, в упрощенной форме выражение для регистрируемого сигнала флуоресценции P_Φ можно записать в виде

$$P_\Phi = \left(\frac{P_\lambda A}{H^2} \right) \frac{\Psi_\Phi}{C_\Phi}, \quad (20)$$

где P_λ – мощность лазерного импульса; H – высота зондирования; A – инструментально-геометрический фактор, учитывающий также прохождение излучения через атмосферу; Ψ_Φ – эффективность флуоресценции; C_Φ – суммарный коэффициент ослабления для флуоресцирующего вещества на длинах волн возбуждения и флуоресценции.

Аналогичное выражение можно записать для сигнала комбинационного рассеяния воды

$$P_{\text{КР}} = \left(\frac{P_\lambda A}{H^2} \right) \frac{\Psi_{\text{В}}}{C_{\text{В}}}, \quad (21)$$

где $\Psi_{\text{В}} = n_{\text{в}} \sigma_{\text{в}}$ – коэффициент КР ($\sigma_{\text{в}}$ – сечение КР, $n_{\text{в}}$ – плотность воды); $C_{\text{В}}$ – суммарный коэффициент ослабления воды на длинах волн КР и лазера.

Из (20) и (21) видно, что определение отношения сигнала флуоресценции к сигналу КР позволяет исключить неизвестный инструментально-геометрический фактор и значительно облегчить интерпретацию регистрируемых данных.

При наличии на поверхности воды оптически тонкой пленки нефтепродукта толщиной h сигнал КР будет наблюдаться на фоне широкополосной флуоресценции. В этом случае выражение для суммарного сигнала примет вид

$$P_\Phi = \left(\frac{P_\lambda A}{H^2} \right) \left[\frac{\Psi_0}{C_0} + \left(\frac{\Psi_{\text{В}}}{C_{\text{В}}} - \frac{\Psi_0}{C_0} \right) \exp(-C_0 h) \right], \quad (22)$$

где Ψ_0 и C_0 имеют тот же смысл, что Ψ_B, C_B в (20). Из этого выражения следует, что по мере увеличения толщины пленки нефти сигнал в канале комбинационного рассеяния будет ослабевать. Таким образом, регистрация сигнала КР позволяет обнаружить наличие нефтяного пятна и определить его размер.

3. Определение толщины пленки нефтепродукта

На использовании выражения (22) основан один из методов определения толщины нефтяной пленки h [6]. Для этого наряду с сигналом от пленки нефти P_Φ измеряется сигнал от чистой поверхности P_B (см. (21)) и определяется разность

$$\Delta P = P_\Phi - P_B = \left(\frac{P_\lambda A}{H^2} \right) [1 - \exp(-C_0 h)] = (P_B - P_0) [1 - \exp(-C_0 h)] \quad (23)$$

где $P_0 \approx C_0$ – сигнал от оптически толстого слоя нефти (характерного для центральной части пятна).

Данный метод требует знания коэффициента ослабления нефтепродукта C_0 , который может быть определен предварительно в лабораторных условиях. В работе [7] по ослаблению сигнала КР на 344 нм ($\lambda_\lambda = 308$ нм) были измерены толщины пленки разлива корабельного топлива в диапазоне 0,5–5 мкм с использованием значения $C_0 = 0,7$ мкм⁻¹. Здесь же сделан вывод о возможности измерения пленок толщиной до 50 мкм.

В работе [1] развита теория сходного метода определения h , основанного на измерении отношения сигналов КР при наличии пленки и без нее:

$$h = -\frac{1}{k_\lambda + K_{\text{КР}}} \ln \left(\frac{R'}{R} \right), \quad (24)$$

где k_λ и $K_{\text{КР}}$ – коэффициенты ослабления нефти на λ_λ и $\lambda_{\text{КР}}$, R' – сигналы КР при наличии пленки и без нее. Сигналы R' и R выделяются из суммарного сигнала путем интерполирования фонового сигнала, обусловленного флуоресценцией нефтепродукта и растворенной в воде органики. Этот метод также требует предварительной идентификации нефтепродукта и лабораторного определения коэффициента ослабления. В [8] метод использовался с применением N₂-лазера, работающего на длине волны 337 нм, для измерения толщин пленок от 0,05 до 5 мкм. Для измерения больших толщин необходимо сдвигать λ_λ в красную область. И хотя при этом падает сечение КР и эффективность фотоприемников, оценки указывают на возможность определения $h \leq 0,5$ мм. При уменьшении λ_λ физических ограничений меньше и существует принципиальная возможность измерения $h \leq 0,01$ мкм.

4. Идентификация нефтепродуктов

Рассмотрим некоторые известные методы идентификации. В работе [9] исследовалась эффективность возбуждения флуоресценции различными типами лазерных источников с $\lambda_\lambda = 249, 308, 337$ и 420 нм. Были получены спектры флуоресценции 5 видов сырой нефти и сделан вывод о невозможности идентификации исследуемых образцов по форме спектра или положению максимума интенсивности. С ростом λ_λ увеличивался квантовый выход флуоресценции, но уменьшался коэффициент поглощения, поэтому в качестве оптимальной была выбрана $\lambda_\lambda = 308$ нм (эксиммерный XeCl-лазер). При толщине пленок $h < 10$ мкм наблюдалась фоновая флуоресценция воды, а при $h \sim 0,01$ мкм она сравнивалась по интенсивности с флуоресценцией нефти.

Многочисленные исследования спектров флуоресценции, касающиеся проблемы идентификации, позволяют сделать вывод о том, что флуоресценция любого нефтепродукта характеризуется тремя основными параметрами: спектральным распределением интенсивности флуоресценции (т.е. формой спектра или положением максимума), эффективностью флуоресценции и временем затухания. Поскольку всякий нефтепродукт состоит из нескольких

углеводородных компонентов, его флуоресцентные характеристики будут зависеть не только от длины волны флуоресценции, но и от λ_{fl} . Характерной особенностью спектров флуоресценции является их слабая структурность, зависящая в большей степени от длины волны возбуждения, чем от типа нефтепродукта. По форме спектра или положению максимума интенсивности можно выделить только три группы нефтепродуктов: очищенные легкие НП (например, дизельное топливо), сырая нефть и тяжелые остатки переработки нефти [10]. Естественно, идентификация НП, заключающаяся в определении его принадлежности к одной из трех групп, представляется недостаточно эффективной.

В работе [11] предложен метод «дифференциальной флуоресценции», заключающийся в определении отношения сигналов флуоресценции на двух различных длинах волн. С целью определения оптимального значения для пары λ_1 и λ_2 в память ЭВМ были введены и проанализированы данные более чем по 60 образцам нефтепродуктов. Полученные результаты показали, что «двухканальный» вариант лазерного флуориметра позволяет проводить идентификацию НП по трем группам: сырой, легкий или тяжелый НП. Здесь же высказывается предположение, что использование большего числа каналов позволит проводить идентификацию внутри отдельной группы.

В [10] для регистрации и идентификации двух типов нефтей используется корреляционный метод, при котором лидарный сигнал, зарегистрированный в 16 спектральных каналах в области 380–660 нм, сравнивается с предварительно определенными спектрами нефтепродуктов. Для каждого лазерного выстрела определяется коэффициент парной корреляции ρ :

$$\rho = \frac{N \sum_i (X_i Y_i) - \sum_i X_i \sum_i Y_i}{\left[N \sum_i X_i^2 - \left(\sum_i X_i \right)^2 \right]^{1/2} \left[N \sum_i Y_i^2 - \left(\sum_i Y_i \right)^2 \right]^{1/2}},$$

где X_i и Y_i – значения интенсивностей в i -м спектральном канале, измеренные лидаром и полученные в лабораторных условиях; N – количество каналов. При полном совпадении спектров $\rho = 1$, при отсутствии корреляции между спектрами $\rho = 0$ и при зеркальной симметричности спектров $\rho = -1$. Особенностью ρ является ее чувствительность только к форме сигнала, абсолютные значения сигнала роли не играют.

Метод был опробован при зондировании с борта самолета разлива сырой нефти с месторождения *Merban*. Определялся коэффициент корреляции между лидарными сигналами и спектрами нефтей *Merban*, *La Rose* и красителя родамин *WT*. При пересечении пятна ρ увеличивалось до значения, близкого к 1 для обоих видов нефтей, а для красителя оно колебалось в пределах $0 \div 0,5$.

Таким образом, корреляционный метод позволяет: а) выделить полезный сигнал на фоне флуоресценции воды; б) провести идентификацию нефтепродукта по классу; в) повысить отношение сигнал-шум, и, следовательно, регистрировать даже слабые сигналы.

Одним из возможных путей повышения идентификационной способности лазерного флуориметра является комплексный подход, включающий измерение времени затухания и спектров флуоресценции НП. В отличие от простого вещества, характеризующегося одной величиной τ_3 , для нефтепродукта можно ввести понятие спектра времён затухания флуоресценции (СВЗФ), поскольку различным участкам спектра флуоресценции соответствуют различные углеводородные компоненты со своими τ_3 . В этом случае идентификация может производиться одновременно по спектру флуоресценции и СВЗФ [12].

Ценностью метода СВЗФ является возможность определения абсолютных величин τ_3 , тогда как получение спектра флуоресценции неизвестного НП в абсолютных единицах (т.е. определение эффективности флуоресценции) дистанционными методами является сложной задачей. Вместе с тем все нефтепродукты характеризуются малым временем затухания (от единиц в случае сырой нефти до десятков наносекунд для различных видов масел), что создает технические трудности для их определения.

Преимущества комплексного подхода к проблеме идентификации нефтепродуктов бесспорны. Так, например, сырая нефть и бензин имеют близкое по значению время затухания, но различные спектры, а спектры бензина и масла сходны, в то время как характерные τ_3 для них отличаются на порядок. Следовательно, использование СВЗФ наряду со спектрами флуоресценции позволяет проводить идентификацию НП внутри отдельной группы.

Нестандартный подход к проблеме идентификации НП применен в [13]. По экспериментальным данным определялись параметры регрессии a и b :

$$Y_{\lambda}(t) = a[X_{\lambda}(t)]^b,$$

где $Y_{\lambda}(t)$ – измеряемый временной отклик от данного типа нефти в выбранном спектральном интервале λ ; $X_{\lambda}(t)$ – эталонная кривая отклика нефти с известным временем затухания. Эксперименты с различными образцами и «эталонными» нефтями показывают, что должно существовать единое аналитическое выражение для $Y(t)$. Если временные отклики $Y(t)$ и $X(t)$ представляют собой свертки инструментального отклика с функцией затухания флуоресценции, то по параметрам регрессии a и b можно установить пару параметров, характеризующих данный образец: среднее время затухания τ и относительную эффективность флуоресценции ρ . В этом случае каждый образец будет иметь свою индивидуальную поверхность в пространстве (ρ, τ, λ) , по которой его можно однозначно идентифицировать.

Таким образом, из проведенного выше анализа можно сделать следующие выводы.

1. Загрязнение вод нефтепродуктами является одним из важнейших факторов антропогенного воздействия на окружающую среду. Своевременное обнаружение и анализ разливов нефтепродуктов позволяет оперативно выявить их источник, уменьшить масштабы и последствия разлива.

2. Дистанционный анализ пленок нефтепродуктов является сложной научно-технической задачей. В настоящее время не создано надежных методов и средств для дистанционного оперативного определения сорта и количества разлитых нефтепродуктов.

3. Анализ степени изученности оптических свойств пленок нефтепродуктов показывает необходимость их систематического исследования и поиска информативных признаков. Проблема может быть решена при комплексном использовании всех физических факторов, сопровождающих воздействие лазерного импульса на пленки, включая кинетические, абсорбционные, флуоресцентные, волновые и т.д.

5. Концепция построения бортового флуориметра

Практика сегодняшнего дня позволяет сформулировать три задачи, которые должен решать бортовой лазерный флуориметр: 1) обнаружение разлива нефтепродукта, 2) его идентификация, 3) измерение количества (толщины пленки и площади разлива).

Эти задачи должны решаться в любое время суток при условии размещения флуориметра на борту судна или вертолета, обеспечивающих дальность зондирования 30–50 м. Время измерения не должно превышать 10 с, т.к. вследствие движения носителя пространственное разрешение будет неудовлетворительным (менее 100 м). Регистрируемые физические параметры не должны зависеть от дальности, в частности абсолютные интенсивности рассеянного излучения нежелательно использовать в качестве информативного признака, т.к. эта величина квадратично зависит от дистанции зондирования. Система регистрации должна иметь широкий динамический диапазон или автоматическую систему регулировки чувствительности, т.к. неустойчивость высоты носителя и волнение изменяют условия зондирования от импульса к импульсу. Учитывая, что флуоресценция естественных компонентов воды (растворенная органика, био- и фитопланктон), а также комбинационное рассеяние ограничивают чувствительность флуориметра, необходима специальная приемопередающая оптическая система, обеспечивающая получение информации только от поверхностных слоев воды.

Среди перечня информационных признаков, по крайней мере, два не зависят от дальности – это времена затухания и формы спектральных кривых флуоресценции нефтепродуктов. Как следует из сделанного выше обзора и изложенных ниже результатов исследований, спектры времени затухания – абсолютные значения и зависимости времени затухания от длины

волны флуоресценции – являются индивидуальными свойствами нефтепродукта. Этот признак был положен в основу метода определения вида нефтепродукта.

Получив сведения о виде нефтепродукта, можно использовать заранее полученные данные о коэффициентах поглощения и спектрах флуоресценции тонких пленок для определения толщины пленки по относительным интенсивностям флуоресценции в нескольких спектральных интервалах. Подробное изложение метода дано ниже. Возможен и другой подход к решению этой задачи, основанный на высокой мощности современных микроЭВМ. Для определения толщины и вида пленки в память ЭВМ записываются все возможные варианты спектров, соответствующих различным видам и толщинам, а ЭВМ определяет оба параметра по измеренному спектру на основе корреляционных критериев. Записав в память ЭВМ спектр чистой воды, получаем метод обнаружения разлива.

6. Конструкция флуориметра

На основании критического анализа существующих лидарных систем нами разработан и создан лазерный флуориметр, предназначенный для регистрации нефтепродуктов на поверхности воды с борта судна. Компактность, блочная структура, небольшое энергопотребление позволяют использовать его как на морских судах, так и на малотоннажных речного типа, в том числе на катерах.

Лазерный флуориметр включает в себя лазер, матричную головку объектива, полихроматор, блок ФЭУ, быстродействующий АЦП и микроЭВМ. Все блоки являются автономными и могут устанавливаться на расстоянии 3–5 м один от другого. Соединения между блоками осуществляются кварцевыми световодами и кабелями.

В качестве лазерного источника используется 3-я гармоника (355 нм) Nd:YAG-лазера с пассивной модуляцией добротности [14]. В лазере применен неустойчивый резонатор и пассивный затвор на основе кристалла из LiF с F_2^- -центрами окраски, снижающие расходимость лазерного пучка и укорачивающие импульс генерации до $2,5 \div 3$ нс. Нелинейные кристаллы, используемые для преобразования излучения, не требуют термостабилизации. Выходная мощность лазера на $\lambda = 355$ нм составляет $3 \div 5$ мДж/имп при частоте до 10 Гц.

В разработанном нами лидаре используется компактная матричная приемопередающая головка, состоящая из 6-ти фотообъективов И-37 с $f = 300$ мм и центрального передающего кварцевого объектива. Матричный объектив соединяется системой световодов с лазером возбуждения и полихроматором. Такой подход позволяет, с одной стороны, значительно упростить и удешевить приемопередающую систему при сохранении высокой эффективности сбора рассеянного излучения, а с другой – делает ее мобильной и позволяет размещать в любом удобном месте в радиусе ≈ 10 м от местоположения остальных компонентов лидарной системы. Это особенно важно при размещении флуориметра на борту судна.

Компактный полихроматор на основе дифракционной решетки с 300 штр/мм позволяет выделять 4 спектральных канала в области 350–700 нм шириной 5–10 нм (в зависимости от диаметра используемого световода). Выделенные спектральные сигналы поступают по световодам на блок из 4-х ФЭУ-157. Для питания ФЭУ используются малогабаритные высокочастотные источники, смонтированные в одном блоке с ФЭУ. После усиления сигналы подаются на 4-канальный 6-разрядный АЦП. Каждый канал имеет 128 стробов длительностью по 5 нс.

Другой вариант флуориметра имеет один ФЭУ и одноканальный АЦП на 256 стробов. В этом случае между полихроматором и ФЭУ устанавливаются линии задержки на основе световодов так, чтобы сигналы от каждого спектрального канала были разнесены во времени. Запуск АЦП осуществляется с помощью фотодиода.

7. Экспериментальное определение флуоресцентных характеристик нефтепродуктов

Для экспериментального определения возможностей идентификации нефтепродуктов по их флуоресценции были исследованы 5 видов нефтепродуктов, включая сырую нефть с двух месторождений Западно-Сибирского региона: Самотлор и Советское. Основные характеристики нефтепродуктов представлены в таблице.

Продукт	Плотность, г/см ³	k , мм ⁻¹ , $\lambda = 308$ нм	Критическая толщина пленки, мкм	ϕ , квантовый выход, %
Нефть (Самотлор)	0,90	1860 ± 40	2	1,6
Нефть (Советское)	0,90	1170 ± 50	3	17
Бензин АИ-76	0,67	2,2 ± 0,1	1800	15
Масло вакуумное ВМ-6	0,81	227 ± 7	17	95
Дизельное топливо	0,78	99 ± 4	40	90
Родамин 6G (10 ⁻³ М)*		1,1	3500	92**

* Для определения характеристик;

** Из литературы.

Коэффициент поглощения на лазерной длине волны $\lambda_{\text{Л}} = 308$ нм измерялся по ослаблению лазерного излучения в растворах различной концентрации нефтепродуктов в толуоле. В таблице приведена критическая толщина пленки нефтепродукта $h_{\text{К}}$, при которой $E_{\lambda}^h \approx 1$. На рис. 1–2 представлены коэффициенты погашения k_{λ} , измеренные на спектрометре, а на рис. 3–4 – рассчитанные по этим коэффициентам величины $K_{\lambda} = \frac{k_{\text{Л}}}{k_{\text{Л}} + k_{\lambda}}$.

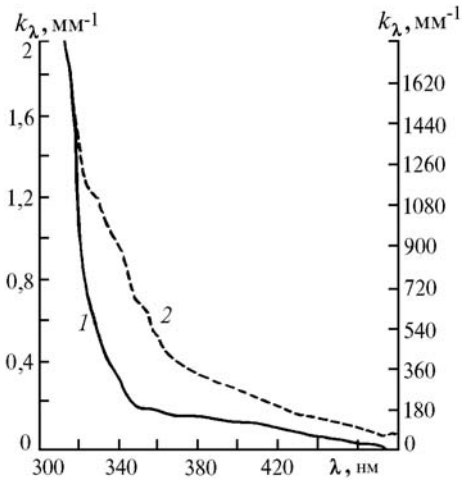


Рис. 1. Коэффициенты погашения в области 310–460 нм: кривая 1 – бензин АИ-76; 2 – нефть (Самотлор)

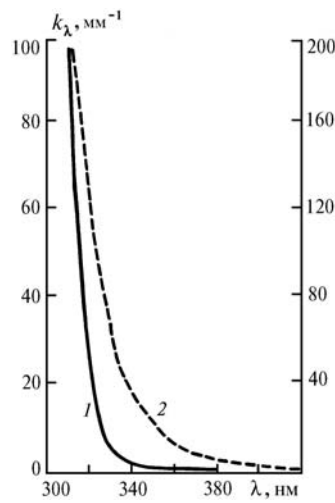


Рис. 2. Коэффициенты погашения: кривая 1 – дизельное топливо; 2 – масло вакуумное ВМ-6

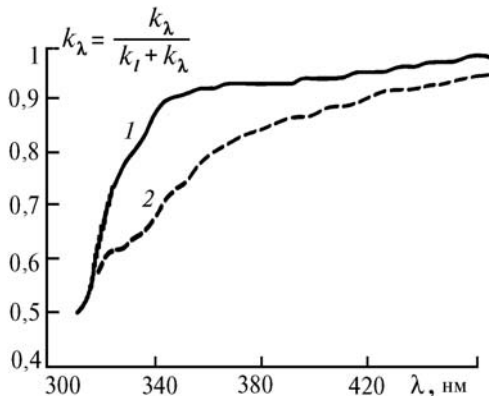


Рис. 3. Относительный коэффициент погашения K_{λ} для $\lambda_{\text{Л}} = 308$ нм: кривая 1 – бензин АИ-76; 2 – нефть (Самотлор)

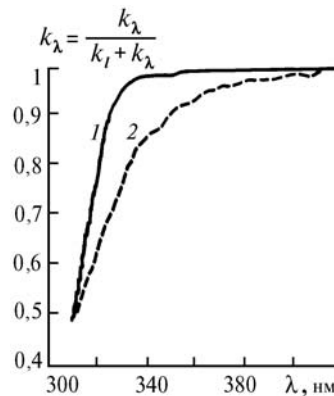


Рис. 4. Относительный коэффициент погашения K_{λ} для $\lambda_{\text{Л}} = 308$ нм; кривая 1 – дизельное топливо; 2 – масло ВМ-6

Для регистрации спектров флуоресценции использовался лазерный флуориметр, включающий в себя Хе-С1-лазер с $\lambda_{\text{Л}} = 308$ нм, монохроматор МДР-23 с фокусным расстоянием 600 мм и обратной линейной дисперсией 1,3 нм/мм, быстродействующий ФЭУ-157 с высо-

кочастотным усилителем и 6-разрядный АЦП, имеющий 256 стробов по 5 нс. Образец освещался под углом 45° к оси наблюдения флуоресценции.

Для упрощения интерпретации спектров использовались слои нефтепродуктов толщиной 3–5 мм ($h \gg h_K$). Для определения инструментального фактора A регистрировался спектр флуоресценции водного раствора родамина 6G с концентрацией 10^{-3} моль/л, для которого квантовый выход полагался равным 92%.

Поскольку АЦП имел всего 6 разрядов, для расширения динамического диапазона сигнал флуоресценции регистрировался при различных значениях входной щели монохроматора и соответствующим образом корректировался. Сигнал накапливался в течение 10 лазерных импульсов и определялись три параметра: амплитуда сигнала P_λ^0 , интегральное значение S_λ , и интеграл по времени от максимума до полного затухания сигнала S_λ^0 . Для определения времени затухания τ_λ использовалось выражение (18). Длительность лазерного импульса $\Gamma = 35$ нс определялась по рэлеевскому рассеянию от экрана.

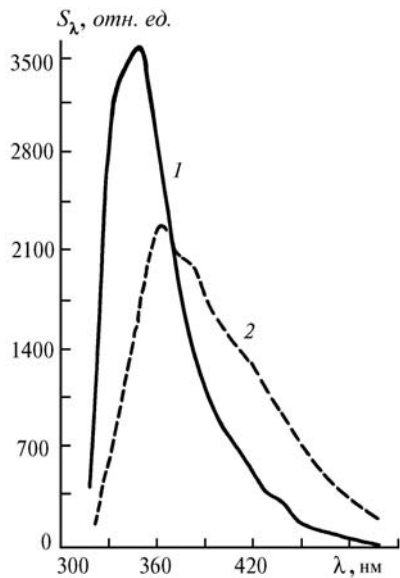


Рис. 5. Спектры флуоресценции S_λ при возбуждении $\lambda_{\text{л}} = 308$ нм; кривая 1 – дизельное топливо; 2 – масло ВМ-6

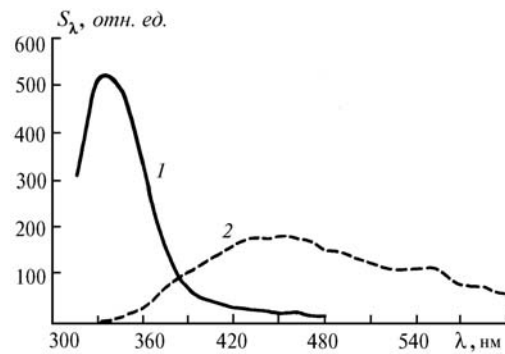


Рис. 6. Спектры флуоресценции S_λ при возбуждении $\lambda_{\text{л}} = 308$ нм; кривая 1 – бензин АИ-76; 2 – нефть (Самоглор)

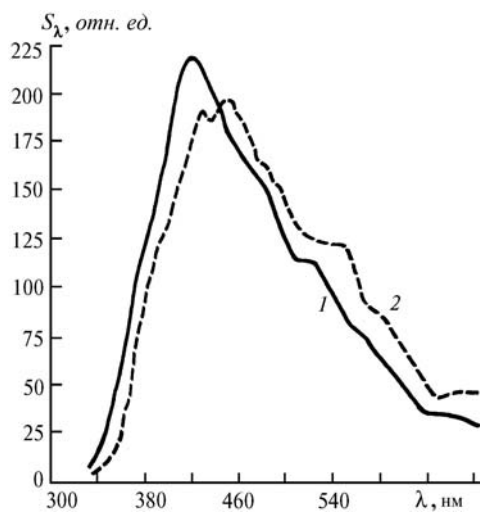


Рис. 7. Спектры флуоресценции S_λ нефтей: кривая 1 – Самоглор, 2 – Советское

На рис. 5–7 представлены спектры флуоресценции S_λ . Как видно из рис. 3 и 4, относительный коэффициент погашения K_λ вносит заметный вклад при определении квантового выхода $\phi_\lambda = \frac{S_\lambda}{AK_\lambda}$ только для нефтей и бензина, и в целом формы кривых S_λ и ϕ_λ отличаются незначительно. Поэтому приведённую на рис. 5–7 величину S_λ можно считать пропорциональной ϕ_λ . Там же, а также в таблице приведены значения интегральных квантовых выходов ϕ . Из рисунков видно, что спектры различных нефтепродуктов отличаются прежде всего по спектральной эффективности флуоресценции, т.е. по величине ϕ_λ . Заметен сдвиг максимума флуоресценции в красную область с ростом плотности нефтепродукта. Исследованные вещества делятся по суммарному квантовому выходу на две группы: масло и дизельное топливо ($\phi \approx 90\%$); бензин и нефть ($\phi \approx 15\%$).

На рис. 8–9 приведены спектры времени затухания флуоресценции (СВЗФ). Видно, что они заметно отличаются для различных нефтепродуктов, особенно в фиолетовой области спектра. Значения τ совпадают с данными, полученными другими авторами с помощью коротко импульсных лазеров, что говорит о применимости использованного нами метода определения τ даже в случае длинного импульса неправильной формы.

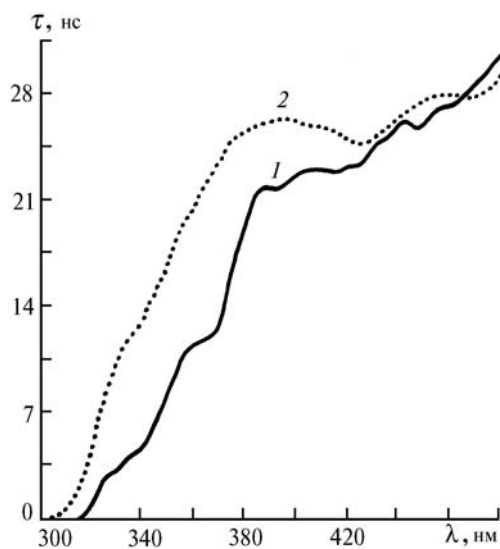


Рис. 8. Спектр времени затухания флуоресценции (СВЗФ): кривая 1 – масло VM-6, 2 – дизельное топливо

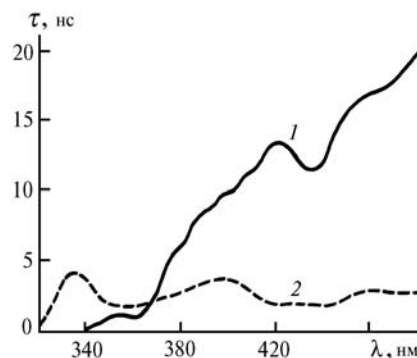


Рис. 9. Спектр времени затухания флуоресценции: кривая 1 – бензин-АИ-76; 2 – нефть (Самотлор)

8. Система идентификации нефтепродуктов

Существующий вариант лазерного флуориметра ориентирован на обнаружение и идентификацию нефтепродуктов на поверхности воды. Дальнейшее развитие прибора будет направлено на расширение его возможностей: измерение толщины пленки НП, использование флуориметра в биологии моря, в сельском и лесном хозяйстве, в минералогии.

В основу системы идентификации НП положен модернизированный корреляционный метод. Определение коэффициента корреляции ведется одновременно по спектрам флуоресценции и СВЗФ. Нормированный по максимуму спектр флуоресценции «сшивается» с СВЗФ, представленным в абсолютных единицах. При этом получается единый флуоресцентно-временной спектр, характерный для каждого исследуемого вещества. Процедура идентификации заключается в определении коэффициентов корреляции между полученным спектром определяемого НП и аналогичными флуоресцентно-временными спектрами эталонных НП, заложенными в лидарную базу данных.

Таким образом, в существующем варианте флуориметра идентификация осуществляется по трем признакам: профиль спектра флуоресценции, профиль и абсолютные значения СВЗФ. При этом, используя всего 4 спектрально-временных канала, удается однозначно оп-

ределять такие НП, как сырая нефть, бензин, дизельное топливо, керосин и минеральные масла, т.е. проводить идентификацию внутри одного класса НП. Дальнейшее развитие метода может заключаться в использовании четвертого параметра – эффективности флуоресценции. Есть основания полагать, что при этом удастся проводить классификацию уже, например, по маркам бензинов или видам различных масел.

Как уже отмечалось, флуориметр может функционировать в двух режимах: идентификации и обучения. В режиме обучения происходит пополнение лидарной базы данных флуоресцентно-временным спектром зондируемого вещества. Этот вариант работы прибора может быть полезен в трех случаях:

- 1) если информация о новом веществе отсутствует в базе данных;
- 2) если необходимо выбрать один образец из ряда возможных (например, при определении источника загрязнения);
- 3) при расстройке аппаратуры (например, если неизвестны параметры спектральных каналов полихроматора: их границы и (или) чувствительность).

Лидарная база данных формируется на основе банка данных по спектрам флуоресценции в соответствии с имеющимся набором спектральных каналов. Лидарная база данных может создаваться при каждом запуске флуориметра в работу, либо храниться на диске. В последнем случае она может пополняться данными при работе флуориметра в режиме обучения. Такой подход делает систему гибкой и позволяет легко перестраивать флуориметр на другой спектральный интервал, расширять или сужать его, а следовательно, изменять специализацию прибора.

Эффективные алгоритмы обработки данных обеспечивают функционирование флуориметра в реальном масштабе времени. При банке данных на 50 спектров для идентификации образца требуется от 1 до 10 с в зависимости от типа используемой микроЭВМ и формы представления результатов.

Программное обеспечение бортового флуориметра включает комплекс программ, предназначенных для регистрации спектров флуоресценции и СВЗФ, для создания и редактирования банка данных на основе полученных спектров, для моделирования функций флуориметра и, наконец, для непосредственного функционирования флуориметра. Все программы написаны на языке Паскаль и реализованы на микроЭВМ ряда ДВК и IBM PC.

Технические характеристики спектрофлуориметра

Диапазон измеряемых толщин пленок нефтепродуктов:	
нефть	(0,8÷3,7) мкм
масло	(1,2÷140) мкм
дизельное топливо	(40÷5000) мкм
бензин	более 1400 мкм
Точность идентификации нефтепродуктов	до 100%
Время измерений	2÷10 с
Дальность зондирования	до 30 м
Энергопотребление	1÷2 кВт
Масса комплекта приборов	не более 100 кг
Обслуживание	1 оператор

Заключение

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

1. Дистанционный лазерный флуориметр, размещенный на борту судна или вертолета, может быть использован для обнаружения загрязнений водной поверхности нефтепродуктами, идентификации этих нефтепродуктов, определения размеров пятна загрязнения и толщины пленки НП.

2. Комплексное использование спектральных и временных характеристик флуоресценции позволяет проводить идентификацию НП не только по группам (сырая нефть, легкие фракции, тяжелые остаточные фракции переработки нефти), но также по видам (различные масла, дизельное топливо и т.д.), а возможно, и по маркам отдельных НП.

3. Малые длительности флуоресценции НП требуют использования во флуориметре лазера с малой длительностью импульса излучения и системы регистрации с наносекундным временным разрешением. В качестве лазерного источника может быть применена 3-я или 4-я гармоника Nd:YAG-лазера с модулированной добротностью. Его преимущества перед обычно используемыми в лазерных флуориметрах N₂- и XeCl-лазерами заключается в высокой пиковой мощности, короткой длительности и в отсутствии агрессивной среды.

4. Блочная структура и широкое использование световодов позволяет сделать конструкцию флуориметра более универсальной и удобной для размещения на борту малогабаритных носителей. Дальнейшее совершенствование конструкции будет направлено на уменьшение весогабаритных характеристик лазерного источника и блока приемно-передающих устройств, а также исполнении всех блоков в едином конструкторском стандарте.

5. Нами проведены эксперименты по изучению возможности определения толщины пленки нефтепродуктов с использованием метода абсолютных интенсивностей. Этот метод требует предварительной калибровки флуориметра по тонким пленкам НП с известными коэффициентами поглощения. Удалось измерить толщины сырой нефти в диапазоне 0,8÷3,5 мкм, вакуумного масла – 2÷80 мкм и дизельного топлива – 60÷600 мкм. Средняя точность измерений составила 20÷30% для легких НП и 30÷50% для нефти.

6. Проблема использования лазерного флуориметра для экологических целей неразрывно связана с проблемами метрологической аттестации таких приборов. Необходима разработка принципов и методов аттестации идентификационных способностей прибора и возможностей определения толщин пленок НП на поверхности воды.

Авторы благодарны В.В. Буркову за предоставление быстродействующего АЦП, Ю.Ф. Аршинову за полезное обсуждение конструкции флуориметра, И.С. Тырышкину за разработку лазера, А.Г. Попову и В. И. Шуйскому за разработку конструкции объектива и полнхроматора, Ю.Н. Пономареву за поддержку данной работы на всех этапах ее выполнения, В.А. Сапожниковой и Е.В. Цыгановой за помощь в оформлении статьи.

1. Kung R. T. V., Itzkan I. //Appl. Opt. 1976, V. 15. P. 409.
2. Климкин В.М. //Дистанционный контроль верхнего слоя океана. Новосибирск: Наука, 1991. С. 124–148.
3. Hoge F. E., Swift R. N. //Appl. Opt. 1983. V. 22. P. 37.
4. Rayner D. M., Szabo A. G. //Appl. Opt. 1978. V. 17. P. 1624.
5. Measures R. M. //Appl. Opt. 1977. V. 16. P. 1092.
6. Diebel-Langohr D. et al. //Laser/Optoelektron. Techn. Vortr. 7 Int. Kongr. Laser 85 Optoelektron. München. Nov. 1985. Berlin, 1985. P. 659.
7. Diebel-Langohr D. et al. //Proc. of 3-rd Intern. Colloq. on Spectral Sign. of Objects in Remote Sensing. Les Arcs, France, 16–20 Dec. 1985. P. 267.
8. Hoge F. E., Swift R. N. //Appl. Opt. 1980. V. 19. P. 3269.
9. Burlamacchi P. et al. //Appl. Opt. 1983. V. 22. P. 48.
10. O'Neil R. A. et al. //Appl. Opt. 1980. V. 19. P. 863.
11. Cecchi G. et al. //Laser/Optoelektron. Techn. Vortr. 7 Int. Kongr. Laser 85 Optoelektron. München. Nov. 1985. Berlin, 1985. P. 652.
12. Measures R. M. et al. //Optical Engineering. 1974. V. 13. P. 494.
13. Camagni P. //Proc. of IGARSS'86 Symposium, Zurich 8–11 Sept. 1986. P. 1365.
14. Тырышкин И.С., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А., Могильницкий Б.С. //Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. № 6. С. 668.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
4 декабря 1992 г.

V. M. Klimkin, V. G. Sokovikov, V. N. Fedorishchev. **New Possibilities of Remote Analysis of Oil Products on the Water Surface.**

The design of laser UV spectrofluorimeter and its application for the measurement of thickness and ingredients of oil products films on the water surface are described. The laboratory tests of fluorescence spectra and their temporal dynamics were made for various samples of mineral oil films including the natural oil films from Siberian regions.