

С.М. Глушков, И.М. Панчишин, В.В. Фадеев

ЛАЗЕРНАЯ ДИАГНОСТИКА ГЕТЕРОФАЗНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

В статье сообщаются результаты исследований, связанных с проблемой дистанционной диагностики гетерофазных водных систем на основе анализа спектров КР. Приводятся температурные зависимости валентной полосы КР жидкой воды и льда. Описываются некоторые алгоритмы, позволяющие рассчитать трансформацию контура полосы КР, основанные на технике разностных спектров, методе Фурье-деконволюции. Излагаются результаты исследований содержания органических примесей в снежном покрове с использованием сигнала КР в качестве внутреннего репера.

Растущие экологические проблемы наряду с необходимостью их скорейшего решения требуют эффективных средств и методов контроля состояния различных природных сред. В последние годы достаточно хорошо разработаны методы лазерной диагностики (в том числе — дистанционной) природных водных объектов, содержащих воду в каком-либо одном фазовом состоянии (преимущественно — жидком). Так, например, в [1] показана возможность определения температуры и солености морской воды по спектрам комбинационного рассеяния (КР) света; в [2] предлагается метод определения концентрации органических примесей в воде, а в [3] — содержания водяного пара в атмосфере. Однако кроме таких гомофазных объектов существует целый ряд природных систем, в которых вода присутствует одновременно в различных агрегатных состояниях (гетерофазные объекты), например, облака, ледники, снежинки и др. Методы их лазерной диагностики разработаны еще недостаточно (а в ряде случаев отсутствуют вообще). Поэтому изучение гетерофазных водных систем методами лазерной спектроскопии и разработка на этой основе эффективных методик мониторинга таких объектов представляется актуальными задачами.

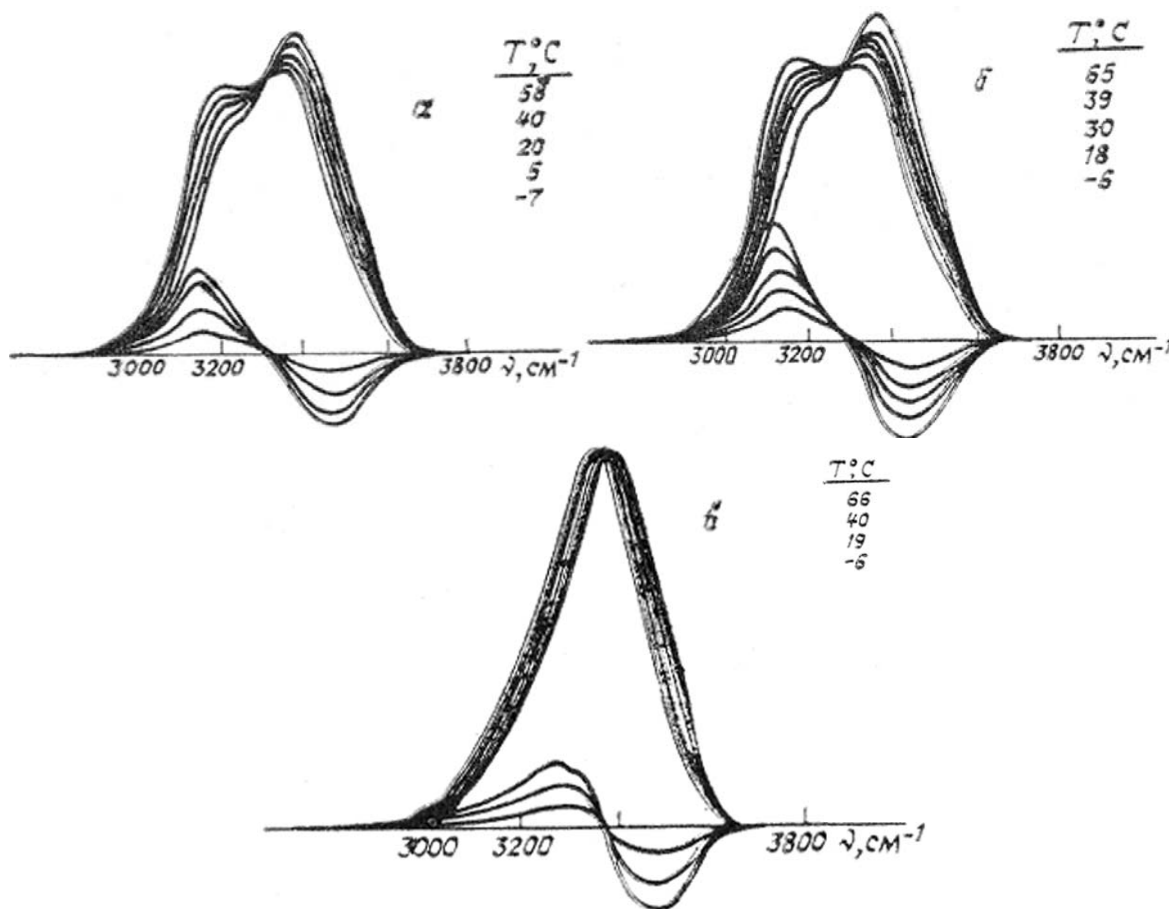


Рис. 1. Температурная зависимость спектров КР жидкой воды и разностные спектры: а) — интегральный спектр; б) — поляризованная компонента; в) — деполаризованная компонента

Нами было предпринято изучение систем, содержащих воду одновременно в жидкой в твердой фазах, методом КР-спектроскопии. При этом, очевидно, необходимо подробно изучить поведение спектров КР каждого фазового состояния как вблизи точки фазового перехода, так и вдали от нее справа и слева по температурной шкале. Спектры КР воды и льда сильно различаются (рис. 1, а и 2 соответственно). Это дает возможность анализа гетерофазных систем по форме валентной полосы КР. В качестве источника возбуждения спектров мы использовали аргоновый лазер ЛГ-106М-1 с длиной волны возбуждения $\lambda = 488$ нм и мощностью в линии примерно 300 мВт. Спектры регистрировались оптическим многоканальным анализатором (ОМА-1), состыкованным с микро-ЭВМ TRS-80 и записывались на магнитные мини-диски с последующей их обработкой. Подробное описание экспериментальной установки изложено в [4].

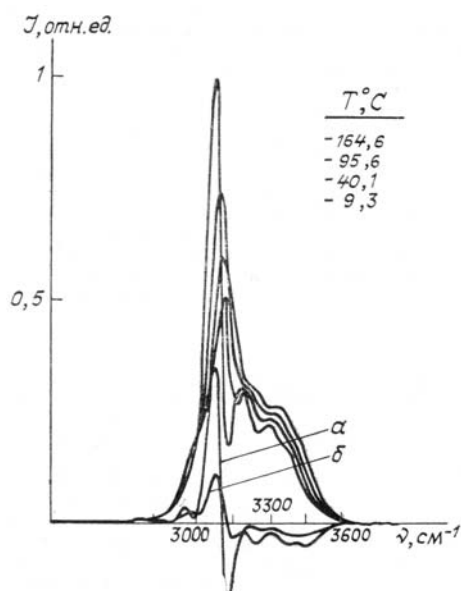


Рис. 2. Температурная зависимость спектров КР поликристаллического льда Ih и разностные спектры (а, б)

Температурная зависимость спектров воды и льда

Нами были исследованы спектры КР жидкой воды и льда в диапазоне температур 65 ... $-7,5^{\circ}\text{C}$ и 0 ... -146°C соответственно. С понижением температуры спектры изменяются установленным ранее образом [4]. В целом это изменение можно характеризовать двумя процессами: 1) перераспределением интенсивности по контуру и 2) смещением полосы в низкочастотную область. Изменение параметров спектров жидкой воды (интегральных, поляризованных и деполяризованных) и поликристаллического льда Ih представлены в таблице и на рис. 1 и 2 соответственно. Были построены разностные спектры: из спектров КР воды (льда) при различных температурах вычитался спектр КР воды при максимальной температуре. Эти спектры также представлены на рис. 1 и 2. При этом оказалось, что для спектров жидкой воды в случае, когда разностный спектр определяется только первым механизмом, максимумы высокочастотной и низкочастотной полос разностного спектра при изменении температуры не сдвигаются. Если работает только второй механизм (мы берем спектр при какой-либо температуре и сдвигаем его к низким частотам, строя разностные спектры), то при сдвиге максимума спектра на 8 каналов ОМА (32 см^{-1}), как это имеет место для валентной полосы КР воды в диапазоне температур от 60 ... $-7,5^{\circ}\text{C}$, максимум низкочастотной полосы сдвигается всего на 3 канала (12 см^{-1}). В реальном случае, когда работают оба механизма вместе, сдвиг не может быть больше и превышать эти 3 канала. В то же время оказалось, что при низких температурах сдвиг максимума низкочастотной полосы разностного спектра несколько больше ожидаемого. Это можно объяснить, если допустить появление при низких температурах небольшого вклада на частоте около 3150 см^{-1} . Следует отметить, что эта частота почти равна частоте максимума спектра льда при $T = 0^{\circ}\text{C}$. Учитывая этот факт, можно ожидать, что появление подобного компонента на 3150 см^{-1} связано с образованием в воде при низких температурах льдоподобных структур. Относительно разностных спектров льда ситуация гораздо сложнее (рис. 2) и требует дальнейшего детального исследования.

Выделение пика 3150 см^{-1}

Для более подробного исследования структуры валентной полосы при низких температурах применялась следующая процедура:

- из спектра $J(\nu_i, T_1)$ вычитался спектр $J(\nu_i, T_2)$ ($T_1 = 58,5^\circ\text{C}$; $T_2 = 40,1^\circ\text{C}$). В результате получался разностный спектр $\Delta J(\nu_i, T_1 - T_2)$;
- полученные в диапазоне температур $58,5 \dots 30,0^\circ\text{C}$ спектры КР воды представлялись в виде $J(\nu_i, T) = J(\nu_i, T_1) + \alpha(T) \cdot \Delta J(\nu_i, T_1 - T_2)$.
- Для каждой температуры коэффициент $\alpha(T)$ рассчитывался по минимуму ошибки аппроксимации экспериментального спектра. Найденная зависимость $\alpha(T)$ оказалась близкой к линейной.
- зависимость $\alpha(T)$ экстраполировалась к температурам, меньшим 30°C .
- из спектров $J(\nu_i, T|_{T < 30^\circ\text{C}})$ вычиталась комбинация

$$J(\nu_i, T_1) + \alpha(T) \cdot \Delta J(\nu_i, T_1 - T_2)$$

Оказалось, что, начиная с 20°C , на частоте около 3150 см^{-1} появляется «неучтенный» пик, который растет с понижением температуры.

Аналогичная процедура была проделана и со спектрами поляризованной компоненты КР воды. Здесь также был обнаружен пик на той же частоте.

Определение парциальных концентраций молекул H_2O в жидкой и твердой фазах в их смеси

Для спектров КР равновесной системе с несколькими фазовыми состояниями спектральный вклад жидкой фазы не будет заметно отличаться от спектра жидкой воды в отсутствие льда. Были проанализированы спектры КР, снятые в процессе фазового перехода вода–лед. Эти спектры с хорошей точностью, как оказалось, представляют собой простую суперпозицию спектров воды и льда при $T = 0^\circ\text{C}$ (базисных спектров) с весами, пропорциональными их количествам. Причем добавка на частоте 3150 см^{-1} не оказывает влияния на суперпозицию, поскольку она входит в базисный спектр. В любом случае площадь этой добавки по сравнению с площадью всего спектра не превышает 2%.

После вычитания пьедестала, обусловленного паразитными засветками, и сглаживания [5] спектры нормировались к единичной площади. Путем сложения базисных спектров с определенными весовыми коэффициентами аппроксимировался исследуемый спектр. Ошибка аппроксимации определялась как сумма абсолютных величин отклонений рассчитанного спектра от экспериментального. Путем варьирования коэффициентов ошибка аппроксимации минимизировалась, и соответствующие значения весов принимались за искомые. Таким образом, для исследуемого экспериментального спектра требуется найти значения параметров a_w и a_i , доставляющих минимум функции

$$\sigma = \sum_{j=N_1}^{N_2} |J(\nu_j) - [a_w J_w(\nu_j) + a_i J_i(\nu_j)]|$$

при условии $a_w + a_i = 1$, где N_1, N_2 – фиксированные каналы оптического многоканального анализатора; $J_w(\nu_j)$ и $J_i(\nu_j)$ – базисные спектры воды и льда соответственно. Условие $a_w + a_i = 1$ возникает из нормировки спектров. Коэффициенты a_k ($k = w, i$) должны быть пропорциональны количеству молекул H_2O в соответствующей фазе n_k и сечениям КР σ_k . Исходя из требований, коэффициенты a_k рассчитывались следующим образом:

$$a_i = \frac{n_i \sigma_i}{n_w \sigma_w + n_i \sigma_i}; \quad a_w = 1 - a_i.$$

Следовательно, зная $a_i(a_w)$, можно рассчитать n_w/n_i .

Данная методика прошла апробацию в натуральных экспериментах по определению влажности снега ($e = [n_w / (n_w + n_i)] \cdot 100\%$), параметра, важного для характеристики гетерофазных систем, исследования структуры снега и решения ряда практических задач, таких как, например, прогноз схода снежных лавин. Параллельно с лазерным методом влажность e определялась по стандартной калориметрической методике. Сравнение результатов показало хорошую работоспособность описанного метода и его перспективность [6]. Хотя эксперименты проводились при расстоянии от лидара до образца не более 15 м, путем оптимизации лидара дистанция может быть увеличена.

Метод Фурье-деконволюции

Метод Фурье-деконволюции спектров предложен авторами [7] и впервые применен к полосе КР жидкой воды в [8]. Мы расширили применение этого метода на спектры твердой фазы и смеси твердой и жидкой фаз. Идеология метода и его возможности изложены в оригинальных работах. Здесь лишь отметим, что реализация Фурье-деконволюции была направлена на чисто структурные аспекты валентной полосы, мы же полагаем, что он может быть использован и в диагностических целях. В

качестве примера на рис. 3 изображен спектр КР льда при $T = -9,3^\circ\text{C}$ и деконволюированный спектр. Видно, что в деконволюированном спектре льда четко прослеживаются 5 компонент. Одним из достоинств метода является то, что положение максимумов частот этих компонент (как для спектров жидкой воды, так и для спектров льда) не зависит от пьедестала, на котором расположен сам спектр. При дистанционном зондировании обычно полезный сигнал «сидит» на пьедестале, обусловленном разного рода причинами (засветками, флуоресценцией примесей и т. д.), иногда вычитание пьедестала искажает форму спектра, что влияет на точность определения искомых параметров среды. В данном случае важно, чтобы ширина фона была больше ширины полезного сигнала, что и имеет место в рассматриваемых задачах. Характер изменения максимумов деконволюированных спектров представлен в таблице. Проиллюстрируем полезность метода на примере спектров жидкой воды.

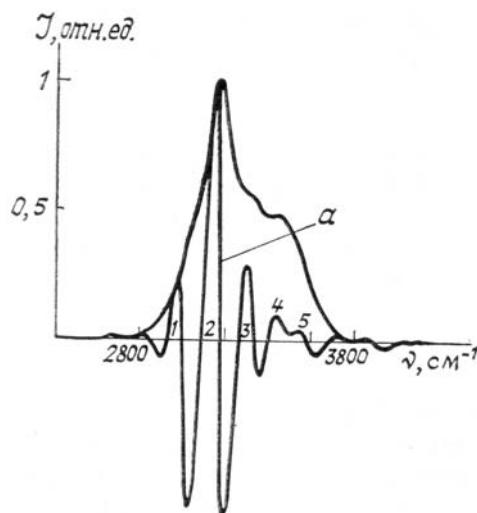


Рис. 3. Деконволюированный спектр КР льда (α), $T = -9,3^\circ\text{C}$. 1, 2, 3, 4, 5 — компоненты деконволюированного спектра

В исследуемом диапазоне температур оказалось, что контур полосы КР воды состоит из трех основных линий: в области частот $\nu_1 = 3200 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 3420 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 3615 \text{ см}^{-1}$.

Частоты ν_2 и ν_3 практически не изменяются с температурой. В отношении же частоты ν_1 можно сказать следующее:

- в диапазоне $60 \dots 20^\circ\text{C}$ частота ν_1 незначительно уменьшается, причем это уменьшение линейно по температуре;
- в диапазоне $20 \dots -7,5^\circ\text{C}$ кривая $\nu_1(T)$ начинает загибаться вниз, что соответствует более быстрому уменьшению ν_1 с температурой, чем изменение в высокотемпературном диапазоне;
- при приближении к 0°C частота ν_1 стремится к значению 3160 см^{-1} , то есть к частоте, близкой к частоте максимума полосы КР льда. Такое поведение компоненты ν_1 деконволюированного спектра при низких температурах подтверждает существование пика на частоте 3150 см^{-1} .

Определение органических примесей в снеге

Определение антропогенных органических веществ (ОВ) в снежниках важно с точки зрения контроля загрязнений природной среды (в том числе — фонового), определение же природных ОВ имеет большое значение для изучения проблемы круговорота этого вещества в природе. Анализ снежного и ледяного покрова может производиться как на поверхности с различным временным сдвигом от момента снегопада, так и в толще (шурфах, разломах), что позволяет получать разнообразную информацию о процессах разных временных масштабов — от режима реального времени до сезонных и многолетних периодов, сравнимых с временем существования ледников.

Нами был выполнен большой объем анализов проб растопленного снега (результаты некоторых из них содержатся в [9]). Была проведена серия дистанционных измерений, показавшая принципиальную возможность дистанционного определения ОВ. Содержание ОВ определялось лазерно-флуоресцентным методом с калибровкой по КР воды, широко используемым для диагностики природных вод [2]. Естественно, в дистанционном варианте можно было бы использовать описанную выше методику диагностики гетерофазных водных систем (где в задаче о парциальных концентрациях молекул H_2O в разных фазах добавляется еще один параметр — концентрация растворенных примесей [1,4]), но установлено, что, во-первых, ОВ слабо влияют на форму спектра КР, во-вторых, содержание их в снеге мало (при нашей аппаратуре метод чувствителен к концентрации растворенных солей, сильно влияющих на форму полосы, начиная с $0,5 \text{ M}$).

Характеристики спектров КР воды (интегральных, поляризованных, деполяризованных) и льда

$T, ^\circ\text{C}$	$\nu_{\max}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu^+, \text{см}^{-1}$	$\nu^-, \text{см}^{-1}$	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$		
58,4	3414	393	—	—	3218	3423	3604		
40,0	3410	397	3177	3524	3210	3423	3604		
19,9	3402	404	3177	3515	3202	3423	3608		
10,1	3393	404	3169	3511	3189	3418	3608	вода, интегральн.	
1,0	3385	412	3165	3507	3181	3423	3612		
-2,1	3385	408	3161	3507	3173	3410	3608		
65,0	3414	389	—	—	3223	3417	3587		
48,8	3406	397	3189	3507	3220	3413	3591		
30,8	3393	404	3169	3498	3204	3409	3587		
18,0	3385	408	3165	3502	3196	3405	3587	вода, поляризован.	
8,6	3381	408	3165	3498	3187	3409	3591		
3,6	3376	412	3157	3494	3175	3401	3587		
65,5	3446	266	—	—	3222	3444	3599		
50,0	3437	262	3357	3558	3210	3439	3604		
30,6	3429	262	3345	3546	3198	3431	3604		
18,8	3425	262	3345	3538	3214	3431	3599	вода, деполяризов.	
9,2	3417	258	3337	3534	3218	3427	3599		
-0,6	3417	258	3337	3538	3222	3427	3604		
$T, ^\circ\text{C}$	$\nu_{\max}, \text{см}^{-1}$	$\nu^{(1)}, \text{см}^{-1}$	$\nu^{(2)}, \text{см}^{-1}$	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$	$\nu_4, \text{см}^{-1}$	$\nu_5, \text{см}^{-1}$	
-9,3	3147	плечо	3341	3028	3142	3259	3362	3440	
-36,0	3134	плечо	3337	2998	3134	3264	3367	плечо	
-74,1	3120	3229	3328	2984	3120	3251	3358	плечо	
-95,6	3112	3225	3324	2976	3112	3242	3349	плечо	лёд
-124,2	3103	3221	3324	2966	3103	3233	3346	плечо	
-164,6	3090	3208	3316	2980	3090	3203	3315	3414	

Примечания: T — температура, ν_{\max} — частота максимума полосы, $\Delta\nu$ — полуширина полосы, ν^+ — частота максимума положительной полосы разностного спектра, ν^- — частота минимума отрицательной полосы разностного спектра, ν_i — частоты максимумов деконволюированных спектров, $\nu^{(i)}$ — частоты побочных максимумов спектра льда.

Отбор проб снега производился на склоне г. Эльбрус, в Москве [9], в Антарктиде. Пробы отбирались как со свежевыпавшего снега, так и по толще сезонного слоя (в ряде случаев сезонных слоев). Можно отметить следующие общие закономерности. На высоте более 4000 м над уровнем моря снег содержит фоновую концентрацию ОВ, ОВ консервируются в снежной толще и могут служить индикатором их фонового содержания в атмосфере. Анализ проб снега, взятых с различных горизонтов шурфов (на высотах 4000 м, 3000 м, 2150 м — на г. Эльбрус, в Антарктиде), говорит о том, что поверхность слоев снегопадов загрязнена сильнее, чем их середина. Вероятно, это объясняется тем, что поверхность выполняет роль фильтра. После абляции величина ОВ сезонного слоя не подвержена существенным изменениям. Вопрос об инфильтрации ОВ вниз пока остается открытым. Можно предположить, что ОВ консервируются в снеге. Сравнение концентраций ОВ в снеге в трех указанных выше районах (метод внутреннего репера позволяет выполнять это сравнение с большей точностью) показало, что концентрация ОВ в большом городе более чем на порядок превышает их фоновую концентрацию в высокогорье. Неожиданным оказалось высокое содержание ОВ в снегах Антарктиды (на о. Кинг-Джордж), в 2 ... 3 раза превышающее их содержание в Москве (в парке). Это может быть следствием глобального переноса воздушных масс и еще раз указывает на актуальность разработки методов и средств контроля загрязнений природной среды в различных фоновых районах, удаленных от источников локальных выбросов.

Таким образом, лазерная спектроскопия позволяет проводить мониторинг еще одного класса природных объектов — гетерофазных водных систем.

1. Беккиев А.Ю., Гоголинская Т.А., Фадеев В.В. //ДАН СССР. 1983. Т. 271. № 4. С. 849–852.
2. Чубаров В. В. Определение органических примесей в воде методом лазерной флуориметрии с калибровкой по комбинационному рассеянию света. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ. 1984. 199 с.
3. Романов Н.П., Шуклин В.С. //Труды ИЭМ. 1985. Вып. 9 (52). С. 207–210.
4. Глушков С.М., Панчишин И.М., Фадеев В.В. Спектры КР при фазовом переходе вода – лед и лазерная диагностика гетерофазных водных систем. М., 1987. 37 с. Деп. в ВИНТИ 23.07.87. № 6292-B87.
5. Глушков С.М., Панчишин И.М., Фадеев В.В. //ДАН СССР. 1983 Т. 291. № 4. С. 836–839.
6. Беккиев А.Ю., Глушков С.М., Залиханов М.Ч. и др. Определение влажности снега методом лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света. М., 1987. 15 с. Деп. в ВИНТИ 23.07.87. № 6367-B87.
7. Kauppinen J.K., Moffat D.J., Mantsch H.H., Gameron D.Q. // Anal. Chem. 1981. V. 53. № 4. P. 1454–1457.
8. Georgiev G.M., Kalkanjiev T.K., Petrov V.P., Nickolov Zh., Miteva M. //Chem. Phys. Lett., 1983. V. 103. P. 83–98.
9. Беккиев А.Ю., Залиханов М.Ч., Керимов А.М., Панчишин И.М., Фадеев В.В. //В кн.: III Междун. симп. «Комплексный глобальный мониторинг состояния биосферы». Л.: Гидрометеоиздат. 1986. С. 283–290.

Московский госуниверситет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17 августа 1988 г.

S.M. Glushkov, I.M. Panchishin, V.V. Fadeev. Algorithms of Heterophase Water Objects Remote Monitoring.

The results of investigations dealing with the problem of heterophase water systems remote monitoring by using of Raman spectra analysis are reported. The temperature dependences of liquid water and ice Raman stretching band are presented. Some algorithms allowing to calculate the Raman band contour transformation, and basing on differential spectra technique and Fourier-deconvolution method as well, are described. The results of investigations of organic admixtures containing in snow with the help of Raman signal as intrinsic controller and the fluorescence as information signal are also presented.