

Д.А. Гаврилов

(Московский физико-технический институт; gavrilo@gmail.com)

О ПРОВЕДЕНИИ АНАЛИЗА СОСТАВА ВОДЫ В ЗОНЕ НЕФТЕДОБЫЧИ В РЕАЛЬНОМ МАСШТАБЕ ВРЕМЕНИ

Предложены конструктивные решения по проведению анализа состава воды на глубине. Разработаны алгоритмы обработки информации, обеспечивающие эффективную борьбу с различными шумами и помехами.

Ключевые слова: спектрометр, идентификация состава воды, реальный масштаб времени.

D.A. Gavrilov

ABOUT ANALYSIS OF COMPOSITION OF WATER IN PLACE EXTRACTION OF OIL IN REAL-TIME

Constructive solutions for the analysis of composition of water at depth are proposed. Developed the algorithms of information processing that provide effective control of various noises and interference.

Key words: spectrometer, identification of composition of water, real-time.

Введение

При проведении долговременных автоматических измерений гидрофизических, гидрохимических и биоокеанологических характеристик водной среды перспективным является использование системы "Аквалог" [1], позволяющей осуществлять многократное вертикальное профилирование самых разных характеристик среды от приповерхностного слоя до дна в фиксированной географической точке.

Зонд-профилограф "Аквалог" представляет собой подвижную платформу с океанологическими датчиками для проведения измерений таких параметров, как соленость, температура и давление воды, скорость течения. Он автоматически выполняет вертикальные перемещения по буйрепу заякоренной буйковой станции, передвигаясь по натянутому тросу.

Автором исследована возможность расширения функций зонда-платформы типа "Аквалог" путём установки на нём системы экологического мониторинга для анализа состава воды на различных глубинах в режиме реального времени. Основное требование к системам такого типа – это проведение анализа с выдачей результата в реальном масштабе времени для своевременного предупреждения экологической катастрофы.

Вначале дан обзор методов неразрушающего анализа состава веществ, системы оптических датчиков химического состава воды.

Обзор методов оперативного неразрушающего распознавания веществ

Рассмотрим наиболее просто реализуемые методы для бесконтактного анализа состава веществ: методы инфракрасной и Рамановской спектроскопии.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия является одной из основных для анализа органических соединений. Современная ИК-спектроскопия представляет собой экспресс-метод установления структурных особенностей органических соединений. С помощью ИК-спектроскопии быстро и надёжно идентифицируются разнообразные функциональные группы: карбонильная, гидроксильная, карбоксильная, амидная, amino-, циано-и др., а также двойные и тройные углерод-углеродные связи, ароматические или гетероароматические системы.

Одним из основных недостатков ИК-спектроскопии является то, что для оценки соответствия между полученным и эталонным спектрами необходимо проводить измерения на образцах одинакового объёма. Это не вызывает сложностей при проведении лабораторных испытаний, однако в реальных условиях, с учётом требования неразрушающего контроля, накладывает существенные ограничения.

Долгое время **Рамановская спектроскопия** находилась на втором плане после ИК-спектроскопии ввиду сложности снятия спектра **комбинационного рассеяния (КР)** и его обработки. С появлением лазеров, более доступных и чувствительных CCD-матриц, голографических фильтров и применение Фурье-преобразования в приборах положили начало возрождению Рамановской спектроскопии как основного средства бесконтактного неразрушающего анализа веществ.

Сегодня наиболее совершенные Раман-спектрометры представляют собой единые модули с компьютерным управлением, оснащенные автоматической блокировкой лазера, имеют автоматические процедуры калибровки и широкий набор спектральных библиотек. Эти преимущества делают процедуру получения и использования рамановских спектров рутинным процессом [2].

Спектры комбинационного рассеяния чувствительны к природе химических связей – как в органических молекулах и полимерных материалах, так и в неорганических кристаллических решетках и кластерах. По этой причине каждое вещество обладает своим собственным, индивидуальным рамановским спектром, как бы "спектральным отпечатком пальца".

Поскольку Рамановская спектроскопия обеспечивает проведение бесконтактных и удалённых измерений и при этом полностью совместима с анализом водных образцов, данный метод оптимален для контроля состава растворов и реакционных смесей, эмульсий, паст и суспензий, парогазовых смесей в реакторах и над твердыми веществами, сливных жидкостей, жидких отходов.

С учётом высокой чувствительности метода, узости линий в спектре и отсутствия требования разрушения исследуемого образца, метод комбинационного рассеяния является подходящим для построения систем идентификации веществ на его основе [3].

Основная проблема, связанная с Рамановской спектроскопией – явление флуоресценции, которая конкурирует с рамановским эффектом. Множество веществ, включая естественные продукты и минералы, флуоресцируют и излучают свет, когда их облучают лазерным излучением в видимой области, что мешает выделению рамановского сигнала с образца. Линии флуоресценции обычно широкие и зачастую лишены особенностей.

В рамках задач по мониторингу состояния окружающей среды и контроля за уровнем загрязнений в режиме реального времени представляется перспективными следующие технические решения на базе Рамановской и ИК-спектроскопии:

- система оптических шупов, установленных по всей контролируемой территории, собирающих спектроскопический сигнал и передающих его по оптоволокну в единый модуль преобработки;
- лёгкие миниатюрные рамановские и ИК-спектрометры, предназначенные для встраивания в подводные профилирующие зонды типа "Аквалог".

Система оптических датчиков химического состава воды

Мониторинг загрязнителей в акваториях – особое дело из-за сложности анализа в режиме реального времени, который бы определял не только наличие, но и количество загрязнителей и образовавшихся продуктов их реакций. Кроме того, существует потребность отслеживания распространения и перемещения загрязнений в воде в режиме реального времени. Чрезвычайно перспективным видится размещение системы датчиков в месте мониторинга, которая может быть опрошена контролирующими приборами на расстоянии.

Для распределённого мониторинга химического состава в режиме реального времени особое внимание следует уделить синтезу методик Рамановской спектроскопии и оптико-волоконных технологий, что позволяет установить по всей контролируемой территории множество компактных (размером менее флеш-накопителя) оптических датчиков, соединённых с одним центром преобработки собранных оптических сигналов.

Конструкция такого датчика и способ его соединения с аналитическим модулем-спектрометром показана на рис. 1.

Возбуждающее лазерное излучение подводится от центрального модуля по одному из волокон. Пучок колимируется, проходит через дихроичное зеркало и фокусируется светосильным объективом. Неупруго (то есть с изменением длины волны) рассеянный свет собирается тем же объективом и падает на дихроичное зеркало.

Параметры дихроичного зеркала подобраны так, что излучение с длиной волны, отличной от исходной длины волны накачивающего лазера, практически полностью отражается от зеркала и затем заводится в световод, идущий к центральному модулю-спектрометру. Мощное излучение лазера неупруго рассеивается на кварце, из которого изготовлен световод, возникает рамановское рассеяние на самом световоде, которое будет подмешиваться в полезный оптический сигнал.

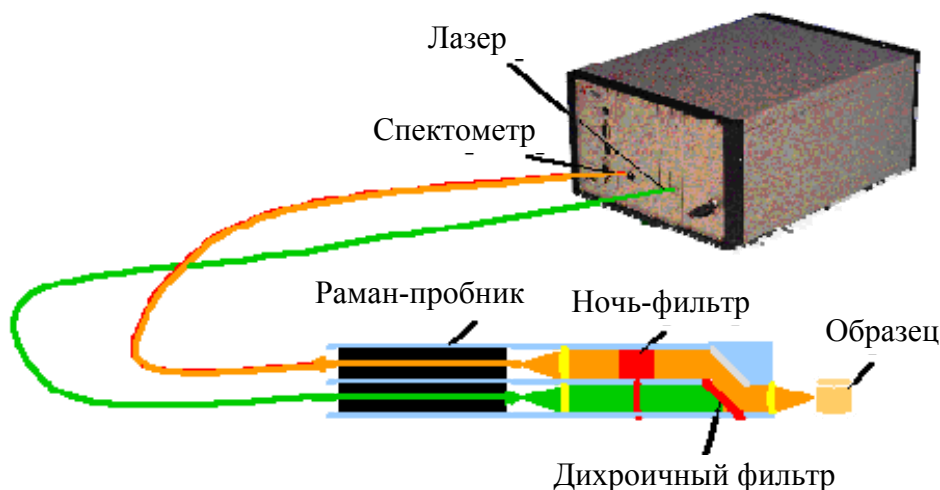


Рис. 1. Конструкция датчика и способ его соединения с аналитическим модулем-спектрометром

Для устранения этого паразитного сигнала лазерное излучение из накачивающего световода проходит через узкополосный фильтр, выделяющий линию лазерного излучения и блокирующий излучение любой другой длины волны. Полезный сигнал рамановского рассеяния света имеет довольно малую интенсивность, поэтому не дает заметного сигнала комбинационного рассеяния на собирающем фибере. Однако, помимо сигнала неупругого рассеяния, объектив собирает также довольно интенсивный сигнал упругого релеевского рассеяния, который может вызвать паразитное рамановского рассеяние в собирающем фибере. Во избежание таких эффектов собранный сигнал перед заведением в фибер проходит либо через фильтр длинных волн, либо через нотч-фильтр.

Процесс обработки информации в системах анализа состава воды

Одна из основных задач в системах мониторинга в реальном масштабе времени – это распознавание полученной информации и фильтрация данных для борьбы с шумовой составляющей и внешним фоном.

Для фильтрации базовой линии (плавно меняющийся внешний фон, люминесценция) предлагается использовать два алгоритма: алгоритм фильтрации сплайнами Акимы и алгоритм свёртки с вейвлетом сомбреро с последующим дифференцированием.

Основными достоинствами интерполяции сплайнами являются её устойчивость и малая трудоёмкость для вычислений. Второе достоинство в нашем случае особенно важно, поскольку в предполагаемом прототипе будет использован встроенный модуль обработки информации с ограниченными вычислительными возможностями.

Отметим хорошую обусловленность системы линейных уравнений, решение которых требуется находить при построении сплайнов. Этот факт позволяет получать коэффициенты полиномов с достаточно высокой точностью, поэтому даже при достаточно больших значениях N рассматриваемая схема не

потеряет устойчивости. Построение таблицы коэффициентов сплайна требует $O(N)$ операций, а вычисление значения сплайна в заданной точке – $O(\log(N))$. Иллюстрация процесса фильтрации базовой линии представлена на рис. 2.

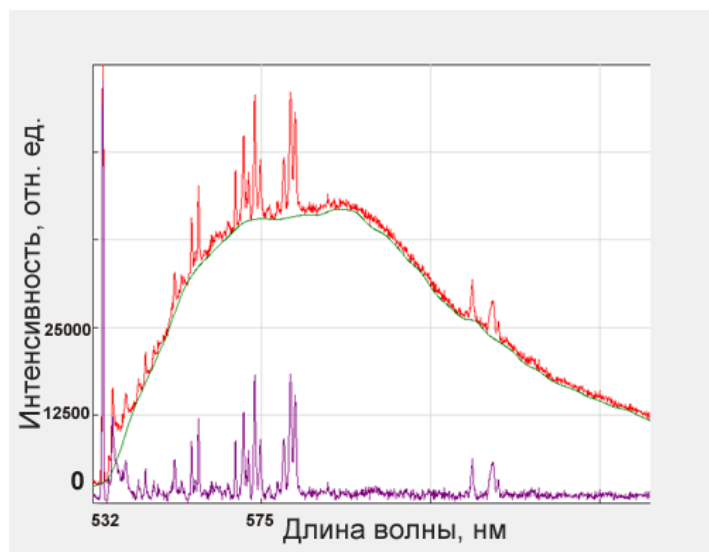


Рис. 2. Фильтрация базовой линии с использованием сплайна Акимы

Следующий алгоритм фильтрации имеет определенное преимущество в том, что позволяет ликвидировать не только базовую линию, но и более мелкую шумовую составляющую.

Предположим, что спектр неизвестного вещества – $f(x)$. Функция фильтрации F применяется к полученному спектру, заданному функцией f для того, чтобы отфильтровать шум, медленно меняющийся фон, а также представить исходный спектр в более удобном для распознавания виде, то есть в виде функции \tilde{f} , которая может быть обработана быстрее и лучше, чем исходная. Таким образом, планируется решить одновременно две задачи, в отличие от алгоритмов фильтрации лишь базовой линии.

Для реализации указанной функции предлагается применять гауссов вейвлет 2 порядка, часто называемый Вейвлетом Сомбреро или "шляпой".

Вейвлет Сомбреро получают двукратным дифференцированием функции Гаусса: $\psi(t) = \frac{d^2}{dt^2} e^{-t^2/2} = (1 - t^2)e^{-t^2/2}$.

Имеем применительно к решаемой задаче:

$$F(f) = \frac{d}{dx} \int f(x-t) \cdot H_r^w(t) dt,$$

где F – функционал фильтра;

f – функция спектра;

$H_r^w(t) = G_r(t) - G_w(t)$ – функция "шляпы",

где $G_\sigma(t) = \alpha \cdot e^{-t^2/2\sigma^2}$ – функция Гаусса, в которой α выбирается такой, что $\int G_\sigma(t) dt = 1$.

Для функции фильтрации задаются параметры (r, w) .

Параметр r (параметр интервала) определяет результирующее спектральное разрешение алгоритма. Параметр выбирается таким образом, чтобы уменьшить влияние шумовой составляющей, не влияя при этом на интенсивность соответствующих спектральных линий.

Параметр w – параметр окна, определяет максимальную ширину линий, которые впоследствии будут проходить процесс распознавания. Более широкие линии будут размыты и удалены.

Большой интерес и актуальность представляет задача распознавания отфильтрованных спектров. В простейшем случае предлагается использовать алгоритм, учитывающий разницу производных:

$$M_{AD} = \sum |\Delta s_j - \Delta r_j|, \quad \Delta s_j = s_j - s_{j-1}, \quad \Delta r_j = r_j - r_{j-1},$$

где M_{AD} – значение соответствия;

s_j – нормированное значение интенсивности исследуемого спектра в точке j ;

r_j – нормированное значение интенсивности эталонного спектра в точке j .

Более сложные алгоритмы идентификации рассмотрены в авторской публикации [4].

Миниатюрные Рамановские и ИК-спектрометры, предназначенные для встраивания в подводные профилирующие зонды типа "Аквалог"

Разработанные недавно подводные профилирующие зонды представляют собой своего рода подводный грузовой лифт, способный нести на себе большое количество разнообразных датчиков и измерительной аппаратуры.

Спектроскопические методики дают наиболее богатую информацию о химическом составе пробы в режиме реального времени. В отличие от химических, оптические методы анализа могут выполняться в полностью автоматическом режиме и не требуют расходных материалов. В рамках проекта по экомониторингу планируется разработать компактную версию комбинированного Рамановского и ИК-спектрометра для встраивания в подводный профилирующий зонд в качестве одного из измерительных модулей.

Спектр Рамановского рассеяния света и спектр ИК-поглощения взаимно дополняют друг друга и дают чрезвычайно много информации о составе пробы и молекулярной структуре вещества. Сопоставление этих спектров позволяет существенно повысить точность анализа.

Рассматриваются два варианта интеграции миниатюрного спектрометра в подводный зонд.

1. Объектив спектрометра защищён от механических воздействий и загрязнений плоскопараллельным стеклом и направлен из зонда в окружающую воду (рис. 3).

2. Пробы воды прокачиваются через кювету (или систему из двух плоскопараллельных платин) внутри зонда. После окончания измерений кюветы могут быть промыты или очищены во избежание накопления отложений на боковых поверхностях кюветы (рис. 4).

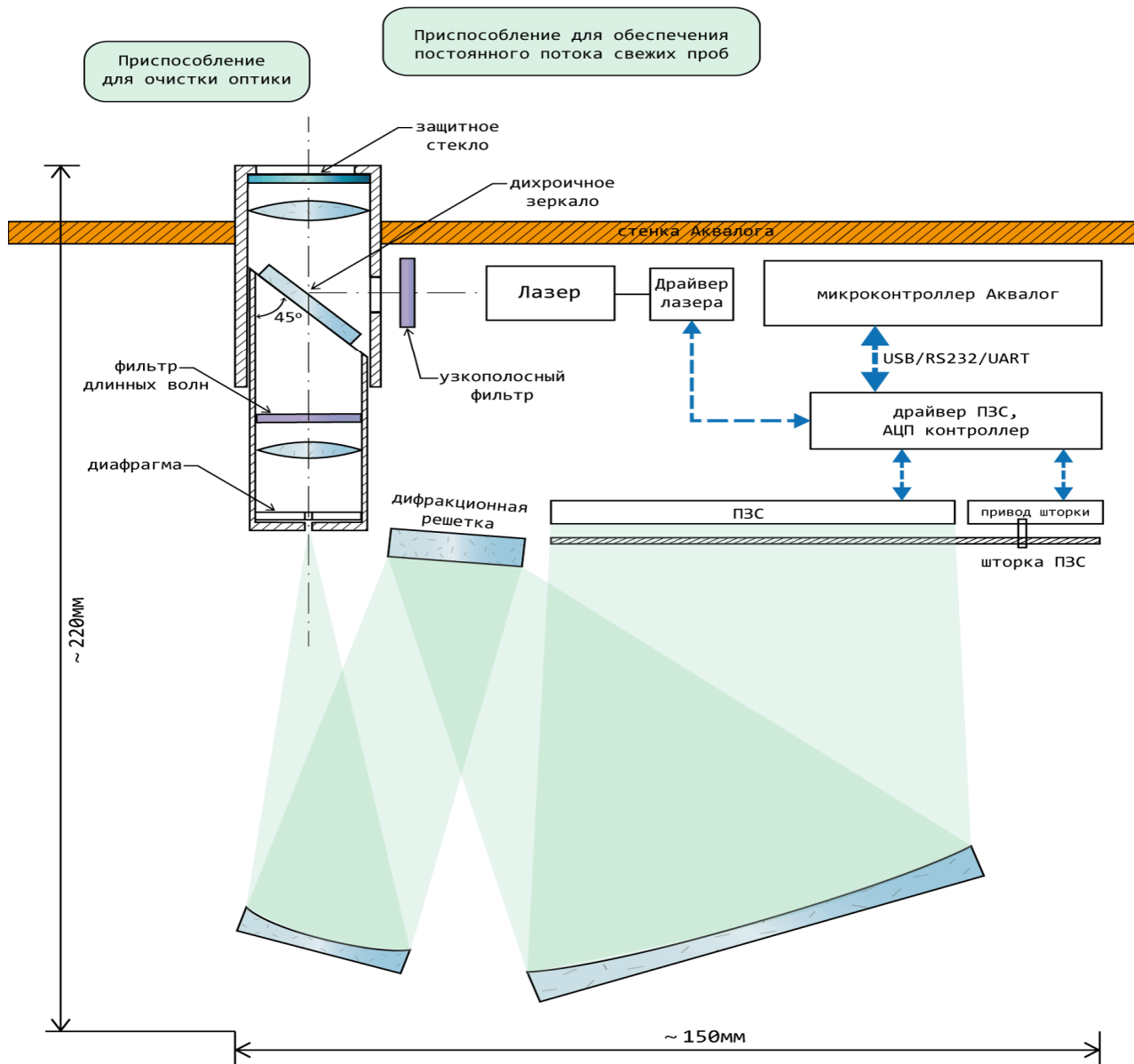


Рис. 3. Объектив спектрометра защищен от механических воздействий и загрязнений плоскопараллельным стеклом и направлен из зонда в окружающую воду

Оба решения имеют общую оптическую схему: спектр рамановского рассеяния света измеряется рамановским конфокальным микроскопом. Излучение DPSS-лазера 532 нм проходит через узкополосный фильтр для подавления побочных излучений DPSS-лазера (на длине волны накачивающего диода 808 нм и непретворенной первой гармоники 1064 нм).

Лазерный луч падает на дихроичное зеркало. Параметры зеркала подобраны таким образом, что для угла падения 45 градусов зеркало прозрачно на длинах волн более 532 нм и является хорошим зеркалом для волн меньшей длины.

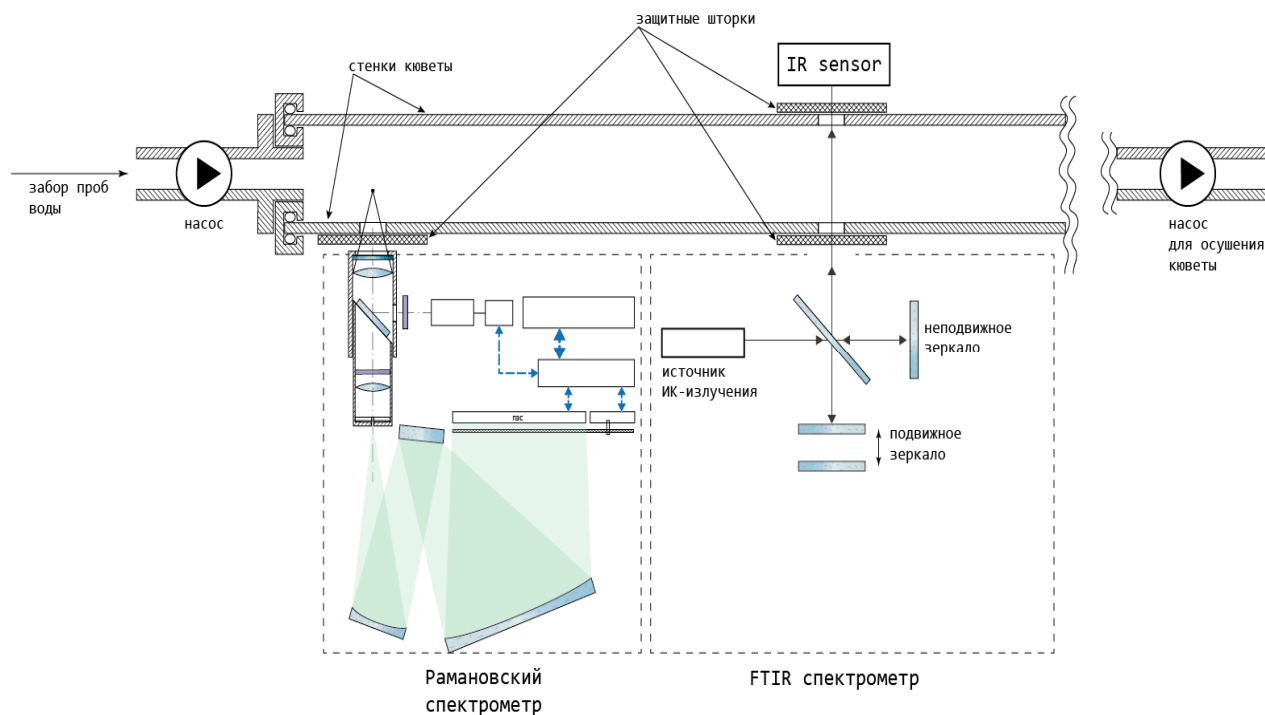


Рис. 4. Решение с кюветами внутри зонда

Таким образом, луч лазера практически полностью отражается в сторону объектива. Объектив фокусирует лазер на образце, которым является вода, окружающая зонд. Точка, в которой сфокусировано излучение лазера, становится источником сигнала рамановского рассеяния света. Это рассеянное излучение собирается тем же светосильным объективом и падает на дихроичное зеркало. Стоксовы линии рассеяния имеют длину волны, превосходящую длину волны возбуждающего лазера, и излучение свободно проходит через дихроичное зеркало.

После дополнительной фильтрации длинных волн собранное излучение фокусируется на входной круглой диафрагме спектрометра. Спектрометр осуществляет разложение излучение по длинам волн.

Особенности, которые необходимо учесть при выполнении данной разработки по варианту I:

1. Глубина, на которой предполагается использовать устройства класса "Аквалог", – до 1000 м. Соответственно на все элементы конструкции будет действовать морская вода под давлением до 100 атмосфер, что потребует тщательной разработки уплотнений и способов монтирования линз и других оптических элементов.

2. Источники яркого света будут привлекать различные организмы, водоросли, что будет способствовать загрязнению внешних оптических поверхностей. При разработке подводного зонда следует уделить особое внимание проблеме очистки сенсоров и предусмотреть меры по уменьшению скорости загрязнения.

3. При разработке автономных систем, питающихся от аккумуляторов, крайне важным является аспект энергопотребления.

4. Неизбежное тепловыделение электрооборудования зонда приведёт к разнице в температуре внутри и снаружи зонда. На практике широко используется заполнение прибора сухим химически-инертным газом, например азотом.

Рассматриваемое решение представляет собой Рамановский спектрометр с конфокальной оптической схемой, описанной выше, в фокусе которого расположена система из двух плоскопараллельных пластин, между которыми можно прокачивать пробу воды. Поскольку все оптические элементы находятся внутри зонда, данное решение предоставляет большие возможности для защиты оптических элементов конструкции и очистки оптических поверхностей, подверженных воздействию воды:

1. Плоскопараллельные пластины, образующие кювету, легче подвергать автоматической механической обработке внутри зонда.

2. Конфокальный рамановский микроскоп собирает сигнал с участка размером менее 0,1 мм. Таким образом, нет необходимости подвергать воздействию проб воды всю площадь плоскопараллельных пластин, служащих стенками кюветы. По мере деградации оптических свойств используемого участка пластин, их можно сместить и начать использовать свежий участок поверхности.

3. После окончания измерений кювета может быть осушена. Таким образом, время воздействия воды на оптические поверхности будет сведено к минимуму. Для осушения кюветы не потребуется запаса сжатого воздуха. Система является замкнутой и воздух не расходуется. Давление порции воздуха поддерживается близкой к давлению внешней воды. То есть для вытеснения воды из кюветы потребуется лишь небольшой перепад давления, создаваемый небольшим насосом.

Немаловажным преимуществом конструкции с плоскопараллельной кюветой является возможность интегрирования в измерительный комплекс фурье ИК спектрометра для измерения ИК-спектров поглощения.

Литература

1. *Мониторинг* морской среды на шельфе и континентальном склоне с помощью заякоренной автоматической профилирующей системы "Аквазонд" / Островский А.Г., Зацепин А.Г., Деревнин В.А., Низов С.С., Поярков С.Г., Швоев Д.А. // XXII Международная береговая конференция "Проблемы управления и устойчивого развития прибрежной зоны моря", 2007.

2. *Гаврилов Д.А., Гаврилова Т.С., Преображенский Н.Б.* Экспресс-анализ: одним взглядом // Science First Hand (Наука из первых рук), 2011, № 4 (40).

3. *Гаврилов Д.А., Гаврилова Т.С.* Применение портативного Рамановского спектрометра LightProbe для контроля качества // Качество. Инновации. Образование, 2011, № 4 (71).

4. *Гаврилов Д.А.* Алгоритм распознавания веществ в системах машинного зрения // Естественные и технические науки, 2011, № 2. С. 376-379.