

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОКСОВЫХ И АНТИСТОКСОВЫХ КОМПОНЕНТ СИГНАЛА ЛАЗЕРНОГО ПРИБОРА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

В.И. Томилин, Т.Ю. Могильная

МАТИ — РГТУ им. К.Э. Циолковского, Москва, Российская Федерация
e-mail: tomlin.v.i@mail.ru

В настоящее время остро стоит вопрос автоматического мониторинга параметров питьевой воды непосредственно в потоке. Для решения поставленной задачи возможно использование резонансных методов контроля: метода спектроскопии комбинационного рассеяния, а также метода вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна. Проблема использования спектроскопии комбинационного рассеяния связана с необходимостью передачи большого количества энергии для возможности выделения из общего числа помех информативного сигнала, что не позволяет использовать оптоволоконный тракт, и подавать излучение непосредственно по воздуху, что приводит к еще большим погрешностям. Поэтому наиболее перспективным методом решения поставленной задачи является метод вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна. Приведено описание применяемого лабораторного оборудования и схемы экспериментальной установки, изложен порядок проведения эксперимента для выявления особенностей возникновения сигнала, отвечающего за наличие в составе исследуемых образцов контролируемых примесей, представлены результаты эксперимента и выполнен краткий анализ полученных данных.

Ключевые слова: приборы для контроля состава жидкости, ВРМБ-спектроскопия, резонансные методы.

STUDY STOCKSIC AND ANTISTOCKSIC COMPONENTS OF LASER DEVICE'S SIGNAL FOR CONTROLLING OF DRINKING WATER PARAMETERS

V.I. Tomilin, T.Yu. Moguilnaya

МАТИ — Russian State Technological University n.a. K.E. Tsiolkovskiy, Moscow, Russian Federation
e-mail: tomlin.v.i@mail.ru

Nowadays the problem of automatic monitoring of drinking water parameters directly within the water steam is acute. In order to solve the given task it is possible to use resonance control methods: spectroscopy technique of Raman scattering and stimulated Brillouin scattering technique. The problem of using spectroscopy technique of Raman scattering is linked with the necessity of transferring enormous energy quantity for the possibility informative signal extraction from general amount parasite. This does not allow using fiber-optic road and feeding radiation directly through the air and causes to even greater errors. That is why stimulated Brillouin scattering technique holds much promise for solving the given task. The description of the equipment in use and experimental apparatus design are presented. The procedure of tests for exploring features of signal origin that is responsible for presence of admixtures under control that are parts of test specimen is stated. Results of the experiment are shown and a short analysis of the data is carried out.

Keywords: devices for liquid content control, SBS-spectroscopy, resonance methods.

В течение ряда лет компания ОАО “СЭРВЭТ” совместно с МАТИ – РГТУ им. К.Э. Циолковского разрабатывала прибор для контроля патогенных организмов в питьевой воде, основанный на методе вынужденного рассеяния Мандельштама – Бриллюэна (ВРМБ). При этом необходимый порог плотности мощности для наблюдения этого эффекта складывается из суперпозиции мощностей вынужденной люминесценции патогенных микроорганизмов и гиперзвуковой волны от лазерного излучения в инфракрасной области [1–5].

На базе этих исследований представляет интерес создание автоматизированного контроля микроорганизмов, поскольку соблюдение ПДК патогенных микроорганизмов требует систематического контроля над их фактическим содержанием непосредственно в потоке воды. Интервал возможных концентраций загрязнений может изменяться от 10^{-8} до 10^5 мг/м³. Это исключает возможность создания универсального метода измерения концентраций и объясняет дифференцированный подход к способам их измерения.

Несмотря на огромное число лабораторных приборов [1], не существует экспресс-анализатора для контроля патогенных организмов, который можно было бы встроить непосредственно в общий комплекс для контроля воды. Причиной этого являются не только низкие концентрации измеряемого параметра, но и наличие некоторых эффектов, сопровождающих именно экспресс анализ и приводящих иногда к серьезному удорожанию оборудования или невозможности его использования вне стен специализированных лабораторий. Представленные исследования проводились с использованием нелюминесцирующих растворов: дистиллированной воды, физраствора, спирта. В то же время питьевая вода содержит большое количество фоновых примесей, которые могут создать паразитный сигнал.

В рамках данного исследования проведена работа для выявления наличия люминесцирующих примесей и выделения параметров, которые возможно использовать в автоматическом контроле. Помимо этого, условия эксплуатации требуют устойчивой работы лазерных источников в течение длительного периода времени (около часа). Поэтому были проведены дополнительные исследования на выявление помех, связанных с колебаниями лазерных источников.

В основе разрабатываемого метода лежит анализ вектора интенсивности ВРМБ [6], стоковых и антистоковых составляющих, которые несут информацию об объекте, поскольку мы достигаем порога благодаря люминесценции ДНК, увеличивающей общую плотность излучения в среде [7].

Поскольку автоматизированный контроль осуществляется с использованием теории распознавания образов [8], необходимо исследовать параметры, сопровождающие эффект возникновения шумов,

один из которых вызван наличием примесей в воде и дефектов лазерного излучения. Поэтому целью нашего исследования является определение шумов, вызванных примесями объектов, для сравнения излучающих и люминесцирующих пиков.

Однако при автоматическом контроле экотоксикологических параметров воды возникает целый ряд проблем, для которых необходимы дополнительные исследования.

Задачей настоящей работы является проведение серии исследований по снижению и компенсации шумов прибора для встраивания в автоматизированную линию контроля параметров питьевой воды.

Экспериментальная установка. В общем виде схема экспериментальной установки построена следующим образом. На кювету с образцом с источника лазерного излучения через оптическое одномодовое волокно подается излучение, рассеянный свет после кюветы фокусирующей оптикой собирается в многомодовое оптическое волокно и подается на вход анализатора оптического спектра, развертка со спектроанализатора поступает в память компьютера.

Лабораторный лазерный модуль представляет собой устройство, состоящее из трех излучателей на длинах волн 810 и 1017 нм, сопряженных с волокном. В лабораторном приборе использованы кюветы из кварцевого стекла КИ, прозрачного в видимой и инфракрасной областях спектра, без заметной полосы поглощения в интервале длин волн 2600...2800 нм.

Приемник лазерного излучения выбран с большой точностью спектрального разрешения, а также широким диапазоном для наблюдения первой и второй гармоник лазера (от 600 до 1500 нм). Предыдущие исследования [9] показали, что спектральная разрешимость для определения информационных характеристик должна быть не более 0,05 нм. В результате разработанный экспериментальный стенд включал в себя следующие элементы: блок лазерных излучателей с рабочими длинами волн $\lambda_1 = 1017$ нм, $\lambda_2 = 810$ нм; держатель для кювет с окнами для ввода и вывода излучения; непрозрачный защитный кожух со съемной крышкой и с отверстиями для ввода и вывода излучения; волноводы для передачи излучения; набор однотипных кварцевых кювет; штатив; спектроанализатор Yokogawa со спектральным разрешением 0,01 нм, оснащенный встроенным микрокомпьютером для обработки и передачи спектров в память компьютера.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Ход эксперимента. Держатель для кювет и вспомогательный лазер, жестко закрепленный на штативе, помещались в защитный кожух. В держатель для кювет помещалась пустая кювета и закрывалась крышкой защитного кожуха, с помощью первого волновода кювета освещалась одним из лазеров (например, лазером с рабочей длиной

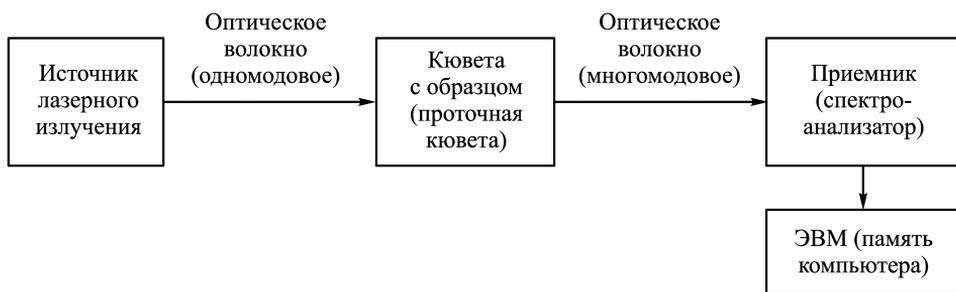


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

волны $\lambda_1 = 1017$ нм), расположенных на основном блоке лазерных излучателей. Прошедшее сквозь кювету излучение попадало на второй волновод, а затем по волноводу поступало на вход спектроанализатора фирмы Yokogawa. Затем в держатель для кювет помещалась кювета с одним из исследуемых образцов, и в тех же условиях регистрировался спектр образца в отсутствии вспомогательного излучения. Положение волноводов и штативов во время смены образцов не менялось. Такая последовательность действий при регистрации спектров была повторена при использовании в качестве источника возбуждения лазера с $\lambda_2 = 810$ нм.

В качестве образцов в кюветодержатель помещались пробы питьевой воды, взятые из различных территориально распределенных регионов. В результате собрана база спектральных распределений в 1000 линий для длины волны 810 нм, а также более 400 спектров на длинах волн 670 и 1017 нм для разработки выявления и статистической обработки системы присутствующих шумов. Пример полученных спектральных характеристик (для длины волны $\lambda_2 = 810$ нм) показан на рис. 2, а, для сравнения на рис. 2, б показан шаблон спектрального распределения при наличии в образце вируса гепатита С.

Суммирование спектров проводилось при варьируемом времени захвата излучения до момента отчетливого возникновения исследуемого эффекта для определения оптимальных параметров работы прибора (степени усреднения, частоты дискретизации, чувствительности и т.д.)

Как показали исследования, наилучшим образом эффект наблюдается при степени усреднения 8–12 и времени цикла захвата моды: для диапазона в 20 нм — 290... 320 мс; для диапазона в 50 нм — 420... 480 мс.

В спектрах наблюдается помимо лазерного излучения стоксовая и антистоксовая составляющие в результате ВРМБ-эффекта. При этом оптическая плотность этих составляющих является линейной функцией от концентрации объектов ДНК. Однако появление стоксовых и антистоксовых составляющих запаздывает по сравнению с распределением возбуждающего излучения, скорее всего это связано с тем,

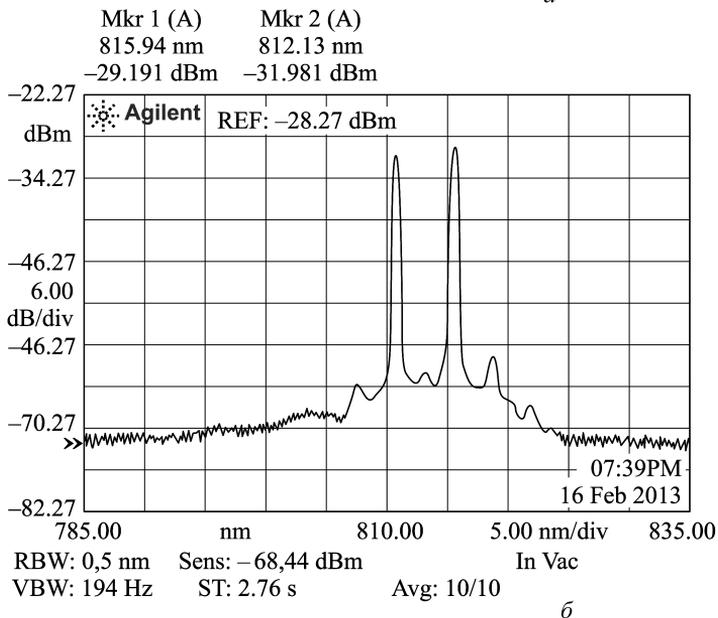
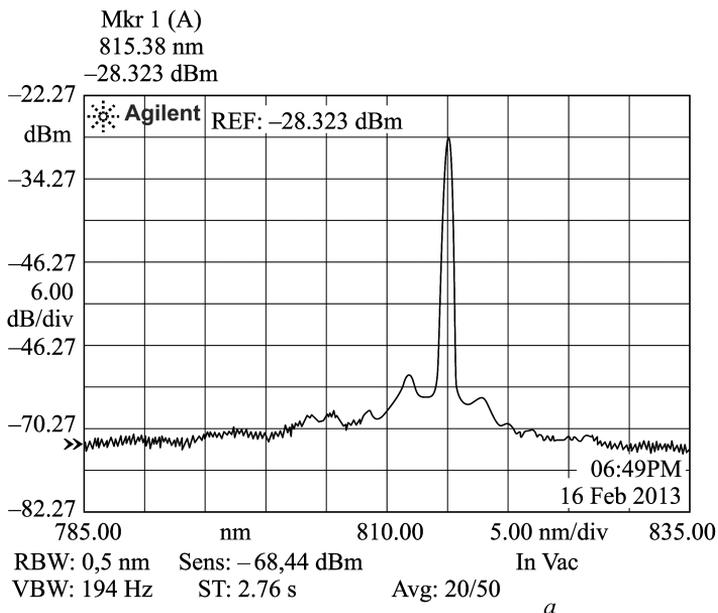


Рис. 2. Спектральное распределение лазерного излучения, прошедшего кювету с раствором:

a — питьевая вода (усреднение 20); *б* — раствор гепатита С (усреднение 10)

что достижение порога ВРМБ достигается за счет сложения излучения, возникающего в результате суперлюминесценции объекта ДНК, и излучения лазерного источника [4].

Следующим этапом был подбор оптимальной длины волны возбуждающего лазера. Для решения этой задачи использовалась описанная ранее схема. Кювета с образцом поочередно подвергалась облучению лазерами $\lambda_1 = 1017$ нм, $\lambda_2 = 810$ нм, $\lambda_3 = 670$ нм с предварительной

подсветкой образца вспомогательным лазером и без предварительной качки.

Результаты эксперимента. На рис. 2, б показано появление второй моды (спектральной линии, имеющей максимум на длине волны $\lambda = 812,13$ нм), соответствующей суммарному пику люминесценции и ВРМБ. Для данной моды сохраняются параметры формы пика (максимум и полуширина лоренцевой линии) и расстояние $\Delta\lambda$ между максимумами функций Лоренца спектра, соответствующего лазеру, и спектра ВРМБ, соответствующего люминесцирующей примеси. Дисперсия этого расстояния не превышает 1,5 %. Следовательно, для достоверного определения наличия примеси необходимо точно описать систему шумов прибора для его вычета при мониторинге действующих проб.

Обработка базы данных спектральных распределений показывает, что среднеквадратическое отклонение амплитуды σ^2 достигает 15 %, а частоты не превышает 0,3 %. Из этого следует, информативными параметрами для распознавания объекта может быть частота центрального максимума и средний частотный диапазон спектрального распределения. Для проверки значения систематической погрешности от влияния того или иного состава питьевой воды на общую погрешность, был проведен кластерный анализ. Число кластеров для анализа задавалось соответственно от 3 до 8. Результаты приведены (только для четырех кластеров) на рис. 3. Кластерный анализ показал, что среднее расстояние и размер кластеров (см. таблицу 1) мало зависят от числа разбиений [10], и, как следствие, систематической погрешности для распределения частотных параметров спектральных распределений.

Статистическое исследование показало, что наличие примесей небактериологического характера практически не создает паразитной люминесценции в диапазоне 800. . . 1200 нм. Погрешность максимума частоты не превышает 0,3 % и может не учитываться при создании эталона.

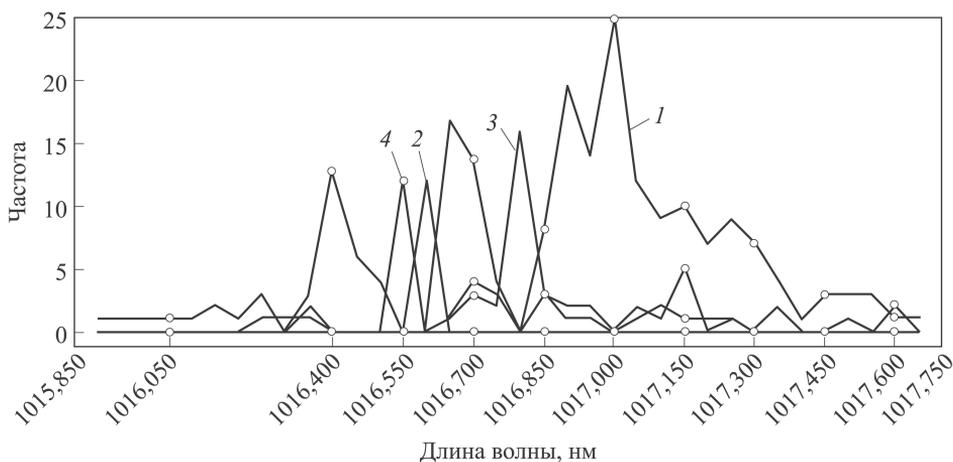


Рис. 3. Графическое отображение кластеров для сводных данных по воде

В результате исследований выявлено, что спектральное распределение шумов на 4–6 порядков ниже излучения при минимальных концентрациях исследуемых объектов.

Как было отмечено ранее [3], при наличии объектов ДНК спектральное распределение, имеющее один максимум, по форме близкий к распределению Лоренца, несколько запаздывает по времени и поэтому легко определяется визуально даже при низких концентрациях [2]. При этом зависимость логарифма интенсивности от десятичного логарифма концентрации хорошо согласуется с законом Бугера. Эталонное распределение надо строить в диапазоне, включающем распределение лазера.

Таким образом, в случае создания эталона по спектральным распределениям рассматривалась область излучения лазера. Достаточно большая выборка спектров позволила разработать шаблон, включающий в себя статистическое распределение шумов оптической схемы, не поддающихся физической компенсации.

Расчетное расстояние между центрами кластеров

Кластеры	1	2	3	4
1	0,000000	1,577186	1,133616	1,215705
2	1,577186	0,000000	1,443571	1,361481
3	1,133616	1,443571	0,000000	1,082090
4	1,215705	1,361481	1,082090	0,000000

Выводы. Таким образом, для построения эталона проведено экспериментальное и статистическое исследование проб воды водопроводов различных регионов и показано, что интенсивность шумов невелика по сравнению с интенсивностью лазера и растворенные примеси не имеют дополнительных максимумов в диапазоне 800...1200 нм.

Результат исследований показал, что спектральное распределение шумов на 4–6 порядков ниже излучения при минимальных концентрациях исследуемых объектов. В соответствии с полученными результатами можно утверждать, что для решения поставленной задачи контроля параметров питьевой воды, можно использовать стандартные методы обработки. В качестве информативного параметра не представляется возможным непосредственно взять интенсивность лазерной моды, тем не менее, ее значение может быть использовано для нахождения разности основной моды и пика ВРМБ, являющейся информативным параметром.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Moguilnaya T.Yu., Saguitova E.A., Prokhorov K.A., Grebenuk E.I., Grebenuk N.A.* Laser instrumentation for express diagnostic of toxin in liquid biological systems Fall Meeting 2000: Optical Technologies in Physics and Medicine II // *Proceeding of SPIE*. Vol. 4241 (2001). P. 504–506.

2. Moguilnaya T.Yu., Saguitova E.A., Prokhorov K.A., Grebenuk E.I., Grebenuk N.A. Laser instrumentation for express diagnostics of impurities and toxins in liquid food. Photonic Detection and Intervention Technologies for Safe Food // Proceeding of SPIE. Vol. 4206 (2001). P. 256–265.
3. Moguilnaya T.Yu., Botikov A.G., Saguitova E.A. Research of superluminescence for the structures containing molecules of DNA viruses, by laser radiation. 18th International Laser Physics Workshop (LPHYS). Barcelona. 2009.
4. Moguilnaya T.Yu., Botikov A.G., Saguitova E.A. Coherent spectroscopy methods for the biological solution and nanoparticle size study. 20th International Laser Physics Workshop (LPHYS). 2011.
5. Moguilnaya T.Yu., Saguitova E.A., Botikov A.G. Instrumentation for noninvasive express-diagnostics bacteriophages and viruses by optical method (Smart medical and Biomedical Sensor Technology Proceeding of Spie 28–29 October 2003 Providence Rhode island, USA. Vol. 5621. P. 18–20.
6. Moguilnaya T.Yu., Botikov A.G., Tomilin V.I. Monitoring toxicants by stimulated Mandelshtam-Brillouin scattering (SMBS) in a turbulent water flow 21st International Laser Physics Workshop. Journal of Physics: Conference Series 414. 2013.
7. Щеглов В.А. Можно ли создать лазер на генетических структурах? Комбинированное рассеяние — 70 лет исследований. М.: Физ. ин-т им. П.Н. Лебедева, РАН, 1996. 250 с.
8. Ивченко М.О., Чернов М.М., Волкова Я.Б. Метод генетического программирования, предназначенный для классификации спектров рассеяния света по их компонентному составу. Наука и образование: электронный научно-технический журнал. 2011. № 12. Режим доступа: <http://technomag.bmstu.ru/doc/278282.html> (дата обращения 01.09.2014).
9. Moguilnaya T.Yu., Tomilin V.I., Bobkov P.V. Monitoring of toxicants by SBS in a turbulent flow of water. International journal “Laser Physics”, 2012.
10. Буреева Н.Н. Многомерный статистический анализ с использованием ППП “STATISTICA”. Н. Новгород: Нижний Новгород, 2007. 112 с.

REFERENCES

- [1] Moguilnaya T.Yu., Saguitova E.A., Prokhorov K.A., Grebenuk N.A., Grebenuk E.I. Laser instrumentation for express diagnostic of toxin in liquid biological systems. Saratov, Russia, Saratov Fall Meeting 2000: Optical Technologies in Physics and Medicine II. *Proc. of SPIE*, 2001, vol. 4241, pp. 504–506. DOI:10.1117/12.431565
- [2] Moguilnaya T.Yu., Saguitova E.A., Prokhorov K.A., Grebenuk N.A., Grebenuk E.I. Laser instrumentation for express diagnostics of impurities and toxins in liquid food. *Int. Conf. “Photonic Detection and Intervention Technologies for Safe Food”*. *Proc. of SPIE*, Boston, 2001, vol. 4206, pp. 256–265. DOI:10.1117/12.418736
- [3] Moguilnaya T.Yu., Botikov A.G., Saguitova E.A. Research of superluminescence for the structures containing molecules of DNA viruses, by laser radiation. *Proc. of 18th Int. Laser Physics Workshop (LPHYS)*. Barcelona, Spain, July 13–17, 2009.
- [4] Moguilnaya T.Yu., Botikov A.G., Saguitova E.A. Coherent spectroscopy methods for the biological solution and nanoparticle size study. *Proc. of 20th Int. Laser Physics Workshop (LPHYS)*. Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, July 11–15, 2011.
- [5] Moguilnaya T.Yu., Saguitova E.A., Botikov A.G. Instrumentation for noninvasive express-diagnostics bacteriophages and viruses by optical method. *Providence, Rhode Island, USA, Smart medical and Biomedical Sensor Technology. Proc. of SPIE*, 2003, vol. 5621, pp. 18–29. DOI: 10.1117/12.518514
- [6] Moguilnaya T.Yu., Botikov A.G., Tomilin V. I. Monitoring toxicants by stimulated Mandelshtam-Brillouin scattering (SMBS) in a turbulent water flow. Calgary, Canada, 21st Int. Laser Physics Workshop. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2013, vol. 414 012023, 2013. DOI:10.1088/1742-6596/414/1/012023

- [7] Shcheglov V.A. *Mozhno li sozdat' lazer na geneticheskikh strukturakh? Kombinacionnoe rasseyanie. 70 let issledovaniy [Is it possible to create a laser on genetic pattern? Raman scattering. 70 years of research]*. Moscow, Fiz. Inst. im. P.N. Lebedeva Publ., 1996. 250 p.
- [8] Ivchenko M.O., Chernov M.M., Volkova Ya.B. Classification of Raman spectra. *Jelekt. Nauchno-Tehn. Izd. "Nauka i obrazovanie"* [El. Sc.-Tech. Publ. "Science and Education"], 2011, no. 12 (in Russ.). Available at: <http://technomag.bmstu.ru/doc/278282.html> (accessed 01.09.2014).
- [9] Могуилная Т.Ю., Томилин В.И., Бобков Р.В. Monitoring of toxicants by SBS in a turbulent flow of water. *Laser Phys.*, 2012.
- [10] Bureeva N.N. *Mnogomernyy statisticheskiy analiz s ispol'zovaniem PPP "STATISTICA"* [Multivariate statistical analysis using SP "STATISTICA"]. N. Novgorod, NNGU Publ., 2007, 112 p.

Томилин Вячеслав Иванович — аспирант МАТИ–РГТУ им. К.Э. Циолковского, специалист спектрографической лаборатории.
МАТИ–РГТУ им. К.Э. Циолковского, Российская Федерация, 121552, Москва, Оршанская ул., д. 3.

Tomilin V.I. — postgraduate of the Russian State Technological University n.a. K.E. Tsiolkovskiy, technician of the spectroscopy laboratory.
Russian State Technological University n.a. K.E. Tsiolkovskiy, Orshanskaya ul. 3, Moscow, 121552 Russian Federation.

Могильная Татьяна Юрьевна — канд. техн. наук, ст. научн. сотр., профессор МАТИ–РГТУ им. К.Э. Циолковского.
МАТИ–РГТУ им. К.Э. Циолковского, Российская Федерация, 121552, Москва, Оршанская ул., д. 3.

Moguilnaya T.Yu. — Cand. Sci., professor of the Russian State Technological University n.a. K.E. Tsiolkovskiy.
Russian State Technological University n.a. K.E. Tsiolkovskiy, Orshanskaya ul. 3, Moscow, 121552 Russian Federation.