

Измерения показателя поглощения морской воды с помощью интегрирующей сферы

Д.И. ГЛУХОВЕЦ¹, С.В. ШЕБЕРСТОВ¹, О.В. КОПЕЛЕВИЧ¹,
А.Ф. ЗАЙЦЕВА², С.И. ПОГОСЯН²

¹ Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН (ИО РАН),

² МГУ им. М.В. Ломоносова (МГУ), Москва

Email: glukhovets@ocean.ru

Аннотация

Рассматриваются практические вопросы оперативного определения показателя поглощения морской воды с использованием интегрирующей сферы: методики измерений и обработки данных, калибровка по эталонному раствору. Выполнены численные эксперименты методом Монте-Карло для оценки влияния особенностей используемого прибора (отсутствие сферической симметрии и наличие зеркальной компоненты отражения, связанной с кварцевой оболочкой) на независимость результатов определения показателя поглощения от рассеивающих свойств среды. Приведены примеры результатов использования предложенной методики в условиях морской экспедиции.

Ключевые слова: поглощение света, интегрирующая сфера, метод Монте-Карло, морская вода

1. Введение

Показатель поглощения – один из основных параметров, определяющих распространение светового излучения в водной среде, в том числе ослабление с глубиной нисходящего потока солнечного излучения, условия наблюдения и дальность видимости подводных объектов при естественном и искусственном освещении [1]. Однако до сих пор определение спектрального показателя поглощения в слабо поглощающей светорассеивающей среде, каковой является морская вода в большей части видимой области спектра, – непростая задача, в основном, из-за необходимости учёта влияния рассеяния [2].

В последние два десятилетия активно развиваются так называемые *ICAM* (*Integrated Cavity Absorption Meter*) технологии, в которых исследуемая природная вода помещается внутрь интегрирующей сферы [3–5].

Применение такого подхода позволяет избежать проблем, связанных со светорассеянием, и повышать чувствительность, благодаря многократному отражению света внутри сферы. Однако для определения абсолютных значений показателя поглощения необходимо знать эффективную длину пути фотонов при их многократном отражении.

Идея метода интегрирующей сферы появилась ещё в 1950-х годах и была реализована в лабораторных условиях [6]. В 1970-х годах теоретические и экспериментальные исследования фотометрического шара, целиком заполняемого поглощающей и светорассеивающей средой, были выполнены во ВНИСИ [7], где были созданы опытные образцы прибора для раздельного измерения показателей поглощения и рассеяния мутными средами.

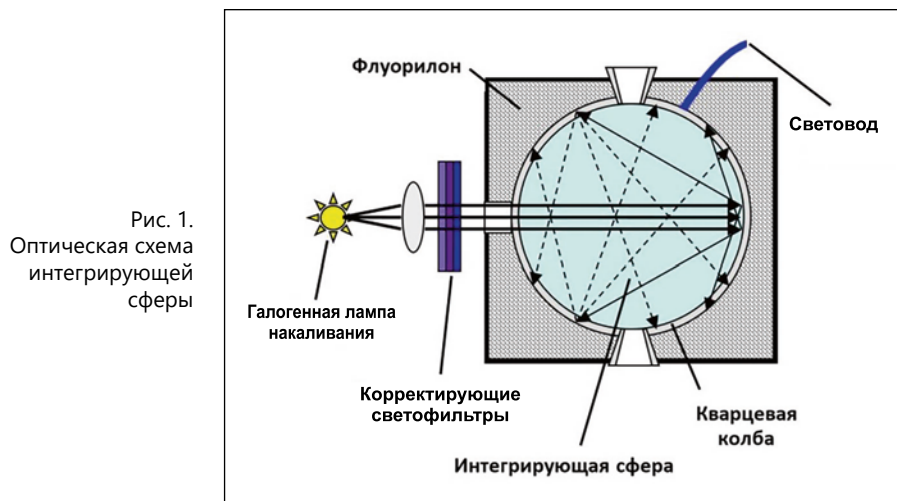
В нашей статье проблема определения абсолютных значений показателя поглощения морской воды рассматривается с учётом особенностей (отсутствие сферической симметрии и наличие зеркальной компоненты отражения, связанной с кварцевой оболочкой) портативного спектрофотометра *ICAM*, разработанного на кафедре биофизики биологического факульте-

та МГУ [8]. С помощью этого прибора были выполнены измерения в экспедиционных условиях на пробах морской воды в Балтийском, Норвежском и Баренцевом морях. В статье показаны результаты применения разработанной методики.

2. Аппаратура и методика измерений

2.1. Спектрофотометр *ICAM*

Оптическая схема спектрофотометра *ICAM* приведена на рис. 1 [8]. Источником излучения служит стабилизированная по напряжению галогенная лампа накаливания мощностью 100 Вт. Коллимированный световой пучок проходит через комбинацию корректирующих цветных светофильтров ПС-5, ПС-14 и СЗС-17, которые частично нивелируют наличие низкой световой отдачи лампы в синей и фиолетовой частях спектра. После светофильтров пучок направляется в интегрирующую сферу – сферическую кварцевую колбу радиусом $R = 40$ мм с толщиной стенки 1,5 мм, помещённую внутрь сферы, изготовленной из флуорилона (*Fluorilon 99-WTM*). Излучение, многократно рассеянное в сфере, выводится через кварцевый световод диаметром 600 мкм на спектрометр *Ocean Optics USB4000*. Световод вмонтирован в корпус спектрофотометра *ICAM* под углом 110° к оси указанного светового пучка. Таким образом, спектрометром регистрируются только фотоны, испытавшие многократное рассеяние. Изотропия многократного рассеяния позволяет исключить его влияние на измерения уровня поглощения (п. 3).



Для определения спектрального показателя поглощения морской воды $a_{sw\lambda}$ измеряются величины (далее – спектральные плотности интенсивности (СПИ) пропорциональные световым потокам, выходящим из сферы, заполненной морской водой, $I_{sw}(\lambda)$, пустой, $I_s(\lambda)$, или заполненной дистиллированной водой, $I_d(\lambda)$).

Ошибка воспроизводимости измерений связана с двумя основными причинами – временным дрейфом яркости лампы и темновым шумом спектрометра. Неустойчивый темновой шум спектрометра *Ocean Optics USB4000* не превышает 50 условных единиц СПИ при максимальных измеряемых СПИ в 63 999 единиц. Цикл измерений занимает порядка 15 мин (рис. 2). За это время СПИ лампы, выведенной в рабочий режим, снижались примерно на 175 единиц. Соответственно, случайная ошибка измерений составляла порядка 0,35%.

2.2. Калибровка

Для определения значений параметров, необходимых для расчёта показателя поглощения по данным измерений, была выполнена калибровка по раствору зелени бриллиантовой («зелёнки»). В качестве эталонных использовались данные измерений на двухлучевом спектрометре *SPECORD M400* в конфигурации с кюветами. Рабочий спектральный диапазон длин волн этого прибора – 185–900 нм, погрешность по длине волны – не более $\pm 0,3$ нм, а фотометрическое разрешение – не более $\pm 0,003$ единиц поглощения (*ABS*) при *ABS* < 1.

Для приготовления раствора использовалась чистая вода, полученная методом обратного осмотической фильтрации. Концентрация раствора была подобрана таким образом, чтобы, с одной стороны, она обеспечивала достаточную точность измерения поглощения красителем, а с другой, чтобы при измерениях выполнялось условие однократного рассеяния. Измерения проводились по двухлучевой схеме: в опорный канал помещалась кювета с чистой водой, в измерительный – сначала кювета с водой (для получения «нулевой линии»), а затем раствор зелёнки. Вода некоторое время отстаивалась, чтобы из неё вышли пузырьки газов, способные усилить рассеяние. Зелёнка флуоресцирует с $\lambda_{max} \approx 660$ нм [9], что совпадает с резким спадом по-

Рис. 2. Измерение показателя поглощения морской воды в судовой лаборатории (морская экспедиция, июль 2016 г.). Слева внизу – спектрофотометр *ICAM*, справа – фильтрационная установка



глощения, поэтому проявлений флуоресценции замечено не было.

Спектр поглощения зелёнки рассчитывался по формуле:

$$a_{gr\lambda} = \frac{1}{l} \left(\ln \frac{I_0^{Sp}(\lambda)}{I_{gr}^{Sp}(\lambda)} \right),$$

где $a_{gr\lambda}$ – спектральный показатель поглощения зелёнки, $l = 0,05$ м – длина

кюветы, $I_0^{Sp}(\lambda)$ – СПИ при измерении

«нулевой линии» (когда обе кюветы заполнены дистиллированной водой),

$I_{gr}^{Sp}(\lambda)$ – СПИ при измерении с кали-

бровочным раствором зелёнки.

Измерения выполнялись сериями по пять спектров, в два цикла, результаты усреднялись. Погрешность измерения оптической плотности спектрометром *SPECORD M400* составляет 0,3%, что с учётом длины кювет даёт погрешность измерений a_λ в 0,06 м⁻¹.

3. Моделирование распространения света в интегрирующей сфере методом Монте-Карло

Отношение $I_{sw}(\lambda)/I_s(\lambda)$ (п. 2.1) зависит не только от спектрального показателя поглощения a_λ , но и от спектральных коэффициентов отражения внутренней поверхности $\rho_{sw\lambda}$ и $\rho_{s\lambda}$ в вышеуказанных случаях. Для реального прибора *ICAM* эти параметры зависят от отношений показателей преломления на границах внутренних оболочек сферы (морская вода – кварц и кварц – флуорилон), толщины кварцевых стенок колбы, диаме-

тра и положения выходного отверстия, отражательных свойств флуорилона. Для оценки влияния этих параметров было выполнено моделирование распространения света в *ICAM* методом Монте-Карло. Применялся простейший вариант этого метода – прямое (аналоговое) моделирование [10, 11]. Для каждого фотона моделировались процессы поглощения и рассеяния в среде, преломление и отражение на границах кварц – внутренность сферы и кварц – флуорилон, поглощение во флуорилоне, выход из сферы через световод.

3.1. Численные эксперименты и интерполяционная формула

Модельные расчёты при разных значениях вышеперечисленных параметров *ICAM*, при условии $a_\lambda R \leq 0,1$, показали, что во всех случаях результаты для отношения $f(a_\lambda) = I(\lambda)/I_0(\lambda)$, где $I_0(\lambda)$ и $I(\lambda)$ – входная и выходная СПИ, полученные методом Монте-Карло, с хорошей точностью аппроксимируются формулой

$$f(a_\lambda) = k / (1 + u a_\lambda)^v, \quad (1)$$

где $k = f(0)$, а параметры u и v подгоняются под результаты расчёта методом наименьших квадратов. Ранее аналогичная формула с небольшим отличием использовалась в работе [12].

Для всех выполненных расчётов среднеквадратичная ошибка по формуле (1) не превышала ошибки по методу Монте-Карло; проведённые расчёты показали относительную ошибку порядка 10⁻³.

Эффект рассеивающих свойств среды. Один из важнейших – вопрос о границах применимости предполо-

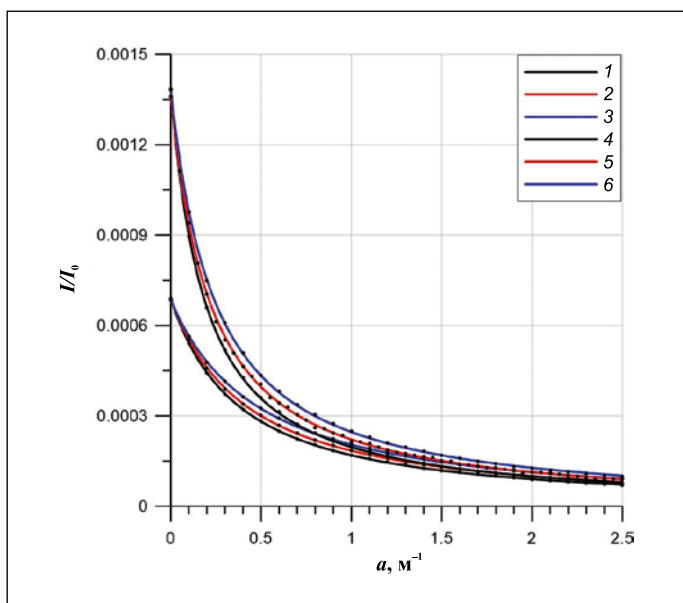


Рис. 3. Сравнение результатов расчёта при различных значениях коэффициента отражения и относительного показателя преломления флуорилона:
 1, 2, 3 – $\rho_s = 0,98$; 4, 5, 6 – $\rho_s = 0,99$; 1, 4 – $n_w = n_f = n_q$; 2, 5 – $n_w = 1,34$, $n_q = 1,45$, $n_f = 1,35$; 3, 6 – $n_w = 1,34$, $n_q = n_f = 1,45$. Сплошные линии – расчёт по формуле (1), точки – расчёт по методу Монте-Карло

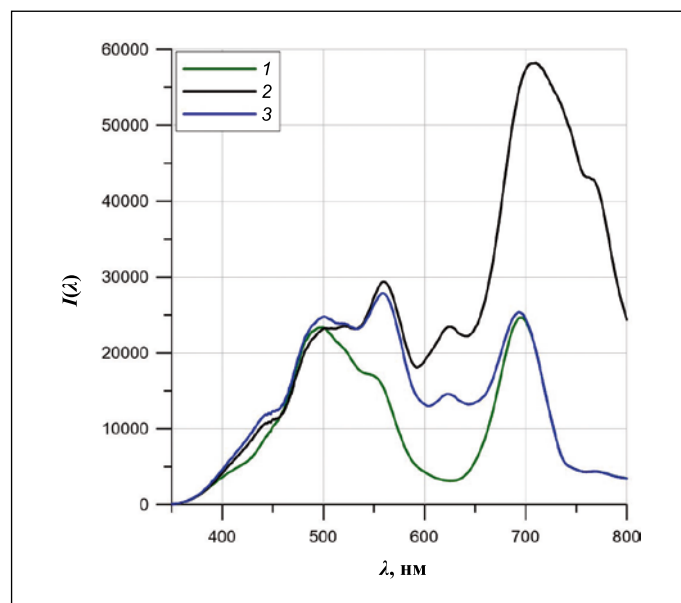


Рис. 4. Результаты экспериментов с раствором красителя (1), пустой сферой (2) и дистиллятом (3)

жения о независимости функции $f(a_\lambda)$ от рассеивающих свойств заполняющей сферу среды. Как показано в работах [3, 4], для сферически симметричной системы с ламбертовским отражением на стенках это предположение выполняется с хорошей точностью. В нашем случае система, строго говоря, не сферически симметрична, и отражение от поверхности при наличии кварцевой оболочки не вполне ламбертовское, даже считая таковым отражение от флуорилона. В связи с этим были выполнены модельные расчёты для интегрирующей сферы без кварцевой оболочки, в предположении, что отражение от внутренней поверхности содержит зеркальную составляющую, а среда, заполняющая сферу, рассеивающая.

Для моделирования рассеяния использовались известная индикатриса Хенни-Гринштейна и показатель рассеяния исследуемой среды (см. ниже). Отражение от поверхности моделировалось функцией

$$r(\mu_r, \phi_r; \mu_i, \phi_i) = \rho_s \left\{ \begin{aligned} & p \delta(\mu_i + \mu_r) \delta(\phi_r - \phi_i) + \\ & + (1 - p) \mu_i / \pi \end{aligned} \right\},$$

где μ_i и μ_r – косинусы зенитных углов падающего и отражённого лучей, ϕ_i

p – относительная доля зеркальной составляющей. Первое слагаемое в фигурных скобках описывает зеркальное, а второе – ламбертовское отражение. Моделирование проводилось в широком диапазоне параметров: показатель рассеяния – 0 и 5 м^{-1} , средний косинус угла рассеяния – 0 и 0,9 и показатель поглощения – от 0 до 2,5 м^{-1} .

Расчёт при $p = 0,1$ показал пренебрежимо малое влияние рассеивающих свойств среды; влияние рассеяния становится значимым только при $p \geq 0,5$.

Для проверки предположения о независимости функции $f(a_\lambda)$ от рассеивающих свойств среды были выполнены расчёты для интегрирующей сферы с кварцевой оболочкой толщиной 1,5 мм (п. 2.1). Результаты расчётов показали – вклад зеркальной составляющей при отражении на границах несущественен и предположение о независимости результатов измерения показателя поглощения от параметров рассеяния можно считать оправданным.

Влияние френелевского преломления и отражения. Рассмотрим вопрос о возможности простого учёта влияния френелевского преломления и отражения от внутренней поверхности сферы (исследуемая среда: кварц и кварц-флуорилон) на результат измерения с помощью спектрофотоме-

тра $ICAM$. Другими словами, можно ли для каждого возможного набора показателей преломления ввести понятие эффективного коэффициента отражения поверхности так, чтобы формула (1) стала, по существу, однопараметрической.

Зависимость результата измерения от относительных показателей преломления (ОПП) воды, кварца и флуорилона показана на рис. 3. Чёрные кривые соответствуют предположению, что ОПП всех трёх сред совпадают, синие – что ОПП воды $n_w = 1,34$, ОПП кварца $n_q = 1,45$ и ОПП флуорилона $n_f = 1,35$, а зелёные – что $n_f = 1,45$.

Из рис. 3 видно, что зависимость функции $f(a_\lambda)$, а именно параметров u и v , в формуле (1), от ОПП весьма существенна. Параметр k , т.е. $f(0)$, зависит только от спектрального коэффициента отражения флуорилона $\rho_{s\lambda}$, тогда как при $a_\lambda > 1$ влияние преломления может быть существеннее отражения от флуорилона.

3.2. Расчётные формулы

Спектральная зависимость показателя поглощения исследуемой жидкости, полученная обращением форму-

$$\text{лы (1), } a_\lambda = \left\{ \left[k I_0(\lambda) / I(\lambda) \right]^{1/\nu} - 1 \right\} / u,$$

содержит входную СПИ $I_0(\lambda)$. Для исключения этой величины выполняются измерения с пустой сферой, для которой справедливо равенство $I_s(\lambda) = k_s I_0(\lambda)$. Откуда следует:

$$a_{\lambda} = \left\{ \left[\left(k / k_s \right) I_s(\lambda) / I(\lambda) \right]^{1/v} - 1 \right\} / u, \quad (2)$$

где I – спектральная зависимость сигнала для исследуемого водного раствора (в частности, морской воды), k – коэффициент для жидкости с показателем преломления воды.

Другой метод калибровки спектрофотометра *ICAM* основан на использовании водного раствора с таким же показателем преломления, как у морской воды, и с известным показателем поглощения. Например, можно использовать чистую воду, для которой известна спектральная зависимость $a_{d\lambda}$ [13]. В этом случае k не входит в расчётную формулу:

$$a_{sw\lambda} = \left\{ \left[I_d(\lambda) / I_{sw}(\lambda) \right]^{1/v} \times \left\{ \times (1 + u a_{d\lambda}) - 1 \right\} \right\} / u, \quad (3)$$

где, напомним (п. 2.1), $I_d(\lambda)$ – измеренная СПИ в эксперименте с эталонным раствором (дистиллятом).

Эксперимент с красителем бриллиантовый зелёный («зелёнка»). Параметры k , k_s , u , v в расчётных формулах (2) и (3) могут рассчитываться методом Монте-Карло, если известны параметры *ICAM*. Однако не все эти параметры известны, что особенно касается коэффициента отражения и показателя преломления флуориллона. Для подгонки этих параметров был выполнен эксперимент с зелёнкой и прибором *SPECORD* (п. 2.2).

В эксперименте с зелёнкой известными являются: $a_{gr\lambda}$ – измеренные прибором *SPECORD* спектральные показатели поглощения красителя; $I_{gr}(\lambda)$, $I_d(\lambda)$ и $I_s(\lambda)$ – СПИ в экспериментах, соответственно, с раствором красителя, дистиллятом и пустой сферой (рис. 4).

Для калибровки прибора были рассчитаны параметры k ($0,76 \cdot 10^{-3}$), u (1,911) и v (1,27), предполагая, что ОПП $n_w=1,34$, $n_q=1,45$ и $n_f=1,45$. Значение $0,66 \cdot 10^{-3}$ параметра k_s подобрано из условия, что рассчитываемые по (2) значения a_{λ} совпадают с измеряемыми прибором *SPECORD*, а $a_{d\lambda}$ положительны и не очень сильно отличаются от данных работы [13].

Значения $a_{gr\lambda}$ и $a_{d\lambda}$ вычислялись по формуле (2), при этом $a_{gr\lambda} = a_{sol\lambda} - a_{d\lambda}$, где $a_{sol\lambda}$ – a_{λ} раствора красителя. Ре-

Рис. 5. Спектры поглощения, рассчитанные по данным эксперимента с красителем: 1 – раствор красителя; 2 – дистиллят; 3 – краситель (по показаниям *ICAM*); 4 – краситель (по показаниям *SPECORD*); 5 – чистая вода по данным [13]

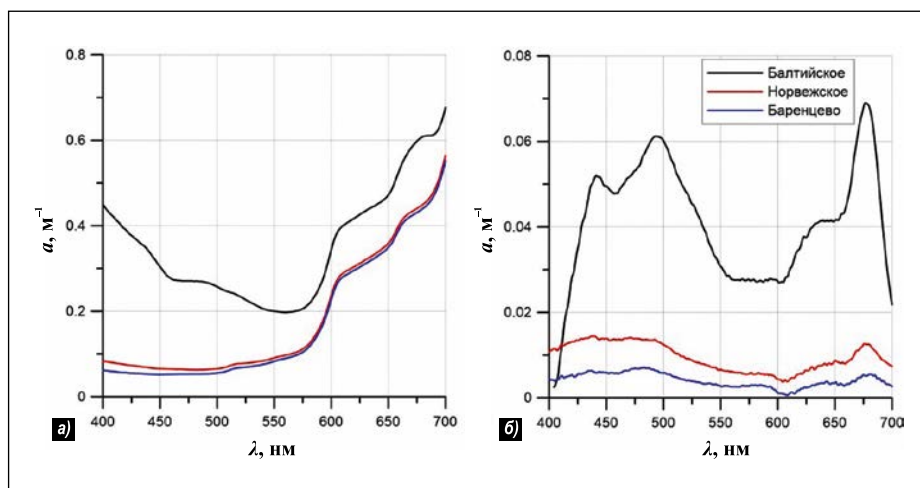
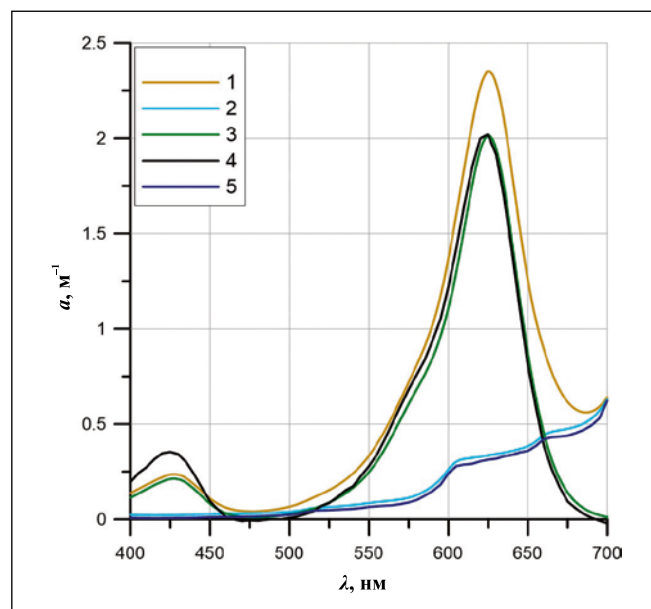


Рис. 6. Спектры поглощения морской воды (а) и частиц (б). Балтийское, Норвежское и Баренцево моря. Июнь-июль 2016 г.

зультаты расчёта приведены на рис. 5. Абсолютная ошибка определения a_{λ} , по нашим оценкам, составляет 0,05–0,06 m^{-1} и определяется главным образом погрешностями измерений.

4. Результаты натуральных измерений

Измерения a_{λ} морской воды ($a_{sw\lambda}$) с помощью спектрофотометра *ICAM* выполнялись в рейсе научно-исследовательского судна «Академик Мстислав Келдыш» из Калининграда в Архангельск с 29 июня по 9 июля 2016 г. На рис. 6, а показаны полученные результаты. Как видно, в Балтийском море значения показателя поглощения существенно выше, чем в Норвежском и Баренцевом. На рис. 6, б приведены примеры измеренных a_{λ} взвешенных в воде частиц, которые рассчитыва-

лись как разность измеренных значений $a_{sw\lambda}$ до и после фильтрации морской воды через фильтр с размером пор 0,4 мкм.

Кривая $a_{sw\lambda}$ для Балтийского моря интересна тем, что на ней видны проявления цветения сине-зелёных водорослей (цианобактерий). Оно проявляется в виде пика, соответствующего поглощению в широкой полосе с λ_{max} около 620 нм пигмента-маркера цианобактерий – фикоцианина, а λ_{max} около 675 нм соответствует полосе поглощения фотосинтезирующего пигмента хлорофилла «а». Эти проявления согласуются с прямыми определениями видового состава фитопланктона, выполненными в лаборатории позже. На спектрах поглощения в Норвежском и Баренцевом морях эти особенности отсутствуют.

5. Заключение

Предложенная методика позволяет оперативно определять спектры поглощения морской воды (a_{swl}) с помощью спектрофотометра *ISAM* в условиях морских экспедиций. Требуется проведение двух измерений – со сферой, заполненной морской водой, и пустой. Предварительно должна быть выполнена однократная калибровка прибора с помощью эталонного водного раствора.

Проведённые расчёты методом Монте-Карло показали, что, несмотря на отсутствие сферической симметрии в используемом приборе и наличие зеркальной составляющей, связанной с наличием кварцевой оболочки, независимость результатов определения a_{swl} от рассеивающих свойств среды сохраняется при изменении показателя рассеяния от 0 до 5 м^{-1} .

Исследование выполнено при поддержке РНФ (проект № 14–17–00800), предоставленной через Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долин Л.С., Левин И.М. Справочник по теории подводного видения – Л: Гидрометеиздат, 1991. – 229 с.
2. Буренков В.И., Кельбалиханов Б.Ф., Копелевич О.В. Методы измерений оптических свойств морской воды // Оптика океана. Т. 1. Физическая оптика океана. – М: Наука, 1983. – С. 114–150.
3. Fry E.S., Kattavar G.W., Pope R.M. Integrating cavity Absorption Meter // Applied optics. – 1992 – Vol. 31, No. 12. – P. 2055–2065.
4. Kirk J.T.O. Modeling the performance of an integrating-cavity absorption meter: theory and calculation for a spherical cavity // Applied optics. – 1995. – Vol. 34, No. 21. – P. 4397–4408.
5. Погосян С.И., Зайцева А.Ф. Обзор существующих оптических методов определения in situ пигментного состава фитопланктона // Вода: химия и экология. – 2015. – № 11. – С. 35–43.
6. Bateman J.B., Monk G.W. Spectral Absorption of Turbid Systems Using Diffuse Light // Science. – 1955. – Vol. 121, No. 3143. – P. 441–442.
7. Вульфсон К.С., Черняк А.Ш. Об интегрирующей сфере с объёмным поглощением // Светотехника. – 1976. – № 6. – С. 15–16.
8. Погосян С.И., Дургарян А.М., Конюхов И.В., Чукунова О.Б., Мерзляк М.Н. Абсорбционная спектроскопия микроводорослей цианобактерий и растворённого органического вещества: измерения во внутренней полости интегрирующей сферы // Океанология. – 2009. – Т. 49, № 6. – С. 934–939.
9. URL: <http://www.laser.chem.es.osaka-u.ac.jp/study/brigri/brigri-e.html> (дата обращения: 20.11.2016).
10. Ермаков С.М., Михайлов Г.А. Статистическое моделирование – М: Наука, 1982. – 296 с.

11. Каргин Б.А. Статистическое моделирование поля солнечной радиации в атмосфере. – Новосибирск: ВЦ СО АН СССР, 1984. – 206 с.

12. Javorfi T., Erostyak J., Gal J., Buzady A., Menczel L., Garab G., Naqvi K.R. Quantitative spectrophotometry using integrating cavities // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2006. – Vol. 82, No. 2. – P. 127–131.

13. Pope R.M., Fry E.S. Absorption spectrum 380–700 nm. of pure water: II. Integrating cavity measurements // Applied optics. – 1997. – Vol. 36, No. 33. – P. 8710–8723.

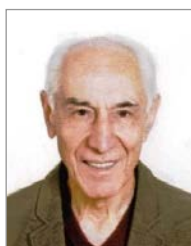
14. Копелевич О.В. Использование видимого излучения при освоении и исследовании морей и океанов // Светотехника. – 2017. – № 2. – С. 13–22.



Глуховец Дмитрий Ильич, инженер-физик. Окончил в 2016 г. факультет радиотехники и кибернетики МФТИ. Младший научный сотрудник ИО РАН. Аспирант МФТИ 1 года обучения



Шеберстов Сергей Валентинович, механик. Окончил в 1967 г. механико-математический факультет МГУ. Старший научный сотрудник ИО РАН



Копелевич Олег Викторович, доктор физ.-мат. наук. Окончил в 1965 г. МФТИ. Главный научный сотрудник и заведующий лабораторией оптики океана ИО РАН



Зайцева Анна Фёдоровна, биофизик. Окончила в 2014 г. биологический факультет МГУ по специальности биофизика. Аспирант МГУ 3 года обучения



Погосян Сергей Иосифович, доктор биол. наук, профессор. Окончил в 1970 г. физический факультет МГУ. Профессор биологического факультета МГУ

В Томске разработали прибор для лечения мигрени световым воздействием

Аппарат представляет собой небольшую пластмассовую коробочку с двумя участками светодиодов. Его подносят к глазам наподобие очков, и светодиоды воздействуют на мозг красным и зелёным светом.

Уточняется, что для облегчения головной боли достаточно прodelывать эту манипуляцию по 3–5 мин раз в сутки.

По мнению учёных, одна из основных причин мигрени – разница внутричерепного давления в полушариях мозга, а красный и зелёный цвета в приборе способны повышать и понижать давление.

Аппарат был протестирован на 20 пациентах, большинство из которых отметили улучшение состояния после его использования. Разработчики говорят, что использовать прибор можно будет в домашних условиях и без консультации врача. Предлагается, что прибор поступит в продажу к концу 2017 г.

lightrussia.ru
28.08.2017

Физики создали рекордно быструю вспышку света

Физики из Университета Центральной Флориды и Института физики Китайской академии наук разработали технологию, позволяющую создавать лазерные вспышки длительностью всего около 53 аттосекунд ($5,3 \cdot 10^{-17}$ с). Это настолько короткие промежутки времени, что свет успевает преодолеть за них тысячную долю толщины волоса. Главное применение таких «вспышек» – исследование быстрых электронных процессов в молекулах и в твёрдых телах. Результаты исследования опубликованы в журнале «Nature Communications».

Процессы, связанные с изменением электронной структуры молекул происходят на очень малых масштабах времени, измеряющихся десятками аттосекунд. Это в сотни миллионов миллиардов раз меньше привычной секунды – самые быстрые рукотворные объекты не сдвинуться за такое время на диаметр протона. Исследовать их можно как раз лишь с помощью сопоставимо быстрых процессов – в противном случае наблюдаемая картина получается смазанной.

texnomaniya.ru
14.08.2017