
**ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ
МАТЕРИАЛОВ, ИЗДЕЛИЙ, ВЕЩЕСТВ И ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ**

**INSTRUMENTS AND METHODS FOR MONITORING AND DIAGNOSING
MATERIALS, PRODUCTS, SUBSTANCES AND THE NATURAL ENVIRONMENT**

УДК 535.338.41
DOI: 10.17586/0021-3454-2023-66-8-696-703

**МЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ
МАЛОГО КОЛИЧЕСТВА НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ЖИДКОСТИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАЗЕРНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Н. Г. Джавадов*, Х. Г. Асадов, А. Э. Азизова

*Национальное аэрокосмическое агентство Азербайджанской Республики,
Баку, Азербайджан
javadov.n.g.@mail.ru

Аннотация. Разработан метод многокюветного лазерно-флуоресцентного обнаружения малого количества нефтяных загрязнителей в воде, а также измерения в ее пробах концентрации таких загрязнителей. Предлагается метод адаптивной установки длины пути луча лазера через жидкости в пробах, позволяющий определить как среднесуммарную величину загрязнения по пробам, так и загрязнения в каждой пробе. Приведено математическое обоснование, составлен алгоритм реализации метода, показан вариант построения кюветы с адаптивной перестройкой длины пути луча лазера через жидкость в пробах.

Ключевые слова: лазерно-флуоресцентный метод, загрязнение, оптимизация, концентрация загрязнителя, нефтепродукты, пробы жидкости

Ссылка для цитирования: Джавадов Н. Г., Асадов Х. Г., Азизова А. Э. Метод обнаружения малого количества нефтяных загрязнителей в жидкости с использованием лазерно-флуоресцентной технологии // Изв. вузов. Приборостроение. 2023. Т. 66, № 8. С. 696—703. DOI: 10.17586/0021-3454-2023-66-8-696-703.

**METHOD FOR DETECTING A SMALL AMOUNT OF OIL CONTAMINANTS IN A LIQUID
USING LASER FLUORESCENCE TECHNOLOGY**

N. G. Javadov*, H. G. Asadov, A. E. Azizova

*National Aerospace Agency of the Azerbaijan Republic, Baku, Azerbaijan
javadov.n.g.@mail.ru

Abstract. A method for multi-cell laser-fluorescence detection of a small amount of oil pollutants in water, as well as for measuring the concentration of such pollutants in water samples is developed. A technique is proposed for adaptively setting the length of the laser beam path through liquids in samples under investigation, which makes it possible to determine both the average total contamination value for the samples and contamination in each sample. A mathematical justification is presented, an algorithm for implementing the method is compiled, and a variant of the cuvette constructing with the implementation of adaptive tuning of the length of the laser beam path through the liquid in the samples is shown.

Keywords: laser-fluorescent method, pollution, optimization, pollutant concentration, petroleum products, liquid samples

For citation: Javadov N.G., Asadov H. G., Azizova A. E. Method for detecting a small amount of oil contaminants in a liquid using laser fluorescence technology. *Journal of Instrument Engineering*. 2023. Vol. 66, N 8. P. 696—703 (in Russian). DOI: 10.17586/0021-3454-2023-66-8-696-703.

Введение. Как отмечается в работе [1], загрязнение нефтью является серьезной угрозой для природной окружающей среды и здоровья человека. Имеющиеся в составе нефти ароматические углеводороды обладают флуоресцентными свойствами. В общем случае для обнаружения нефтяного загрязнителя могут быть использованы инфракрасная спектроскопия, газовая хроматография, а также флуоресцентная спектроскопия — последний метод, согласно [1—5], обладает более высокой точностью, избирательностью и наиболее приспособлен для обнаружения фактов загрязнения среды нефтью и нефтяными компонентами.

В общем случае флуоресцентный метод, согласно [6], относится к классу люминесцентных методов анализа, который также включает фотохимически индуцированные флуоресцентные методы, фосфоресценцию и др. методы анализа. Вместе с тем с применением именно лазерных источников света лазерно-флуоресцентные методы позволили достичь наилучших показателей [7].

Флуоресцентная спектроскопия физически основывается на факте эмиссии фотонов с вещества после облучения его светом. Молекулы этого вещества благодаря вибрационным энергетическим уровням испускают свет с энергией меньшей (т.е. свет с более высокой длины волны) поглощенной световой энергии.

В настоящее время существует множество работ по применению метода лазерно-индуцированной флуоресценции (LIF) для анализа степени загрязненности жидкостей [8—13]. Например, в работе [8] сообщается о применении лазера импульсного типа с энергией импульса 10 мДж для обнаружения загрязнения воды. При возбуждении воды лазером с длиной волны 265—400 нм был получен флуоресцентный сигнал с длиной волны 310—750 нм. В работе [9] сообщается о применении ультрафиолетового лазера с длиной волны 266 нм для обнаружения ароматических аминокислот в морской воде. Аминокислоты триптофан, тирозин и фенилаланин были обнаружены на длинах волн флуоресцентного сигнала 350, 300 и 280 нм соответственно (рис. 1).

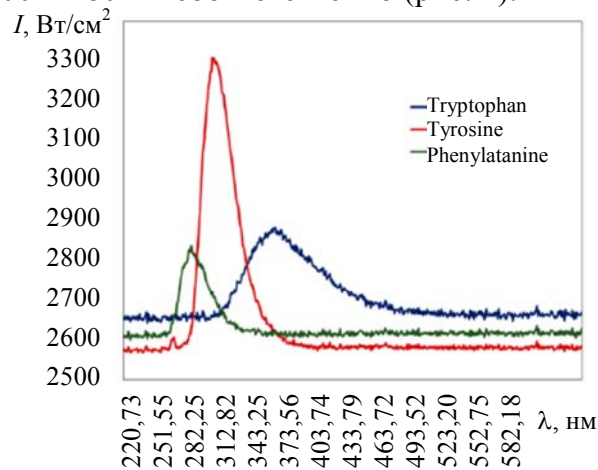


Рис. 1

В работе [10] сообщается о применении лазера с $\lambda = 278$ нм для обнаружения нефтяных компонентов в морской воде. Вместе с тем необходимость в дальнейшем повышении точности и достоверности результатов LIF-анализа привела к появлению различных усовершенствований метода лазерной флуоресценции. Так, например, в работе [11] сообщается о разработке флуоресцентного спектрометра, где был применен алгоритм трилинейно изменяющейся декомпозиции, позволяющий обнаружить в воде неизвестные загрязнители.

В статье [12] сообщается о разработке нового машинного обучающего алгоритма конволюционного аутоэнкодера для обнаружения и идентификации органических загрязнителей в воде. В работе [13] для повышения точности и достоверности проводимого анализа были использованы несколько флуоресцентных сенсоров, объединенных в нейронную сеть.

Отметим, что идея использования нескольких параллельно работающих флуоресцентных сенсоров также была использована в работе [1]. Согласно этой статье, каждый из параллельно работающих флуоресцентных сенсоров подвергается возбуждению с помощью отдельного лазерного источника, а сгенерированные флуоресцентные сигналы суммируются, что позволяет повысить точность проводимого анализа (рис. 2).

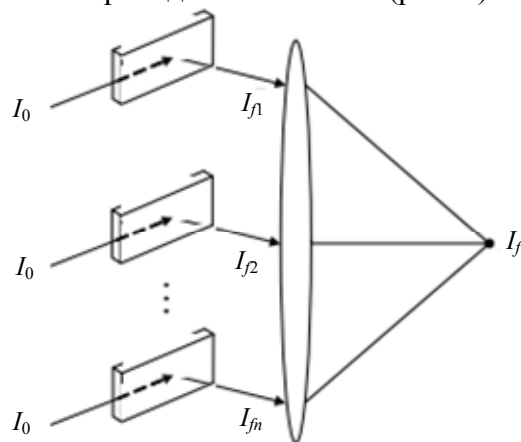


Рис. 2

Согласно идее, изложенной в [1], первичные измерительные преобразователи (сенсоры) представляют собой кюветы единой длины, которые наполняются анализируемой жидкостью; далее суммируются соответствующие флуоресцентные сигналы, сгенерированные в этих сенсорах.

Вместе с тем часто возникают случаи, когда заранее известно, что исследуемая среда загрязнена неомогенно, и приблизительно известны места слабого, умеренного и сильного загрязнения. В таких случаях основной интерес представляет определение соотношения указанных степеней загрязнения и нахождение средней степени загрязненности с высокой точностью и достоверностью.

Цель настоящей статьи — разработка метода многокюветного лазерно-флуоресцентного обнаружения малого количества нефтяных загрязнителей в воде и измерение в ее пробах концентрации таких загрязнителей при известной априорной информации о разной концентрации загрязнителя в пробах.

Предлагаемый метод. Алгоритмически предлагаемый метод может быть представлен следующим образом.

1. Используется n сенсоров в виде кювет, наполняемых исследуемыми образцами воды с неодинаковой степенью загрязнения. При этом длина пути лазерного луча через воду в каждой из кювет регулируется.

2. Пробы воды, находящейся в кюветах, возбуждаются лазерными излучателями с одинаковой мощностью.

3. Осуществляется необходимая подгонка длины путей лазерных лучей через жидкость в соответствующих кюветах. Математическое обоснование необходимости такой подгонки и вариант реализации такой подгонки будут приведены далее.

4. С использованием специально разработанного математического аппарата достигается максимум суммарного флуоресцентного сигнала.

Представим математический аппарат обоснования работоспособности предлагаемого метода.

Согласно [14], интенсивность флуоресцентного излучения I_f определяется следующим уравнением:

$$I_f = k \cdot y_F I_0 [1 - \exp(-\varepsilon Cl)], \quad (1)$$

где k — технологический коэффициент измерительного прибора; y_F — квантовый выход флуоресценции; I_0 — интенсивность лазерного излучения; ε — молярный коэффициент поглощения молекул флуоресцентного вещества (л/моль·см); C — концентрация загрязнителя в воде (моль/л); l — длина пути лазерного луча через жидкость в кювете.

Следует отметить, что, на первый взгляд, формула (1) приводит к усилению I_0 по пути луча лазера. Однако эффект усиления относится к флуоресцентному сигналу I_f , поскольку с прохождением лазера через загрязненную жидкость флуоресцентные сигналы суммируются.

Так как согласно предлагаемому многокюветному методу, исследуемые пробы в ходе измерительного эксперимента не заменяются на новые, то справедливо следующее соотношение:

$$\sum_{i=1}^n C_i = C_0 = \text{const}, \quad (2)$$

где $i = \overline{1, n}$; n — число используемых кювет; C_i — концентрация загрязнителя в i -й кювете.

С учетом (1) суммарный флуоресцентный сигнал определим как

$$I_{f\Sigma} = \sum_{i=1}^n k \cdot y_F I_0 [1 - \exp(-\varepsilon C_i l)]. \quad (3)$$

Согласно вышеизложенному алгоритму, длина пути лазерного луча через исследуемую жидкость регулируется, тогда, введя функциональную зависимость

$$C_i = \varphi(l_i), \quad (4)$$

выражения (2) и (3) перепишем как

$$\sum_{i=1}^n C_i(l_i) = C_0; \quad C_0 = \text{const}, \quad (5)$$

$$I_{f\Sigma} = \sum_{i=1}^n k \cdot y_F I_0 [1 - \exp(-\varepsilon C_i(l_i) l_i)]. \quad (6)$$

Чисто физически функция (4) формируется следующим образом. Концентрация C_i изменяется путем обычного разбавления исследуемой жидкости. Длина кюветы l_i изменяется тем, что из множества $\{l_i\}$, $i = \overline{1, n}$, выбирается кювета с необходимой длиной хода луча. При этом длина хода в кюветах различается:

$$l_i = l_{i-1} + \Delta l; \quad \Delta l = \text{const}; \quad i = \overline{1, n},$$

Таким образом, функция $\varphi(l_i)$ находится путем обычного подбора l_i и C_i .

Построенную математическую модель (5), (6) представим в непрерывном виде. Имеем

$$\int_{l_{\min}}^{l_{\max}} C(l) dl = C_{0H}, \quad (7)$$

$$I_{fH} = \int_{l_{\min}}^{l_{\max}} k \cdot y_F I_0 [1 - \exp(-\varepsilon C(l) l)] dl, \quad (8)$$

где $l_{\min}$ и $l_{\max}$ — минимальная и максимальная длина пути лазерного луча в кюветах.

С учетом непрерывной модели (7), (8) составим задачу безусловной вариационной оптимизации, целевой функционал (F) которой имеет вид:

$$F = \int_{l_{\min}}^{l_{\max}} k \cdot y_F I_0 [1 - \exp(-\varepsilon C(l)l)] dl + \lambda \left[\int_{l_{\min}}^{l_{\max}} C(l) dl - C_{0H} \right]. \quad (9)$$

Таким образом, задача сводится к определению C по значениям l .

Решение оптимизационной задачи. Согласно [15], решение задачи (9) должно удовлетворять условию:

$$\frac{d \{ k \cdot y_F I_0 [1 - \exp(-\varepsilon C(l)l)] + \lambda C(l) \}}{dC(l)} = 0. \quad (10)$$

Из условия (10) получим

$$-k \cdot y_F I_0 \exp(-\varepsilon C(l)l) \cdot (-\varepsilon l) + \lambda = 0. \quad (11)$$

Из (11) находим

$$\exp(-\varepsilon C(l)l) = -\frac{\lambda}{k \cdot y_F I_0 \cdot \varepsilon l}. \quad (12)$$

Так как анализируются случаи незначительного загрязнения среды, то выполняется условие

$$\varepsilon C(l)l \ll 1. \quad (13)$$

В этом случае имеем

$$1 - \varepsilon C(l)l = \frac{\lambda}{k \cdot y_0 I_0 \cdot \varepsilon l}. \quad (14)$$

Из (14) находим

$$C(l) = \frac{\lambda}{k \cdot y_0 I_0 \varepsilon^2 l^2} + \frac{1}{\varepsilon l}. \quad (15)$$

С учетом (7) и (15) получим

$$\int_{l_{\min}}^{l_{\max}} \frac{\lambda}{k \cdot y_0 I_0 \varepsilon^2 l^2} dl + \int_{l_{\min}}^{l_{\max}} \frac{1}{\varepsilon l} dl = C_{0H}. \quad (16)$$

Из (16) получим

$$\frac{\lambda}{k \cdot y_0 I_0 \varepsilon^2} \cdot \left[\frac{1}{l_{\max}} - \frac{1}{l_{\min}} \right] + \frac{\ln \left(\frac{l_{\max}}{l_{\min}} \right)}{\varepsilon} = C_{0H}. \quad (17)$$

Из (17) имеем

$$\lambda = \frac{\left[C_{0H} - \frac{\ln \left(\frac{l_{\max}}{l_{\min}} \right)}{\varepsilon} \right] k \cdot y_0 I_0 \varepsilon^2}{\left[\frac{1}{l_{\max}} - \frac{1}{l_{\min}} \right]} = \lambda_0. \quad (18)$$

Таким образом, с учетом (15) и (18) решение оптимизационной задачи имеет вид

$$C(l) = \frac{\lambda_0}{k \cdot y_0 I_0 \varepsilon^2 l^2} + \frac{1}{\varepsilon l}. \quad (19)$$

Для определения типа экстремума функционала (9) вычислим производную (11) по $C(l)$. Результат такого вычисления показывает, что искомая величина всегда отрицательна, т.е. экстремум является максимумом.

Таким образом, согласно полученному результату (19), максимальный выходной сигнал на выходе сумматора флуоресцентных сигналов появится, если при неизвестной функции $C(i)$ и перестраиваемой функции $l(i)$ при $\lambda_0, k, y_0, I_0, \varepsilon = \text{const}$ была достигнута максимальная величина функционала F путем надлежащего выбора функции $l(i)$; i — номер кюветы, $i = \overline{1, n}$.

Оперативно изменить $l(i)$ можно различными путями. Один из вариантов показан на рис. 2, где представлена трапециевидная кювета (2), перпендикулярно которой может двигаться излучатель (1).

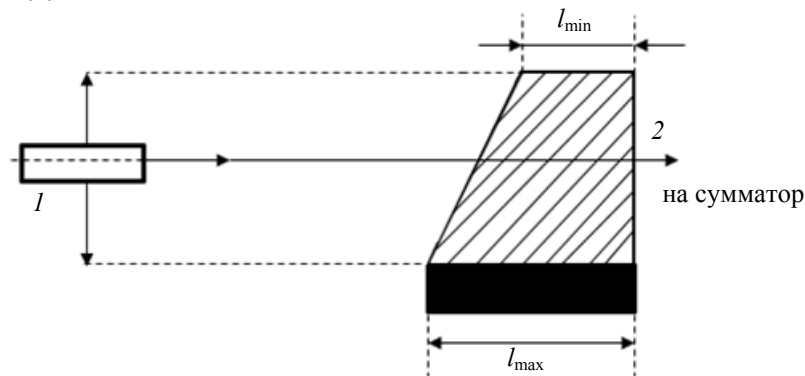


Рис. 3

Очевидно, что измеритель должен иметь n ячеек (см. рис. 2). После механической подгонки таких ячеек и получения максимальной величины F , используя (19), можно вычислить функцию $C(l)$ и тем самым определить концентрацию загрязнителя в каждой кювете, подставляя в эту формулу l_i вместо l .

Закключение. Таким образом, предложен многокюветный метод измерения концентрации загрязнителя в нескольких пробах воды на основе априорной информации о том, что концентрация загрязнителя в пробах различна, т.е. исследуемая вода загрязнена неомогенно. Предложен метод адаптивной перестройки длины путей прохождения луча лазера через жидкости в пробах, позволяющий определить как суммарно усредненную величину загрязнения по пробам, так и загрязнения проб в отдельности. Приведено математическое обоснование метода, изложен алгоритм реализации, показан вариант технической реализации адаптивной перестройки длины пути прохождения лазера через жидкость в пробах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheng P., Zhu Y., Cui C., Pan J. Determination of oil pollutants by microchannel laser induced fluorescence technology // IEEE Access. January 2022. Vol. 10. P. 103733—103748. <https://doi.org/10.1109/access.2022.3209179>.
2. Idris N., Gondal M. A., Lahna K., Ramli M., Sari A. M., Al Dakheel R. K., Mitaphonna R., Dastageer M. A., Kurihara K., Kurniawan K. H., Almesserie M. A. Geochemistry study of soil affected catastrophically by tsunami disaster triggered by 2004 Indian ocean earthquake using a fourth harmonics ($\lambda=266$ nm) nd: YAG laser induced breakdown spectroscopy // Arabian J. Chem. 2022. Vol. 15, N 7. Art. no. 103847. DOI:10.1016/j.arabje.2022.103847.

3. Saito Y., Ichihara K., Morishita K., Uchiyama K., Kobayashi F., Tomida T. Remote detection of the fluorescence spectrum of natural pollens floating in the atmosphere using a laser-induced-fluorescence intensity of polycyclic aromatic hydrocarbons based on near-infrared diffuse reflection spectroscopy // *Environ. Pollut. Jan. 2021. Vol. 269. Art. no. 116150. DOI:10.1016/j.foodcont.2022.109044.*
4. Dong G., Li X., Yang R., Yang Y., Liu H., Wu N. Correction method of effect of soil moisture on the fluorescence intensity of polycyclic aromatic hydrocarbons based on near-infrared diffuse reflection spectroscopy // *Environ. Pollut. Jan. 2021. Vol. 269. Art. no. 116150. DOI:10.1016/j.envpol.2020.116150.*
5. Luo S., Yan C., Chen D. Preliminary study on coffee type identification and coffee mixture analysis by light emitting diode induced fluorescence spectroscopy // *Food Control. Aug. 2022. Vol. 138. Art. no. 109044. DOI:10.1016/j.foodcont.2022.109044.*
6. Morales T. V., Esponda S. M., Rodriguez J. J. S., Aaron S. E., Aaron J. J. Luminescence methods for study and determination of pollutants in the environment // *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 2010. Vol. 29, N 1. P. 1—42.*
7. Zacharioudaki D. E., Fitis I., Kotti M. Review of fluorescence spectroscopy in environmental quality applications // *Molecules. 2022. Vol. 27. P. 4801. https://doi.org/10.3390/molecules27154801.*
8. Uebel U., Kubitz J., Anders A. Laser induced fluorescence spectroscopy of phytoplankton and chemicals with regard to an in situ detection in waters // *J. Plant. Physiol. 1996. Vol. 148. P. 586—592.*
9. Du R., Yang D., Jiang G., Song Y., Yin X. An Approach for in situ rapid detection of deep-sea aromatic amino acids using laser-induced fluorescence // *Sensors. 2020. Vol. 20. P. 1330.*
10. Bukin O., Proschenko D., Chekhlenok A., Korovetskiy D., Bukin I., Yurchik V., Sokolova I., Nadezhkin A. Solutions of laser-induced fluorescence for oil pollution monitoring at sea // *Photonics. 2020. Vol. 7, N 2. P. 36.*
11. Yu J., Zhang X., Hou D., Chen F., Mao T., Huang P., Zhang G. Detection of water contamination events using fluorescence spectroscopy and alternating trilinear decomposition algorithm // *Journal of Spectroscopy. 2017. N 1. P. 1—9. DOI:10.1155/2017/1485048*
12. Yu J., Cao Y., Shi F., Shi J., Hou D., Huang P., Zhang G., Zhang H. Detection and identification of organic pollutants in drinking water from fluorescence spectra based on deep learning using convolutional autoencoder // *Water. 2021. Vol. 13. P. 2633. https://doi.org/10.3390/w13192633.*
13. Song W. Abnormal concentration detection method of chemical pollutants based on multisensory fusion // *Sensors. Vol. 2022. Article ID 2936960. https://doi.org/10.1155/2022/2936960.*
14. Gu Y., Zuo Z., Shi C., Hu X. Feasibility study for spatial distribution of diesel oil in contaminated soils by laser induced fluorescence // *Appl. Sci. 2020. Vol. 10, N 3. P. 1103. DOI:10.3390/app10031103.*
15. Эльгольц Л. Э. Дифференциальные уравнения и вариационные исчисления. М.: Наука, 1974. 432 с.

Сведения об авторах

- | | |
|----------------------------------|---|
| Натиг Гаджи оглы Джавадов | — д-р техн. наук, профессор; Национальное аэрокосмическое агентство Азербайджанской Республики; генеральный директор;
E-mail: javadov.n.g.@mail.ru |
| Хикмет Гамид оглы Асадов | — д-р техн. наук, профессор; НИИ Аэрокосмической информатики Национального аэрокосмического агентства Азербайджанской Республики, отдел разработки ИИС для исследования атмосферы; нач. отдела; E-mail: asadzade@rambler.ru |
| Айшен Эльчин гызы Азизова | — канд. техн. наук; Национальное аэрокосмическое агентство Азербайджанской Республики; старший научный сотрудник;
E-mail: azizova.a.e.@mail.ru |

Поступила в редакцию 15.02.2023; одобрена после рецензирования 28.04.2023; принята к публикации 22.06.2023.

REFERENCES

1. Cheng P., Zhu Y., Cui C., Pan J. *IEEE Access*, January 2022, vol.10, pp. 103733–103748, <https://doi.org/10.1109/access.2022.3209179>.
2. Idris N., Gondal M.A., Lahna K., Ramli M., Sari A.M., AlDakheel R.K., Mitaphonna R., Dastageer M.A., Kurihara K., Kurniawan K.H., Almeserie M.A. *Arabian J. Chem.*, 2022, no. 7(15), art. no. 103847, DOI:10.1016/j.arabj.2022.103847.

3. Saito Y., Ichihara K., Morishita K., Uchiyama K., Kobayashi F., Tomida T. *Environ. Pollut.*, Jan. 2021, vol. 269, art. no. 116150, DOI:10.1016/j.foodcont.2022.109044.
4. Dong G., Li X., Yang R., Yang Y., Liu H., Wu N. *Environ. Pollut.*, Jan. 2021, vol. 269, art. no. 116150, DOI:10.1016/j.envpol.2020.116150.
5. Luo S., Yan C., Chen D. *Food Control*, Aug. 2022, vol. 138, art. no. 109044, DOI:10.1016/j.foodcont.2022.109044.
6. Morales T.V., Esponda S.M., Rodriguez J.J.S., Aaron S.E., Aaron J.J. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2010, no. 1(29), pp. 1–42.
7. Zacharioudaki D.E., Fitis I., Kotti M. *Molecules*, 2022, vol. 27, pp. 4801, <https://doi.org/10.3390/molecules27154801>.
8. Uebel U., Kubitz J., Anders A. *J. Plant Physiol.*, 1996, vol. 148, pp. 586–592.
9. Du R., Yang D., Jiang G., Song Y., Yin X. *Sensors*, 2020, Vol. 20, pp. 1330.
10. Bukin O., Proshenko D., Chekhlenok A., Korovetskiy D., Bukin I., Yurchik V., Sokolova I., Nadezhkin A. *Photonics*, 2020, no. 2(7), pp. 36.
11. Yu J., Zhang X., Hou D., Chen F., Mao T., Huang P., Zhang G. *Journal of Spectroscopy*, 2017, no. 1, pp. 1–9, DOI:10.1155/2017/1485048.
12. Yu J., Cao Y., Shi F., Shi J., Hou D., Huang P., Zhang G., Zhang H. *Water*, 2021, vol. 13, pp. 2633, <https://doi.org/10.3390/w13192633>.
13. Song W. *Sensors*, 2022, vol. 2022, art. ID 2936960, <https://doi.org/10.1155/2022/2936960>.
14. Gu Y., Zuo Z., Shi C., Hu X. *Appl. Sci.*, 2020, no. 3(10), pp. 1103, DOI:10.3390/app10031103.
15. Elgolts L.E. *Differentsial'nyye uravneniya i variatsionnye ischisleniya* (Differential Equations and Calculus of Variations), Moscow, 1974, 432 p. (in Russ.)

Data on authors

Natig Gadji ogly Javadov

— Dr. Sci., Professor; National Aerospace Agency of the Azerbaijan Republic; Director General; E-mail: javadov.n.g.@mail.ru

Hikmet Gamid ogly Asadov

— Dr. Sci., Professor; Research Institute of Aerospace Informatics of the National Aerospace Agency of the Azerbaijan Republic, Department of Information-Measuring Systems Development for Atmospheric Research; Head of the Department; E-mail: asadzade@rambler.ru

Aishen Elchin gyzy Azizova

— PhD; National Aerospace Agency of the Azerbaijan Republic; Senior Researcher; E-mail: azizova.a.e.@mail.ru

Received 15.02.2023; approved after reviewing 28.04.2023; accepted for publication 22.06.2023.