

УДК 551.46.08

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ХЛОРОФИЛЛА НА оз. СЕВАН МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

В. М. АВETИСЯН, В. Г. АТАНЕСЯН, А. А. МЕЛИК-САРКИСЯН,
А. А. НАЗАРЯН, Л. Т. ОГАНЕСЯН, Р. Г. ОГАНЕСЯН

СКТБ «Аэрозоль»

А. К. ДАДИВАНЯН, Ж. О. НИНОЯН

Ереванский государственный университет

Р. О. ОГАНЕСЯН, А. С. ПАРПАРОВ

Севанская гидробиологическая станция

(Поступила в редакцию 24 января 1984 г.)

Описана методика и приведены предварительные результаты дистанционного определения количества органических веществ и хлорофилла в воде озера Севан методом лазерной флуоресценции. Показано, что эта методика позволит проводить гораздо более оперативный контроль состояния водной среды по сравнению с традиционными контактными методами анализа проб воды.

Понижение уровня озера Севан из-за увеличения стока воды на нужды народного хозяйства республики привело к эвтрофикации озера [1]. В такой ситуации, тем более, когда ставится задача сохранения естественного режима озера, необходим оперативный контроль водной среды для исследования закономерностей, происходящих в озере. Очевидно, что оперативный контроль становится возможным при переходе от традиционных контактных методов анализа проб воды к дистанционным методам *in situ* [2]. В настоящей работе описывается методика и приводятся предварительные результаты лазерного зондирования водной среды с целью определения количества органических веществ и хлорофилла, играющих важную роль в жизни озера. Хлорофилл, в частности, имеет большое значение в обеспечении экосистемы озера пищей. В основе метода лежит возбуждение флуоресценции молекул и сравнение ее интенсивности с сигналом комбинационного рассеяния воды [3—5].

Известно, что при ряде допущений, которые соответствуют реальным условиям, мощность излучения флуоресценции (см., например, [6]), детектируемого со слоя воды толщиной L , равна

$$P_{\text{фл}} = c_1 \frac{\sigma_{\text{фл}}}{k_{\text{л}} + k_{\text{фл}}} n_{\text{фл}} P_{\text{л}} \{1 - \exp[-(k_{\text{л}} + k_{\text{фл}})L]\}, \quad (1)$$

где $n_{\text{фл}}$ — плотность флуоресцирующих молекул, $\sigma_{\text{фл}}$ — сечение флуоресценции, $k_{\text{л}}$ и $k_{\text{фл}}$ — коэффициенты поглощения водной среды на длине волны лазера и флуоресценции, $P_{\text{л}}$ — мощность излучения лазера, падающего на водную поверхность, c_1 — постоянная.

Из формулы (1) можно получить выражение для плотности флуоресцирующих молекул, однако использование ее для определения концентрации в ряде случаев (когда, например, плотность молекул высокая и поглощение полностью определяется ими) не дает однозначного ответа. Кроме того необходимы постоянный контроль и стабилизация всех параметров регистрирующей аппаратуры, так как любые изменения их будут приводить к ошибкам.

Выходом из положения является одновременная регистрация сигналов флуоресценции и комбинационного рассеяния (КР) воды, который зависит от расстояния, проходимого лазерным лучом в воде, и дает возможность нормировки на это расстояние. Мощность сигнала КР равна

$$P_{\text{кр}} = c_2 \frac{\sigma_{\text{кр}}}{k_{\text{л}} + k_{\text{кр}}} n_{\text{в}} P_{\text{л}} [1 - \exp[-(k_{\text{л}} + k_{\text{кр}})L]], \quad (2)$$

где индексы аналогичны индексам формулы (1), а вновь встречающиеся индексы относятся к комбинационному рассеянию.

Из (1) и (2) можно получить выражение для плотности флуоресцирующих молекул

$$n_{\text{фл}} = c_0 \frac{1 - \exp[-(k_{\text{л}} + k_{\text{кр}})L]}{1 - \exp[-(k_{\text{л}} + k_{\text{фл}})L]} \left(\frac{P_{\text{фл}}}{P_{\text{кр}}} \right), \quad (3)$$

где c_0 определяется с помощью точной контактной методики. Для случая конечной глубины зондирования (для N_2 -лазера это составляет примерно 5—10 м) формула принимает вид

$$n_{\text{фл}} = c_0 \frac{k_{\text{л}} + k_{\text{кр}}}{k_{\text{л}} + k_{\text{фл}}} \left(\frac{P_{\text{фл}}}{P_{\text{кр}}} \right). \quad (4)$$

Дроби в (3) и (4), содержащие коэффициенты поглощения, очень слабо зависят от концентрации. Их изменение с изменением концентрации лежит, как правило, в пределах ошибок измерений. Следует отметить, что в ряде случаев флуоресценция молекул может зависеть от их состояния и среды, в которой они находятся. Тогда отношение мощностей сигналов флуоресценции и КР будет пропорционально интегральной характеристике — произведению сечения флуоресценции молекул на их плотность.

Таким образом, определив однажды контактным способом постоянную c_0 , можно, измеряя отношение интенсивностей флуоресценции и КР, очень оперативно снимать карты распределения флуоресцирующих молекул на больших площадях.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Излучение импульсного азотного лазера АЛ-202 (мощность — до 300 кВт, длина волны — 337,1 нм, длительность — 6—8 нс) через зеркала Z_1 — Z_2 направляется на водную поверхность. Обратное излучение с помощью зеркала Z_3 попадает на телескоп. Щель монохроматора МДР-2 находится в фоку-

се телескопа. На выходе монохроматора установлен фотоумножитель ФЭУ-79. Сигналы с выхода ФЭУ через усилитель подаются на аналогово-цифровой преобразователь (АЦП). Амплитуды импульсов либо записываются на цифропечатающем устройстве (ЦПУ), либо выводятся в ана-

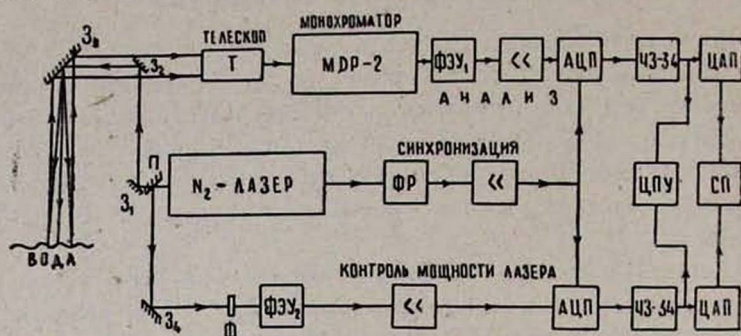


Рис. 1. Экспериментальная установка.

логовой форме на самописец (СП). Для нормировки на колебания интенсивности лазера часть излучения с помощью стеклянной пластинки выводится на другой ФЭУ и амплитуда его сигнала записывается аналогичным образом. Аналогово-цифровые преобразователи синхронизируются импульсом с быстрого фотодиода (ФД), установленного на другом выходе лазера.

Экспериментальные исследования проводились в районе Артанишской станции Национального парка «Севан» с 1 августа по 10 сентября 1982 года. Измерения проводились с толщей воды порядка 1 метра. На рис. 2

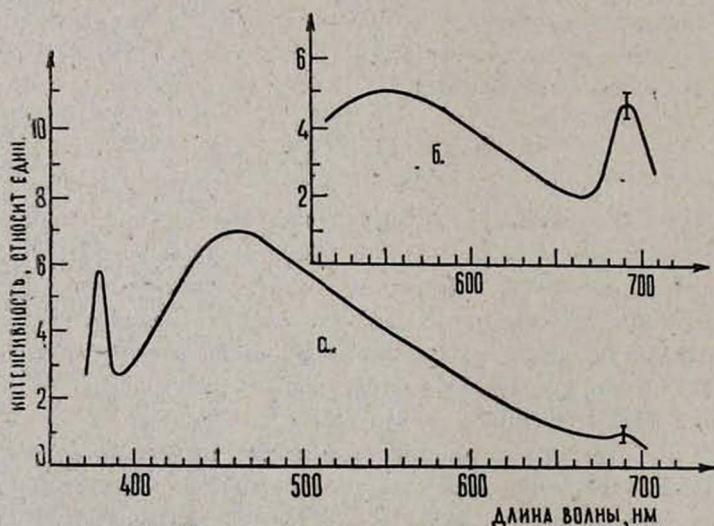


Рис. 2. Спектры обратного излучения воды: а) при возбуждении УФ азотным лазером; б) при возбуждении лазером на красителе ксилай.

приведен типичный спектр обратного излучения воды озера. Левый узкий пик на длине волны 380 нм обусловлен комбинационным рассеянием воды, средний широкий пик — флуоресценцией органических веществ, правый

пик на длине волны 685 нм — флуоресценцией хлорофилла. Нужно отметить относительно высокую интенсивность флуоресценции органических веществ. Результаты измерений показывают, что чувствительность, необходимая для количественных измерений, аппаратурой обеспечивается и с ее помощью можно осуществлять оперативный контроль.

Однако если для молекул хлорофилла существует однозначность, то этого нельзя сказать об органическом веществе. Количественно может оцениваться лишь концентрация флуоресцирующих молекул, которая не совсем однозначно связана с общим содержанием органического вещества. Для этого должны быть проведены дополнительные синхронные контактные измерения. Кроме того, если длина волны источника возбуждения 340 нм пригодна для возбуждения молекул органического вещества, то для возбуждения молекул хлорофилла, максимум поглощения которых приходится на 430 нм, она не совсем удобна, так как линия флуоресценции хлорофилла находится на «хвосте» спектра флуоресценции органического вещества, который необходимо вычитать. Здесь более привлекательным кажется использование лазера на красителе ксилал [7], максимум флуоресценции которого лежит в области максимума поглощения хлорофилла «а». В настоящее время с учетом результатов измерений аппаратура модернизируется для установки на корабле.

В заключение авторы выражают благодарность сотрудникам СКТБ «Аэрозоль» А. А. Франгяну за полезные обсуждения и В. В. Симоняну за помощь в проведении измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Экология гидробионтов оз. Севан. Труды АН АрмССР, XVII, Ереван, 1979.
2. Сб. «Оптические методы изучения океанов и внутренних водоемов». Изд. Наука, Новосибирск, 1979.
3. Leonard D. A., Chang C. H. US Patent 3.806.727, 23 Apr. (1974).
4. Клышко Д. Н., Фадеев В. В. Отчет МГУ, Москва, 1979.
5. Абрамов О. И. и др. Авт. свид. № 575480, 14 июня (1977).
6. Bristow M. et al. Appl. Opt., 20, 2889 (1981).
7. Арапджян Е. А. и др. ЖПС, 30, 159 (1979).

ՍԵՎԱՆԱ ԼՃՈՒՄ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԵՎ ՔԼՈՐՈՖԻԼԻ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԼԱԶԵՐԱՅԻՆ ՖԼՈՐԵՍԵՆՍԵՆՑԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

Վ. Մ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Վ. Գ. ԱԹԱՆԵՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՄԵԼԻՔ-ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա. Հ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ,
Լ. Տ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ռ. Գ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա. Կ. ԴԱԴԻՎԱՆՅԱՆ, Ժ. Հ. ՆԻՆՈՅԱՆ,
Ռ. Հ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա. Ս. ՊԱՐՊԱՐՈՎ

Նկարագրվում է Սևանա լճում օրգանական նյութերի և ջրորոֆիլի քանակի դիստանցիոն արժան մեթոդիկան և բերվում են շափման նախնական արդյունքները: Ցույց է տրված, որ այս մեթոդիկան շատ ավելի նպատակահարմար է, քան ջրի անալիզի տրադիցիոն կոնտակտային եղանակը:

ON THE POSSIBILITY OF QUANTITATIVE ESTIMATION
OF THE AMOUNT OF ORGANIC SUBSTANCES
AND OF CHLOROPHYLL IN LAKE SEVAN BY MEANS
OF LASER FLUORESCENCE

V. M. AVETISYAN, V. G. ATANESYAN, A. A. MELIK—SARKISYAN,
A. H. NAZARYAN, L. T. HOVHANISYAN, R. G. HOVHANISYAN,
A. K. DADIVANAN, G. H. NINOYAN, R. H. HOVHANISYAN,
A. S. PARPAROV

A technique is described and preliminary results of remote estimation of the amount of organic substances and of the "a" chlorophyll by means of laser fluorescence are given. The results of investigations show that the technique in question permits an appreciable increase in the measurement efficiency in comparison with conventional contact methods of sample analysis.