

## Дистанционная диагностика ацетона, этилацетата и изопрена в атмосфере

Л.П. Воробьёва, А.В. Климкин, А.Н. Куряк, М.М. Макогон,  
К.Ю. Осипов, Ю.Н. Пономарев\*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 21.01.2015 г.

Для ацетона, этилацетата, изопрена определены сечения комбинационного рассеяния в газовой фазе. Изучена возможность дистанционной многоволновой диагностики данных газов. Для обработки результатов эксперимента использован метод главных компонент.

*Ключевые слова:* ацетон, этилацетат, изопрен, сечения КР-спектров газов, дистанционная диагностика газов, метод главных компонент; acetone, ethyl acetate, isoprene, Raman spectra cross sections of gases, remote diagnostics of gases, principal component analysis.

### Введение

Органические компоненты земной атмосферы, за исключением метана, относятся к так называемым ppb- и ppt-газам, поскольку характерные уровни их концентраций обычно составляют  $10^{-9}$ % объема и ниже. Летучие органические соединения (ЛОС) в атмосфере оказывают влияние на термический баланс системы «атмосфера–поверхность», окислительный потенциал атмосферы, состояние озонового слоя в стратосфере. Признание важности роли органических ppb- и ppt-газов стало одним из важнейших достижений атмосферной химии 1970–80-х гг.

До конца 70-х гг. природным источникам органических компонентов атмосферы уделяли мало внимания. Считалось, что из природных источников поступает гораздо меньше органических соединений, чем из антропогенных. Между тем выделение органических соединений в окружающую среду – универсальное явление, характерное для всех видов организмов – от одноклеточных бактерий до высших растений и животных.

Существует группа универсальных ЛОС, которая присуща почти всем живым организмам. В их числе метан, этилен, изопрен, этиловый спирт, ацетон [1]. Например, выделения изопрена большими массивами растений (лесов) ответственны за «легкую дымку» некоторых регионов, таких как Смоки Маунтинс (США) или Горный Алтай (РФ), за что

последний часто называют «Голубой Алтай». Некоторые результаты исследований по содержанию изопрена, этилацетата и ацетона в атмосфере приведены в [2–4].

Летучие органические соединения, выделяемые различными растениями и содержащиеся в эфирных маслах, активно изучаются в интересах лесной, пищевой, фармацевтической и косметической промышленности. Как правило, применяются такие аналитические методы, как хроматография, масс-спектрометрия. Для проведения измерений этими методами требуются отбор и специальная подготовка проб.

Многие ЛОС имеют развитые спектры флуоресценции и комбинационного рассеяния (КР). Это свойство спектров используется для диагностики, например, состояния растений. Образующийся возле растений газовый или газовой-аэрозольный ореол из эфирных масел можно исследовать по его флуоресценции или КР под действием возбуждающего излучения [5–8].

Преимуществом дистанционных методов для контроля конкретных веществ в атмосфере является то, что предварительная подготовка образцов не нужна. Возможность дистанционной диагностики в первую очередь определяется спектральными характеристиками вещества и, что особенно важно, величинами сечений соответствующих процессов взаимодействия излучения с веществом. Поэтому для конкретных веществ она должна быть изучена специально.

Задачами исследования являлись:

1) измерение сечений КР изопрена, этилацетата и ацетона в газовой фазе для дальнейшей оценки энергетических характеристик лидара;

2) изучение применения метода главных компонент (МГК) для задач дистанционного определения ЛОС атмосферы.

\* Лилия Петровна Воробьёва (vlp@asd.iao.ru); Антон Владимирович Климкин (tosha@asd.iao.ru); Алексей Николаевич Куряк (alex@asd.iao.ru); Михаил Мордухович Макогон (mmm@asd.iao.ru); Константин Юрьевич Осипов (osipov@.iao.ru); Юрий Николаевич Пономарев (yurpov@.iao.ru).

## Измерение сечений комбинационного рассеяния

Выбор веществ для экспериментов определяется возможностью создания давления паров на уровне, обеспечивающем получение сигнала КР. Исходя из указанного критерия, доступности и стоимости химикатов, в качестве объектов для исследования были выбраны изопрен, этилацетат и ацетон.

Изопрен  $C_5H_8$  ( $CH_2=CHC(CH_3)=CH_2$ ) является структурной единицей для множества молекул других природных соединений – изопреноидов, или терпеноидов [9]. Он был отобран для проведения экспериментов как простейшее вещество из большого класса химических соединений.

Ацетон  $C_3H_6O$  и этилацетат  $C_4H_8O_2$  взяты для исследования как представители двух больших групп химических веществ: кетоны (ацетон) и эфиры (этилацетат). Давление паров этих веществ достаточно высоко и позволяет исследовать возможность их обнаружения в лабораторных условиях.

Измерение спектров КР проводилось по традиционной методике дистанционного зондирования [10] (рис. 1). При таком подходе величина сечения обратного КР определяет сигнал, регистрируемый лидаром. В качестве источника использовался Nd:YAG-лазер с активной модуляцией добротности. Лазер работал на частоте третьей гармоники (длина волны 355 нм). Энергия излучения составляла 40–50 мДж при длительности импульсов 5–7 нс и частоте повторения 15 Гц. Для подавления упругорассеянного излучения на длине волны возбуждения между приемным телескопом и монохроматором МДР-12 размещался отрезающий фильтр из двух последовательно установленных стекол марки БС-8. Коэффициенты пропускания этой композиции стекол на используемых длинах волн были измерены на спектрофотометре Specord M-40.

Пары исследуемых веществ (изопрена, этилацетата и ацетона) создавались путем испарения в воздухе в закрытой камере длиной 1 м и диаметром 0,34 м определенного количества жидкого вещества в течение 40–45 мин. Время, требуемое для полного испарения, было определено экспериментально. Интенсивный газообмен в камере обеспечивался двумя венти-

ляторами, для удаления паров камера была оснащена системой продувки. Камера выполнена из нержавеющей стали, открывающиеся окна – из нефлуоресцирующего кварцевого стекла марки КУ-1 [12].

Лидарная методика измерений по временной развертке сигналов позволяет естественным образом выявить те сигналы, которые возникают в образце, а не в окружающей среде (до и после камеры). Угол между зондирующим лучом и направлением на приемный телескоп, диаметр фокусируемого пучка и поле зрения, определяемое шириной входной щели монохроматора, были таковы, что в монохроматор попадало излучение, возникающее в зоне длиной примерно 0,8 м.

В начале каждой серии экспериментов измерялся спектр КР азота, затем спектры изучаемых паров и после продувки камеры воздухом снова регистрировался спектр азота.

Для изопрена, этилацетата, ацетона, кислорода, азота были получены экспериментальные интенсивности КР-сигналов в режиме счета фотонов на каждой длине волны.

Измеренные при ширинах щелей монохроматора 0,1 мм спектры, скорректированные на пропускание фильтра и нормированные на максимальное значение сигнала, показаны на рис. 2 и 3.

В качестве внутренних стандартов при определении сечений КР относительно азота, как это принято в мировой практике, нами использовались линии КР азота для ацетона, этилацетата, изопрена и линии КР кислорода для изопрена, поскольку наиболее сильная полоса его колебательного КР лежит между линиями азота и кислорода. Относительное интегральное сечение КР исследуемых веществ  $\Omega$  определялось по выражению [10]:

$$\Omega = \frac{Int C_N T_N (v - \Delta v_N)^4}{Int_N C T (v - \Delta v)^4}. \quad (1)$$

Здесь индексы N обозначают параметры, относящиеся к азоту;  $Int$  и  $Int_N$  – интегральная интенсивность зарегистрированной полосы КР вещества (определяется по экспериментальным данным);  $C$  – концентрация,  $см^{-3}$ ;  $T$  – пропускание фильтра;  $v$  – частота возбуждающего лазерного излучения;  $\Delta v$  – частотный сдвиг.

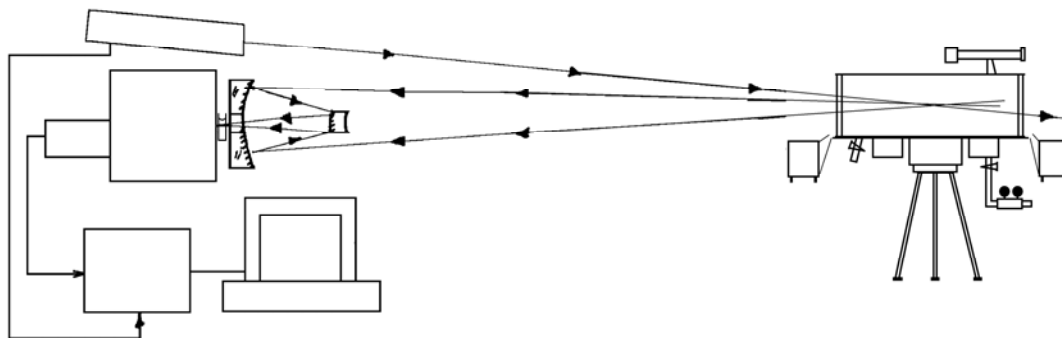


Рис. 1. Схема экспериментальной установки [11]

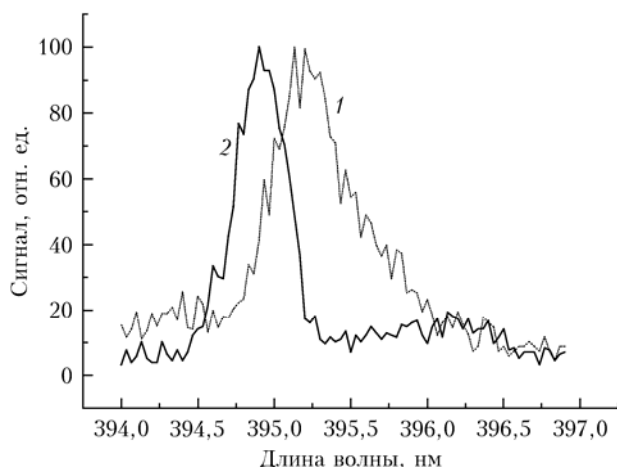


Рис. 2. Экспериментальные спектры КР ацетона (1) и этилацетата (2)

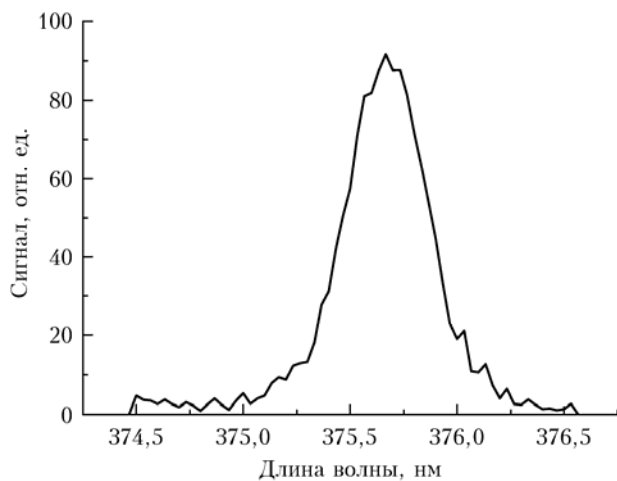


Рис. 3. Экспериментальный спектр КР изопрена

Поскольку длины волн КР азота (384 нм), этилацетата и ацетона (395 нм), кислорода (374 нм) и изопрена (366 нм) достаточно близки, то спектральные зависимости других параметров эксперимента (пропускание телескопа, монохроматора, эффективность работы дифракционной решетки, чувствительность фотоэлектронного умножителя), кроме пропускания фильтра, не учитывались.

Концентрация паров рассчитывалась по формуле [10]:

$$C = \frac{\rho V_f}{M V_c m_p}, \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность жидкости;  $V_f$  — объем испаряемой жидкости;  $M$  — молекулярный вес;  $V_c$  — объем камеры ( $90\,800\text{ см}^3$ );  $m_p$  — масса протона. Концентрация азота полагалась равной  $2 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ .

Далее были рассчитаны интегральные интенсивности  $Int_O$  для кислорода. Эта интегральная интенсивность была применена для расчета интегрального сечения изопрена. Результаты измерений и расчетов сведены в таблицу, в последней строке

которой представлены результаты расчета сечения изопрена по линии КР кислорода атмосферы.

Исходные данные и относительные интегральные сечения  $\Omega$  для КР-спектров исследуемых веществ (в соответствии с (1))

Вещество	$Int$	$Int_N$ ( $Int_O$ )	$C, \text{ см}^{-3}$	$\Delta\nu, \text{ нм}$	$\Omega$
Этилацетат	953	414	$2,56 \cdot 10^{18}$	3,40	12,8
Ацетон	1 174	337	$6,28 \cdot 10^{18}$	3,42	7,8
Изопрен	1 333	405 (65)	$3,30 \cdot 10^{18}$	6,10	31,3 (27,4)

Примечание. В таблице приведены интегральные значения для азота, которые, согласно методике эксперимента, измерялись в начале и в конце каждой серии экспериментов, поэтому они имеют разные значения для газов ацетон, этилацетат, изопрен.

Численные значения сечения КР изопрена, определенные по линиям КР азота и кислорода, близки, что говорит о правильности проведенных измерений. Различие может быть обусловлено значительно большей погрешностью измерения линии КР кислорода, так как линия кислорода имеет меньшую интенсивность, чем азота.

В результате экспериментов получены четыре одномерных массива данных:

- спектр ацетона, измеренный на 107 длинах волн,
- спектр этилацетата, измеренный на 90 длинах волн,
- спектры изопрена и кислорода, измеренные на 181 длине волн.

Эти массивы данных далее использованы для численного моделирования и изучения возможности определения ЛОС для их различных концентраций.

## Моделирование и математическая обработка результатов эксперимента

На основе экспериментальных КР-спектров созданы модельные спектры, имитирующие экспериментальные КР-спектры. В форме матриц они имеют вид

$$X_{ij} = B \cdot F_{ij} \cdot A_{ij} + E_{ij}^{(1)}, \quad A_{ij} = 1 + 0,1 \cdot E_{ij}^{(2)}. \quad (3)$$

Каждая строка  $i$  — индивидуальный модельный спектр, их общее число  $I$ . Каждый столбец  $j$  нумерует длины волн, в которых был снят спектр. Их общее число  $J$ .  $X_{ij}$  — матрица модельных спектров для одного вещества;  $B$  — множитель, пропорциональный концентрации спектрально-различимой компоненты;  $F_{ij}$  — экспериментально полученный спектр;  $E_{ij}^{(1)}$  моделирует аддитивный шум, например темновой сигнал фотоприемника или неселективный фоновый сигнал, генерируется датчиком случайных чисел (0,1);

$A_{ij}$  – мультипликативный шум, добавленный к экспериментальному спектру;  $E_{ij}^{(2)}$  – случайные числа с нормально распределенными в интервале 0...2 значениями.

Далее к модельным спектрам был применен МГК [13, 14]. Данная методика апробирована для исследования экспериментальных спектров биологических аэрозолей и твердых лекарственных форм [15–17]. Важной особенностью МГК является возможность представления результатов исследования в наглядной, визуальной форме.

При исследовании данных методом главных компонент исходная матрица  $X$  заменяется двумя новыми матрицами  $T$  и  $P$ , размерность  $A$  которых меньше, чем число переменных (столбцов)  $J$  у исходной матрицы  $X$ . Вторая размерность – число модельных спектров (строк)  $I$  сохраняется.

Данные, полученные в эксперименте, представляются в матричном виде

$$X = TP' + E = \sum_{a=1}^A t_a p_a^t + E, \quad (4)$$

где  $T$  – матрица счетов (scores) размерностью  $I \times A$ ;  $P$  – матрица нагрузок (loadings) размерностью  $J \times A$ ,  $P'$  – транспонированная матрица;  $E$  – матрица остатков размерностью  $I \times J$ .

Новые переменные  $t_a$  матрицы  $T$  называются главными компонентами (ГК), поэтому и сам метод называется методом главных компонент. Для нахождения матриц  $T$  и  $P$  используют метод разложения матрицы  $X$  по сингулярным числам  $\sigma$  (singular value decomposition, SVD) [13]. При исследовании данных методом главных компонент особое внимание уделяется двумерным графикам матрицы счетов  $T$ , называемым просто графиками счетов. На графике счетов каждый спектр изображается точкой в координатах главных компонент  $t_a$ , чаще всего –  $t_1, t_2$ . В русскоязычной литературе принято обозначать эти оси координат ГК1 и ГК2.

Наличие групп на графике свидетельствует о том, что некоторые переменные имеют корреляционные связи. Тогда на графике (ГК1, ГК2) счета, соответствующие одному и тому же веществу, образуют кластер (группу счетов).

## Обсуждение результатов математического исследования

Поскольку спектры КР изучаемых веществ расположены в двух различных спектральных областях, то моделировались две ситуации: регистрация ацетона и этилацетата в присутствии шума и регистрация изопрена в присутствии кислорода и шума. Для данного исследования было смоделировано по шесть модельных спектров шума и каждого из веществ для каждой моделируемой ситуации. Итогом модельных экспериментов было получение матриц  $T$  и  $P$ .

Исследования показали, что для анализа модельных спектров достаточно первых двух столбцов матрицы счетов  $T$ .

### Ацетон, этилацетат и шум

На рис. 4, а изображены спектры этилацетата, ацетона и шума, на рис. 4, б показан график счетов, соответствующий рис. 4, а. Каждая точка на графике (каждый счет) соответствует одному модельному спектру. Видно, что счета модельных спектров ацетона, этилацетата и шума расположились на значительном расстоянии друг от друга, образуя отдельные кластеры.

На рис. 4, в изображены уменьшенные, по сравнению с рис. 4, а, в 100 раз сигналы ацетона и этилацетата на фоне шума. Визуально невозможно различить индивидуальные спектры на фоне шумов. Можно только сказать, что здесь могут быть показаны спектры одного или более веществ, и назвать такой набор спектров неинформативным. Тем не менее группы счетов все различимы. Рис. 4, г показывает, что уменьшение интенсивности сигналов ацетона и этилацетата в 100 раз приводит к приближению их счетов к счетам шума, но кластеры счетов все еще различимы.

На рис. 4, д представлен график счетов для ситуации, когда интенсивности только сигналов этилацетата уменьшены в 200 раз. При этом счета ацетона лежат далеко от счетов слабых сигналов этилацетата и шума, которые сблизилась между собой и стали неразличимы.

### Кислород, изопрен и шум. Влияние ширины спектрального диапазона

Полоса КР изопрена лежит на длинноволновом крыле полосы КР кислорода, и интенсивность сигнала кислорода в 4 раза больше, чем интенсивность сигнала изопрена (рис. 5, а). Это создает дополнительные трудности определения изопрена при низком уровне его сигнала. Тем не менее на рис. 5, б счета изопрена, кислорода и шума образуют хорошо различимые кластеры.

Так как экспериментальный спектр кислорода имеет большой участок, не перекрывающийся со спектром изопрена, то диапазон длин волн был уменьшен. Были рассмотрены разные варианты «обрезки» длинноволнового крыла кислорода. Один из вариантов уменьшения шкалы для модельных спектров предоставлен на рис. 6, а.

На рис. 6, б показан график счетов матрицы  $T$  (ГК1–ГК2) для рис. 6, а. При уменьшении шкалы улучшилась диагностика определяемых веществ. Так, для ситуации, изображенной на рис. 6, при уменьшении концентрации изопрена в 40 раз счета изопрена, кислорода и шума образуют отдельные хорошо различимые кластеры.

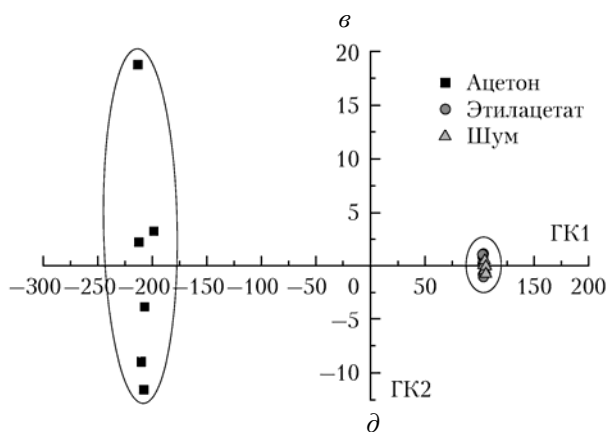
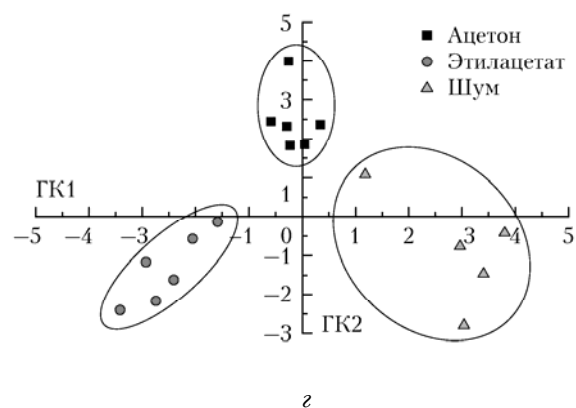
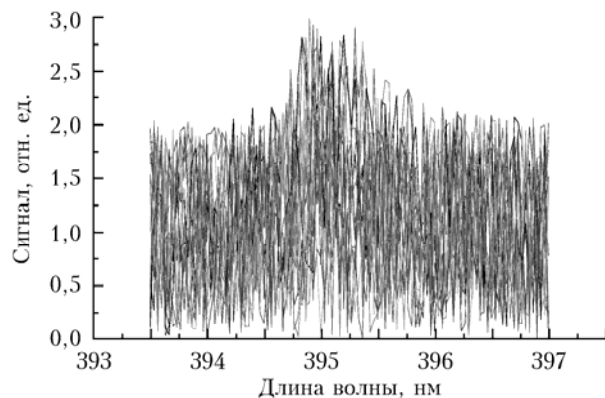
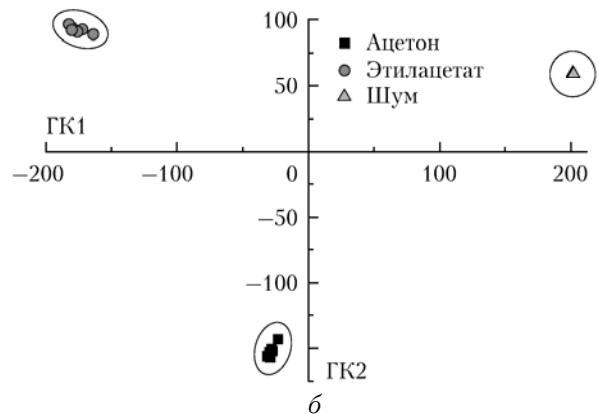
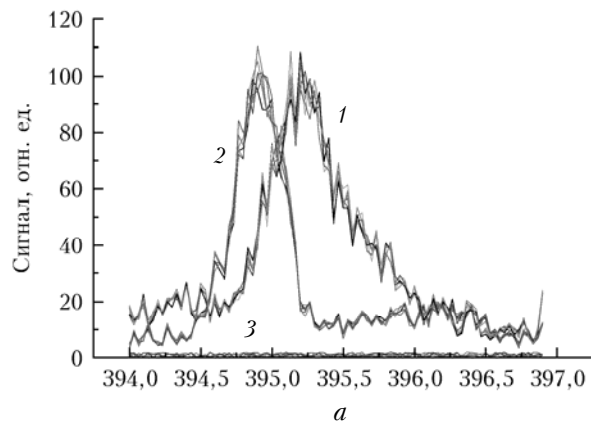


Рис. 4. Модельные спектры ацетона (1), этилацетата (2), шума (3) и их графики счетов (в координатах GK1, GK2)

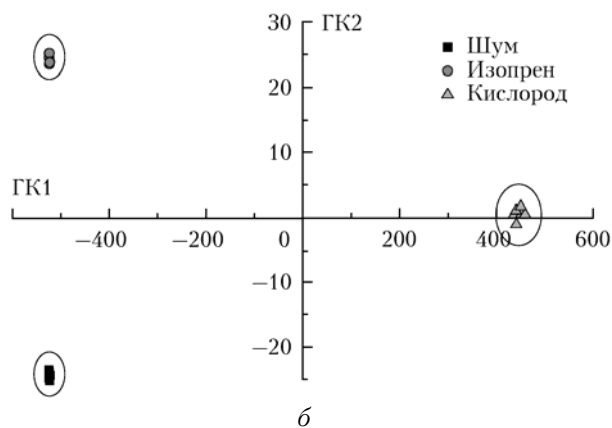
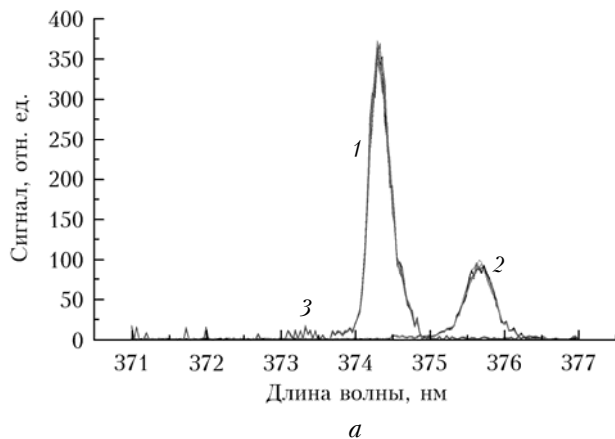


Рис. 5. Модельные спектры кислорода (1), изопрена (2), шума (3) (a) и их графики счетов (в координатах GK1, GK2) (б)

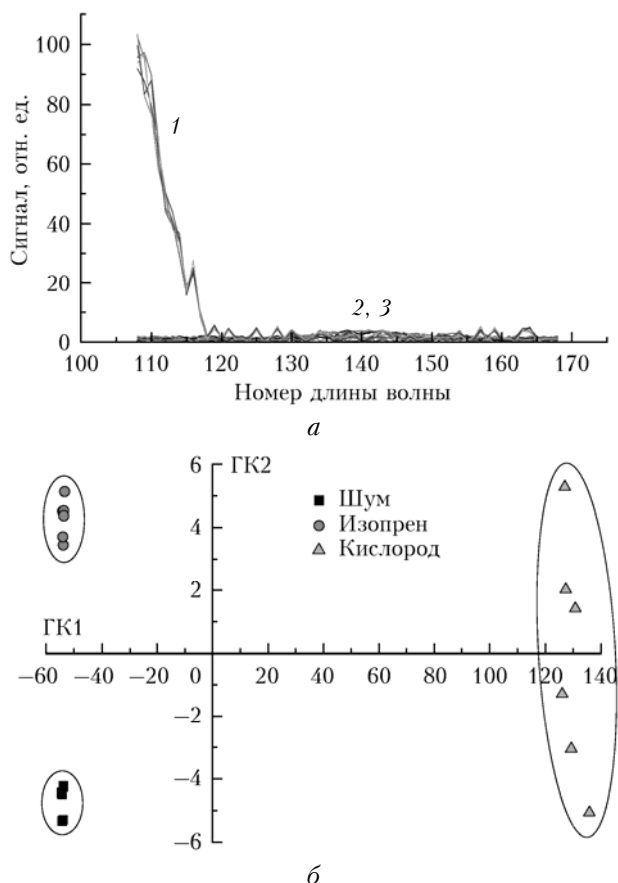


Рис. 6. Модельные спектры кислорода (1), изопрена (2) и шума (3) в случае, когда диапазон длин волн уменьшен. Интенсивность сигнала изопрена уменьшена в 40 раз (а); график счетов в координатах GK1, GK2 (б)

### Заключение

Отработана методика измерения и вычисления относительных сечений КР паров летучих веществ. Определены относительные КР сечения для ацетона, этилацетата и изопрена. Данная методика может быть применима для других ЛОС.

Показано, что применение МГК позволяет провести качественный анализ и визуально определить число компонентов (веществ), находящихся в изучаемом объеме даже при отношении сигнал-шум единичной реализации (спектра) порядка 1.

На основании проведенных исследований продемонстрировано, что выбор оптимального спектрального диапазона при математической обработке данных позволяет улучшить диагностику определяемых веществ.

1. Зеленин К.Н. Органические вещества атмосферы // Сорос. образ. ж. Химия. 1998. № 4. С. 39–44.
2. Fortner E.C., Zheng J., Zhang R., Knighton W.B., Volkamer R.M., Sheehy P., Molina L., André M. Measurements of volatile organic compounds using proton transfer reaction – mass spectrometry during the MILAGRO 2006 campaign // Atmos. Chem. Phys. 2009. V. 9, N 2. P. 467–481.

3. Kalogridis C., Gros V., Sarda-Estève R., Langford B., Loubet B., Bonsang B., Bonnaire N., Nemitz E., Genard A.-C., Boissard C., Fernandez C., Ormeño E., Baisnée D., Reiter I., Lathièrre J. Concentrations and fluxes of isoprene and oxygenated VOCs at a French Mediterranean oak forest // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14, N 18. P. 10085–10102.
4. Иглакова А.И., Матвиенко Г.Г., Ошлаков В.К., Тимофеев В.И. Комплексный LIF/LIBS метод зондирования окружающей среды фемтосекундными импульсами // Труды XXIV Всерос. научн. конф. «Распространение радиоволн», РРВ-24. Иркутск, 29 июня – 5 июля 2014 г. Т. II. С. 170–172.
5. Сотникова О.В., Степень Р.А. Эфирные масла сосны как индикатор загрязнения среды // Химия растительного сырья. 2001. № 1. С. 79–84.
6. Ханина М.А., Серых Е.А., Покровский Л.М., Ткачев А.В. Новые данные по химическому составу эфирного масла *Artemisia Absinthium* L. сибирской флоры // Химия растительного сырья. 2000. № 3. С. 33–40.
7. Азеев Б.Г., Зотикова А.П., Капитанов В.А., Клишкин А.В., Клишкин В.М., Макогон М.М., Матвиенко Г.Г., Пономарёв Ю.Н., Фатеева Н.Л. Комплексный стенд оптической диагностики биосистем // Оптика атмосф. и океана. 2007. Т. 20, № 1. С. 90–95.
8. Siatis N.G., Kimbaris A.C., Pappas C.S., Tarantilis P.A., Daferera D.J., Polissiou M.G. Rapid method for simultaneous quantitative determination of four major essential oil components from Oregano (*Oreganum sp.*) and Thyme (*Thymus sp.*) using FT-Raman spectroscopy // J. Agric. Food Chem. 2005. V. 53, N 2. P. 202–206.
9. Племенков В.В. Химия изопреноидов. Глава 4. Гемитерпены // Химия растительного сырья. 2005. № 4. С. 93–103.
10. Макогон М.М. Лазерный анализ загрязняющих компонентов атмосферы. Методы и средства. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2012. 236 с.
11. Балин Ю.С., Клишкин А.В., Коханенко Г.П., Куряк А.Н., Макогон М.М., Новоселов М.М., Пономарёв Ю.Н., Рышков О.А., Симонова Г.В. Мобильный сканирующий УФ флуоресцентно-аэрозольный лидар «ФАРАН-М1» // МоЛазер-информ. 2010. № 15–16 (438–439). С. 4–7.
12. Макогон М.М., Погодаев В.А., Кабанов А.М., Куряк А.Н., Суханов В.Б., Шиянов Д.В. Малогабаритная аэрозольная камера для контроля работоспособности спектроскопических лидаров: Патент РФ на полезную модель. № 105495 от 10.06.2011. Приоритет от 07.02.2011. 9 с.
13. Померанцев А. Метод главных компонент (PCA). URL: <http://www.chemometrics.ru/materials/textbooks/pca.htm>
14. Heatson H.I. Principal-components analysis of fluorescence cross-section spectra from pathogenic and stimulant bacteria // Appl. Opt. 2005. V. 44, N 30. P. 6486–6495.
15. Воробьева Л.П., Куряк А.Н., Макогон М.М. Параметры комбинационного рассеяния некоторых вторичных метаболитов растений // Тезисы X Междунар. конф. «Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул», AMPL. Томск, 12–16 сентября 2011 г. С. 97–99.
16. Азеев Б.Г., Воробьева Л.П., Макогон М.М., Никифорова О.Ю. Применение метода главных компонент к обработке спектроскопических данных и диагностики человека по пробам воздуха // Тезисы X Междунар. конф. «Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул», AMPL. Томск, 12–16 сентября 2011 г. С. 79–80.

17. Зюзькова Ю.Г., Прокопьев В.У., Удут В.В., Воробьёва Л.П., Карнищенко Н.Н. Возможности флуоресцент-

ного (спектрального) эспресс-анализа твердых лекарственных форм // Биомедицина. 2012. № 4. С. 38–44.

*L.P. Vorob'eva, A.V. Klimkin, A.N. Kuryak, M.M. Makogon, K.Yu. Osipov, Yu.N. Ponomarev. Remote diagnostics of acetone, ethyl acetate, and isoprene in the atmosphere.*

Raman cross sections in the gas phase for isoprene, acetone, ethyl acetate were determined. The possibility of remote multiwavelength diagnostics of these gases was studied. For processing the results of the experiment, the principal component analysis was used.