

# О МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ ПУТЕМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ВЫЧИТАНИЯ ИЗ СПЕКТРА ПОКАЗАТЕЛЯ ОСЛАБЛЕНИЯ НАПРАВЛЕННОГО СВЕТА МАСШТАБИРОВАННЫХ ЭТАЛОННЫХ СПЕКТРОВ ДАННЫХ ВЕЩЕСТВ

*В.И. Маньковский*

Морской гидрофизический институт НАНУ  
г. Севастополь, ул. Капитанская, 2  
*E-mail: Lee@alpha.mhi.iuf.net*

Анализируется метод определения концентрации веществ в воде по измеренному спектральному распределению показателя ослабления направленного света, опубликованный в сборнике "Системы контроля окружающей среды", 2005, Чепыженко А. И. и др. Показано, что метод построен на положениях о спектральном вкладе содержащихся в воде веществ в ослабление направленного света, противоречащих экспериментальным и теоретическим данным, вследствие чего его применение дает искаженную информацию о содержании веществ.

В работе [1] предлагается метод расчета концентраций содержащихся в воде

веществ по измеренному в интервале длин волн 380-800 нм спектральному распределению показателя ослабления направленного света водой  $\varepsilon(\lambda)_a$ .

«Алгоритм расчета концентраций веществ основан на пошаговом последовательном вычитании из измеренного спектра масштабированных эталонных (образцовых) спектров или аналитических функций и расчета на каждом шаге концентрации того или иного составляющего вещества из масштабного коэффициента, вычисляемого в результате масштабирования («подтягивания снизу») к измеренному (остаточному) спектру до касания в какой-либо точке образцового спектра поглощения того или иного вещества».

«Масштабирование производится до «касания» спектров в одной из точек характерных максимумов поглощения образцового спектра, но последующее вычитание спектра производится во всем диапазоне длин волн».

Рассмотрим предлагаемые в [1] процедуры для решения поставленной задачи.

Вначале из измеренного спектра вычитается постоянная составляющая – спектр ослабления света чистой водой  $\varepsilon(\lambda)_{av}$ :

$$\varepsilon(\lambda)_1 = \varepsilon(\lambda)_a - \varepsilon(\lambda)_{av} = \kappa(\lambda)_{pos} + \kappa(\lambda)_{xi} + \kappa(\lambda)_{zazp} + \sigma(\lambda)_{av} \quad (1)$$

где:  $\kappa(\lambda)_{pos}$ ,  $\kappa(\lambda)_{xi}$ ,  $\kappa(\lambda)_{zazp}$  – спектры поглощения света растворенным органическим веществом, хлорофиллом, загрязнениями;  $\sigma(\lambda)_{av}$  – спектр рассеяния света взвесью.

Спектральная зависимость поглощения света РОВ описывается экспонентой и, если

(как и в [1]) взять в качестве опорной длину волны  $\lambda = 400$  нм, это выразится формулой:  $\kappa(\lambda)_{pos} = \kappa(400)_{pos} \cdot e^{-\mu(\lambda-400)}$ , где  $\kappa(400)_{pos}$  – показатель поглощения РОВ при длине волны 400 нм. С учетом этого:

$$\varepsilon(\lambda)_1 = \kappa(400)_{pos} \cdot e^{-\mu(\lambda-400)} + \kappa(\lambda)_{xi} + \kappa(\lambda)_{zazp} + \sigma(\lambda)_{av} \quad (2)$$

Согласно алгоритму предлагаемого метода вторым шагом является операция расчета концентрации растворенного органического вещества. Для этого «...формируется экспоненциальная функция

$\kappa(\lambda)^*_{pos} = \kappa(400)^*_{pos} \cdot e^{-\mu^*(\lambda-400)}$ ,  
огибающая спектр  $\varepsilon(\lambda)_1$  снизу, при этом должно выполняться условие

$\kappa(\lambda)^*_{\text{POB}} \leq \varepsilon(\lambda)_1$ ; рассчитываются коэффициенты  $\kappa(400)^*_{\text{POB}}$  и  $\mu^*$ .

И что же получится?

В [1] не дается обоснования предлагаемого метода, очевидно считается, что это понятно само собой.

$$\kappa(400)^*_{\text{POB}} = \kappa(400)_{\text{POB}} + \kappa(400)_{x1} + \kappa(400)_{\text{загр}} + \sigma(400)_{\text{взв}} \quad (3)$$

Из формулы 3 видно, что  $\kappa(400)^*_{\text{POB}}$  больше  $\kappa(400)_{\text{POB}}$ . Насколько больше об этом говорят экспериментальные данные. По [2] вклад показателя поглощения  $K_{\text{POB}}$  (имеется ввиду «желтое вещество», ЖВ) в показатель ослабления при  $\lambda = 400$  нм в разных водах не превышает 40%. То есть  $\kappa(400)^*_{\text{POB}}$ , как минимум, больше  $\kappa(400)_{\text{POB}}$  в 2,5 раза

Кроме того, спектральная функция  $\varepsilon(\lambda)_1$  не является экспонентой и подбором параметра  $\mu^*$  невозможно получить тесное огибание «эталонным» спектром  $\kappa(\lambda)^*_{\text{POB}} = \kappa(400)^*_{\text{POB}} \cdot e^{-\mu^*(\lambda-400)}$  спектра  $\varepsilon(\lambda)_1$  снизу. Подобрав  $\mu^*$ , чтобы «эталонный» спектр был наиболее приближен к  $\varepsilon(\lambda)_1$  («...при этом должно выполняться условие  $\kappa(\lambda)^*_{\text{POB}} \leq \varepsilon(\lambda)_1$ »), мы не получим истинной величины параметра  $\mu$ . Оценки показывают, что величина  $\mu^*$  в этом случае всегда будет меньше чем  $\mu$ .

Таким образом, предлагаемая операция масштабирования и подтягивания «эталонного» спектра  $\kappa(\lambda)^*_{\text{POB}}$  к спектру  $\varepsilon(\lambda)_1$  снизу не позволит определить истинные значения параметров поглощения света РОВ.

Хотя сформированный спектр  $\kappa(\lambda)^*_{\text{POB}}$  не адекватен спектру  $\varepsilon(\lambda)_1$ , его согласно предлагаемой методике вычитают и получают следующий остаточный спектр  $\varepsilon(\lambda)_2 = \varepsilon(\lambda)_1 - \kappa(\lambda)^*_{\text{POB}}$ . Ясно, что спектр  $\varepsilon(\lambda)_2$  будет содержать искаженную информацию о концентрации остальных веществ в воде и последующие операции с

А само собой получается вот что.

Подтянем «эталонный» спектр  $\kappa(\lambda)^*_{\text{POB}}$  к спектру  $\varepsilon(\lambda)_1$ , чтобы он коснулся его при длине волны  $\lambda = 400$  нм. В точке касания имеем равенство:

ним дадут неверные результаты. Например, при длине волны  $\lambda = 400$  нм  $\varepsilon(400)_2 = 0$ , то есть показатели поглощения/рассеяния всех веществ при этой длине волны (формула 3) равны нулю, что противоречит реальным данным. В частности, показатель рассеяния взвесью (при наличии взвеси) нигде не имеет нулевых значений. Однако в предлагаемом методе на это не обращается внимания и спектр  $\varepsilon(\lambda)_2$  используется в дальнейшей процедуре для определения концентрации взвеси.

«Расчет общего взвешенного вещества: учитывая спектральную неселективность взвешенного вещества, рассчитывается его концентрация  $C_{\text{взв}}$ , как постоянная составляющая, ограниченная нижним (наименьшим) значением  $\varepsilon(\lambda)_2$ ».

Принимаемое в [1] положение о неселективности рассеяния взвесью не соответствует экспериментальным и теоретическим данным, согласно которым  $\sigma(\lambda)_{\text{взв}} \sim \lambda^{-n}$ . Величина коэффициента  $n$  не постоянна и, в зависимости от состава взвеси, варьирует в пределах  $n = 0,9 \div 1,8$  [3]. Вследствие этого операция вычитания спектра  $\sigma(\lambda)_{\text{взв}} = \text{const}$  некорректна.

Кроме того, после предыдущей операции вычитания из спектра  $\varepsilon(\lambda)_1$  спектра  $\kappa(\lambda)^*_{\text{POB}} = \kappa(400)^*_{\text{POB}} \cdot e^{-\mu^*(\lambda-400)}$ , наименьшее значение остаточного спектра  $\varepsilon(\lambda)_2$  будет при  $\lambda = 400$  нм, где  $\varepsilon(400)_2 = 0$ , то есть в минимуме и  $\sigma(400)_{\text{взв}} = 0$ . Получается, что вычитать нечего и, таким образом, очередной остаточный спектр  $\varepsilon(\lambda)_3$  будет по существу равен спектру  $\varepsilon(\lambda)_2$ . Но в [1] этого не замечают (?).

В подобной ситуации нет смысла обсуждать последующие процедуры вычитания масштабированных эталонных спектров для определения концентрации других веществ.

При представлении нового метода положено демонстрировать его работоспособность. Например, испытать метод на модельных спектрах из работы [2]. Либо смоделировать тестовый спектр показателя ослабления света водой, содержащий «эталонные» спектры всех находящихся в воде веществ с учетом их реальных (а не воображаемых) спектральных особенностей и относительного спектрального вклада каждого вещества в общий показатель ослабления. В [1] таких тестовых данных нет, и понятно почему. Приведенный в конце статьи [1] спектр пробы воды из Севастопольской бухты и остаточные спектры после соответствующих процедур вычитания (спектры даны в условном масштабе без указания единиц измерения) демонстрируют лишь работоспособность программного обеспечения.

И еще, в [1] нелады с терминологией. Термин «поглощение» часто используется как идентичный термину «ослабление», который, как известно, характеризует суммарный эффект поглощения и рассеяния света водой.

**Заключение.** Предлагаемый метод определения концентраций содержащихся в воде веществ по измеренному спектральному распределению показателя ослабления направленного света путем последовательного вычитания из него масштабированных эталонных спектров веществ построен на положениях о спектральном вкладе содержащихся в воде веществ в ослабление направленного света, противоречащих экспериментальным и теоретическим данным. Его применение дает искаженную информацию о содержании веществ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чепыженко А.И. Программное обеспечение для информационно-измерительной системы измерения спектра поглощения водной среды и расчета на его основе концентраций веществ в водной среде / А. И. Чепыженко, Ю. Т. Щетинин, С. Р. Суворов // Сб. науч. трудов / Системы контроля окружающей среды. – Севастополь: НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика», 2005.- С.117–120.
2. Оптика океана. Т. 1. Физическая оптика океана / Под ред. А. С. Монина – М.: Наука, 1983. – С. 208–235.
3. Шифрин К. С. Введение в оптику океана – Л: Гидрометеоиздат, 1983. – С. 193–196.