
ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 535.853

**ЛАБОРАТОРНЫЕ И ОКЕАНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ
РАСТВОРЕННОГО В МОРСКОЙ ВОДЕ КИСЛОРОДА**

© 2010 г. В. Л. Власов¹, Б. В. Коновалов¹, В. Е. Мошаров³, В. Н. Радченко³,
С. А. Ханаев², Д. В. Хлебников¹

¹ Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва

² Атлантическое отделение Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Калининград

³ Центральный аэрогидродинамический институт им. Н.Е. Жуковского, Жуковский

e-mail: dkhlebnikov@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2008 г., после доработки 18.06.2008 г.

Выполнены лабораторные и натурные океанологические исследования фотолюминесцентных сенсоров аэродинамического давления, разработанных в ЦАГИ, с целью создания высокочувствительного океанологического датчика кислорода, растворенного в морской воде. Фотолюминесцентный датчик обладает рядом преимуществ по сравнению с электрохимическими: на него не влияют электромагнитные поля, ионы тяжелых металлов, pH воды, сероводород, датчик не потребляет кислород и ему не нужна прокачка воды с постоянной скоростью. Создан макет фотолюминесцентного датчика со светодиодным возбуждением. При испытаниях макета в лабораторных условиях было получено, что приборная точность датчика 0.05 мл/л при быстрой реакции в воздухе (63% релаксация) 0.3 с. Сравнительные натурные испытания макета показали хорошее совпадение результатов с электрохимическим датчиком кислорода “SBE 43” фирмы “Sea-Bird Electronics” и определили пути совершенствования данного макета фотолюминесцентного датчика.

ВВЕДЕНИЕ

Более пятнадцати лет назад в Центральном аэрогидродинамическом институте имени профессора Н.Е. Жуковского (ЦАГИ) был разработан и внедрен в практику аэродинамического эксперимента новый бесконтактный метод измерения распределения давления воздуха на моделях летательных аппаратов (в аэродинамических трубах) по интенсивности индуцированной фотолюминесценции в специальной полимерной пленке, наносимой в качестве лакокрасочного покрытия на исследуемые поверхности модели.

В основе метода лежит явление тушения люминесценции возбужденных молекул органических люминофоров молекулами кислорода (находящимися в воздухе), открытого в 1935 г. Каутским и Хиршем [16, 17].

Первоначально это явление предполагалось использовать самими авторами по прямому назначению — для определения следов, то есть малых концентраций, кислорода. Значительно позже, благодаря исследованиям ЦАГИ, отправной точкой для которых послужили работы Л.И. Захарова и Т.И. Гришаевой из Ленинградского политехнического института [4–5, 15], это явление стали использовать для прецизионного измерения давления газа на испытываемых поверхностях моделей.

Принцип такого измерения состоит в том, что возбужденные светом соответствующей длины вол-

ны, молекулы люминофора могут излучать свет (люминесценцию) на большей длине волны или терять энергию, передав ее молекулам кислорода (тушение люминесценции), при этом доля теряемой энергии пропорциональна концентрации (подвижности) молекул кислорода в полимере. Поскольку согласно закону Генри концентрация молекул кислорода в полимерном слое прямо пропорциональна парциальному давлению кислорода над поверхностью полимера, то квантовый выход (интенсивность) люминесценции, а также ее “время жизни” обратно пропорциональны парциальному давлению (или, соответственно, концентрации) кислорода в среде, с которой контактирует люминесцентный сенсор, будь то газ или жидкость. Если концентрация кислорода в газе, как, например, в воздухе, остается постоянной, то интенсивность люминесценции, вследствие эффекта тушения, будет, соответственно, обратно пропорциональна давлению воздуха на испытываемых поверхностях моделей, покрытых люминесцентной пленкой.

Когда ЦАГИ в 1980 г. была начата разработка метода бесконтактного измерения распределения давления на моделях летательных аппаратов в аэродинамических трубах, фотолюминесцентных сенсоров, отвечающих всем требованиям аэродинамического эксперимента, еще не существовало, и ЦАГИ инициировал их разработку [19–20, 26].

Лучшими для аэродинамических применений оказались сенсоры на основе одного из производ-

ных пирена и силиконового каучука. Их отличает высокая стабильность, быстроедействие, большой квантовый выход, низкая температурная чувствительность и отсутствие температурных гистерезисов. Однако для возбуждения люминесценции требовалось УФ-излучение с длиной волны менее 350 нм и для аэродинамического эксперимента использовались соответствующие лазеры, поскольку компактных светодиодных источников на такую длину волны в то время не существовало. Позже появились аналогичные сенсоры с возбуждением в ближнем УФ и даже видимым светом, что открывало возможности создания автономных малогабаритных датчиков для измерения концентраций кислорода. Это сенсоры на основе комплексов рутения [13] и порфиринов металлов платиновой группы [9, 14].

Подобное сочетание свойств вышеописанных сенсоров как нельзя лучше отвечало требованиям натурального океанологического эксперимента, основанного на использовании зондов с многочисленными датчиками в условиях агрессивной среды, значительного и резкого перепада температур в термоклине и различных помех естественного и техногенного происхождения.

Поэтому для авторов ИО РАН представлялось совершенно очевидным попытаться применить именно разработанные и исследованные ЦАГИ фотолюминесцентные сенсоры по их прямому назначению для измерения концентрации растворенного в морской воде кислорода в качестве чувствительных элементов датчиков нового класса, технически совместимых с CTD-зондами фирмы “Sea-Bird Electronics” и оптическим nSTD-зондом “Ламина” [1, 7].

Это было тем более актуально, что принципиальная возможность создания таких датчиков была уже описана в литературе [2–4, 6, 9, 12, 13, 18, 21–25], а новый метод сулил ряд принципиальных преимуществ по сравнению с используемыми в океанологии традиционными электрохимическими методами (датчиками).

Эти преимущества заключаются в следующем.

Используемое в фотолюминесцентных сенсорах свойство молекул кислорода принимать энергию, вызывающую тушение люминесценции, является уникальным и обусловлено триплетностью основного состояния молекулы кислорода. Это свойство определяет уникальную избирательность сенсора к кислороду, что позволяет измерять сверхнизкие концентрации кислорода в присутствии неизвестных примесей. Кроме того, люминесцентные сенсоры не потребляют кислород, т.е. не требуют непрерывной массопередачи кислорода путем принудительной прокачки морской воды на поверхность сенсора для поддержания постоянного сигнала.

На люминесцентные сенсоры не влияют электромагнитные поля, изменение солености, параметра pH, концентрации ионов тяжелых металлов, газов CO₂ и H₂S и загрязнения чувствительного элемента. Особенно привлекает в фотолюминесцентных сенсорах возможность их работы в сероводородном слое (где электрохимические датчики через некоторое время теряют работоспособность). Кстати говоря, в присутствии H₂S непосредственно не работает также и титровальный объемный метод Винклера, поскольку требуется предварительное химическое связывание H₂S.

Наконец, фотолюминесцентные сенсоры могут использоваться как в воздухе, так и в воде, а это значит, что градуировку океанологических датчиков можно проводить простейшим образом в воздухе — задавая давление воздуха в герметичной камере.

Быстродействие (время релаксации) сенсора определяется толщиной слоя полимера h и коэффициентом диффузии кислорода в полимере D :

$$\tau_{rel} = \frac{4h^2}{\pi^2 D}. \quad (1)$$

Эта формула получена из решения уравнения диффузии с начальным условием в виде ступеньки парциального давления. Такая модель описывает релаксацию сенсора на ступенчатое изменение давления газа, содержащего кислород, и составила в эксперименте $\tau \sim 0.1$ с. Эта величина применима при измерении концентрации кислорода в газах, благодаря большому коэффициенту диффузии молекул в газовой среде. В воде, где коэффициент диффузии молекул кислорода сравним с коэффициентом диффузии в полимерах и почти на 4 порядка меньше чем в газе, постоянная времени τ любого датчика при зондировании будет больше чем в воздухе и будет определяться режимом обтекания датчика водой, зависящего от размера, формы датчика и расположения его относительно потока (см. ниже).

Совместные (ЦАГИ и ИО РАН) исследования по разработке нового типа фотолюминесцентного океанологического датчика, были начаты более 15 лет назад, однако в дальнейшем они в силу общеизвестных объективных обстоятельств были на длительное время прекращены. За это время за рубежом вместо отдельных авторских разработок макетов датчиков для различных естественно-научных исследований, например, гидробиологии [18], появились различного типа промышленные коммерчески доступные приборы. Так фирма Ocean Optics [30] производит лабораторные волоконно-оптические датчики концентрации растворенного кислорода, фирма Environmental Instruments [29] производит датчики для контроля сточных вод и рыбных прудовых хозяйств, а фирма “AANDERAA” [28] наладила производство датчиков в океанологическом исполнении. Одна-

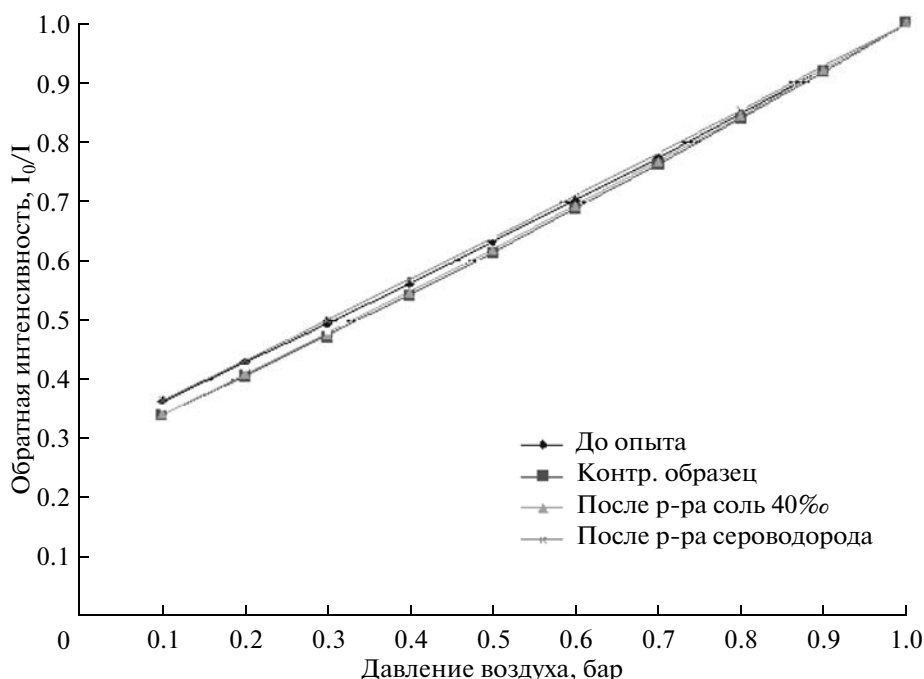


Рис. 1. Влияние пребывания в растворе соли и H_2S на градуировочную характеристику люминесцентного сенсора LPS-L2.

ко из-за большой постоянной времени (около 30 с) датчики фирмы “AANDERAA” не пригодны даже для измерения среднего значения распределения растворенного в морской воде кислорода в составе СТД зондов, не говоря уже о тонкоструктурных измерениях.

В настоящее время работы по исследованию технико-метрологических характеристик фотолюминесцентных сенсоров и созданию на их основе нового класса океанологических датчиков концентрации растворенного в морской воде кислорода возобновлены в рамках проекта № 22 ЦНТП “Разработка уникальных научно-исследовательских приборов и оборудования для учреждений РАН”.

В настоящей статье приводятся новые результаты лабораторных и натурных океанологических исследований фотолюминесцентных сенсоров, полученных после возобновления работ, так и выполненных (но не опубликованных) 15 лет назад, однако не потерявших своей актуальности из-за практически полного отсутствия публикаций по исследованию их технико-метрологических характеристик. Результатом этих исследований явилось создание апробированного в натурных условиях макета нового класса океанологического датчика для прецизионного измерения тонкой структуры растворенного в морской воде кислорода.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОКЕАНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Первое, что было исследовано — это влияние сероводорода и солёности воды на параметры сенсоров. Для этого снималась градуировочная кривая (зависимость интенсивности люминесценции от давления воздуха) сенсора, нанесенного на алюминиевую фольгу (исследовался сенсор марки LPS-L2, изготавливаемый фирмой “ОПТРОД” [31]). Затем образец делился на несколько частей, одна часть образца помещалась в раствор сероводорода, другая в раствор соли (40‰), третья, контрольная, хранилась на воздухе. После двух месяцев вновь снималась градуировочные кривые.

За два месяца нахождения образцов в растворах соли и сероводорода (что в десятки раз превышает их воздействие при океанологическом зондировании) существенных изменений в чувствительности не произошло. На рис. 1 показаны градуировочные кривые контрольного образца и образцов, находившихся в растворах сероводорода и соли. Графики построены в координатах Штерна-Фольмера: обратно-пропорциональная интенсивность от давления. В первом приближении, тушение люминесценции описывается в этих координатах линейной функцией.

Образец, находившийся в сероводороде, заметно пожелтел, интенсивность его люминесценции несколько уменьшилась, однако калибровочная кривая осталась практически без изменений. Рас-

хождения укладываются во временной дрейф характеристики сенсора.

Проверялась также гипотеза о тождественности градуировочной кривой в воде и в воздухе. Сенсор наносился на внутреннюю поверхность фотометрической кюветы флуориметра, в кюветном отделении которого могло задаваться давление воздуха. Регистрировалась люминесценция сенсора в вакууме и при атмосферном давлении, а также в воде, концентрация кислорода в которой находилась в равновесии с атмосферой, и в обескислороженной воде. В пределах погрешности флуориметра (менее 1%) чувствительности сенсора в воде и в воздухе совпали.

Когда появились фотолюминесцентные сенсоры на основе комплексов рутения и порфирина платины, они также исследовались на стойкость в морской воде и в сероводороде. Стабильность сенсоров на основе порфирина платины оказалась даже несколько выше, чем сенсоров на основе производных пирена, а сенсоры с комплексами рутения показали худшую стабильность. (Эти данные не приводятся.)

ПЕРВАЯ ПРОВЕРКА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СЕНСОРА В НАТУРНЫХ УСЛОВИЯХ

В 1991 г. образцы сенсора марки LPS-L2 были переданы в Атлантическое отделение ИО АН СССР для испытания в натуральных условиях. Испытания проводились в 23-м рейсе НИС "Витязь" в северной Атлантике и в Черном море. Сенсор, нанесенный на кварцевую пластинку, помещался в погружной флуориметр, в канал, предназначенный для регистрации флуоресценции растворенной органики [8]. Для возбуждения люминесценции сенсора использовалась импульсная ксеноновая лампа с фильтром УФС-6. Возбуждающее излучение и люминесценция образца проходили через слой воды толщиной около 1 см. Интенсивность люминесценции сенсора во флуориметре на несколько порядков превышала обычную интенсивность флуоресценции хлорофилла и РОВ. Точность измерения интенсивности люминесценции была около 5%.

В ходе рейса было проведено более 20 зондирований, причем около половины в Черном море с погружением зонда в сероводородный слой. Изменений свойств образцов в процессе испытаний обнаружено не было.

Условия обтекания морской водой изолированной фотолюминесцентной пластинки были практически идеальными и незначительно увеличивали измеренную на воздухе постоянную времени τ , равную ~ 0.3 с (см. рис. 2б).

Во время зондирования также осуществлялся отбор проб воды, и затем определялась концентрация кислорода методом Винклера.

На рис. 2а представлены примеры вертикальных профилей интенсивности люминесценции испытуемого образца пленки, помещенного во флуориметр, погружаемый на глубины от 0 до 150 метров. Профили были зарегистрированы на ст. 3573 в Черном море 21 августа последовательно через каждые 10 минут в период времени, начиная с 15 ч 20 м.

Из рисунка видно, что систематический тренд формы кривых отсутствует, тонкоструктурные особенности профилей изменяются хаотически и определяются, по-видимому, либо естественной мелко-масштабной изменчивостью поля концентрации растворенного кислорода, либо возможными неизученными мультипликативными шумами измерительного устройства.

В пользу 1-й версии говорит тот факт, что пульсации достигают максимальной амплитуды, превышающей в два раза погрешность измерения ($\sim 5\%$) при максимальном уровне интенсивности люминесценции и имеют ярко выраженный низкочастотный периодический характер (~ 0.1 Гц или 3–6 м по пространству), что для аппаратных шумов не характерно.

В пользу 2-й версии говорит слабая метрологическая изученность кратковременных и долгосрочных нестабильностей электронной аппаратуры.

Какая-либо градуировка или нормировка сенсоров в экспедиции не производилась. Результаты измерения интенсивности флуоресценции пересчитывались в концентрацию кислорода, исходя из приближения Штерна-Фольмера по формуле:

$$C_{ox} = A/I_{lum} + B, \quad (2)$$

где I_{lum} — интенсивность люминесценции образца, A и B — коэффициенты, которые находились по двум измерениям концентрации кислорода методом Винклера (использовались точки, где концентрация была максимальной и минимальной). Коэффициенты A и B определялись для каждой станции. Способ обработки экспериментальных данных никак не учитывал температурную чувствительность сенсора, а она для сенсора LPS-L2 может достигать $0.35\%/^{\circ}\text{C}$ при концентрациях кислорода близких к насыщению.

В качестве иллюстрации на рис. 3 показаны полученные профили вертикального распределения концентрации кислорода на ст. 3574 для 2-х зондирований с интервалом 2 часа. Здесь же приведены данные, полученные методом Винклера, и распределения температуры. Наибольшие различия люминесцентного метода и метода Винклера (около 1 мл/л) проявились в поверхностном слое, где температура сильно отличается от температуры нормировки. В точках, по которым вычислялись коэффициенты A и B , температура составляла 10 и 8°C , а температура у поверхности была 24°C , влияние температуры можно оценить примерно в 0.3 мл/л.

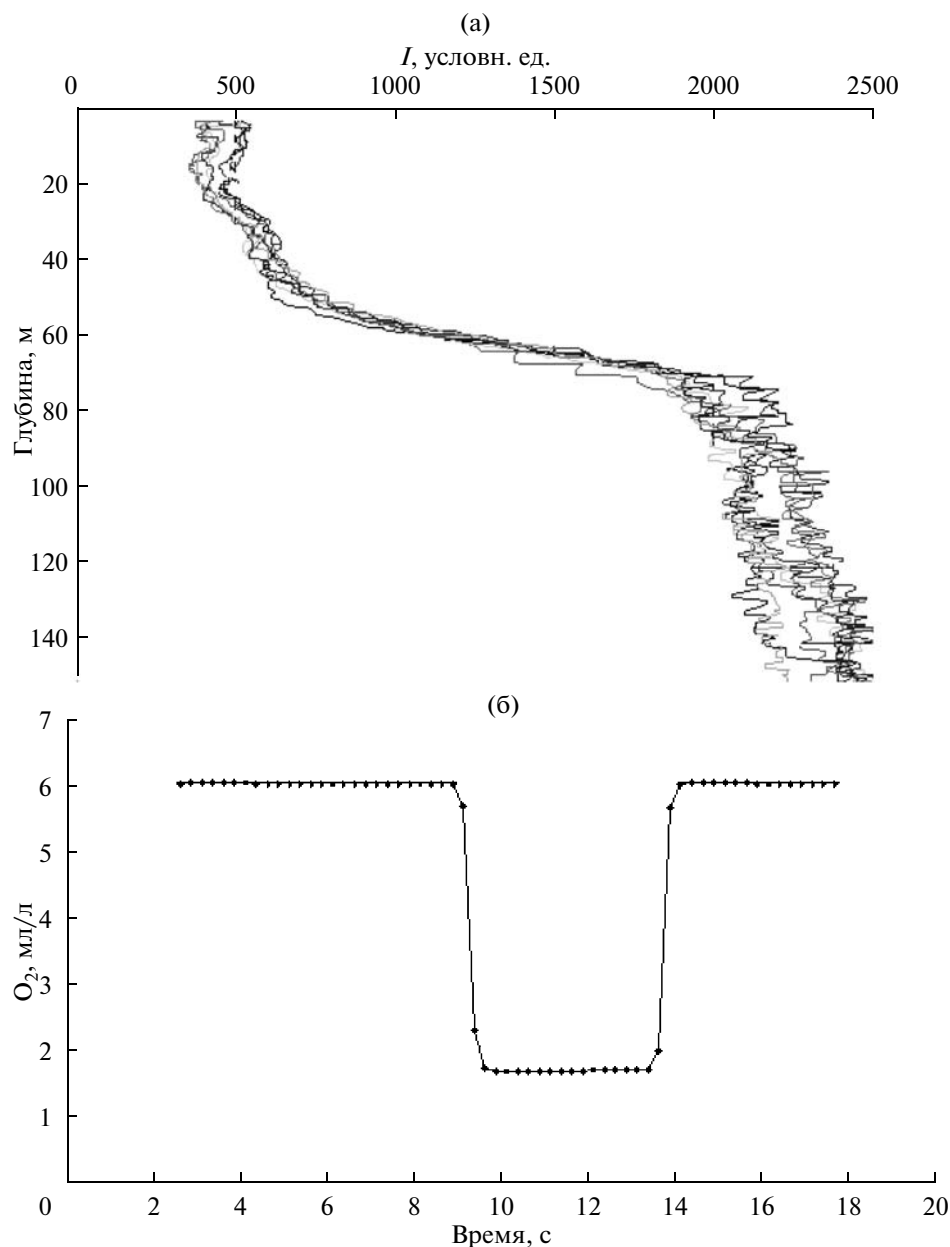


Рис. 2. (а) — Вертикальные профили интенсивности люминесцентного сенсора LPS-L2 на ст. 3573 (23-й рейс НИС “Витязь”, Черное море). (б) — Измерение быстродействия светодиодного датчика в воздухе.

Таким образом, уже первые натурные испытания показали перспективность фотолюминесцентных сенсоров для океанологических тонкоструктурных измерений концентрации кислорода.

РАЗРАБОТКА СВЕТОДИОДНОГО ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ДАТЧИКА

Прогресс в разработке светодиодов, их продвижение в синюю и УФ области спектра создают фундамент для широкого распространения фотолюминесцентных датчиков кислорода. На рынке пока еще нет достаточно мощных светодиодов на длины

волн < 350 нм, пригодных для возбуждения молекул пирена. Но уже широко доступны светодиоды с длиной волны излучения 390–400 нм. Это излучение хорошо возбуждает молекулы порфиринов металлов платиновой группы, которые также используются в кислородных сенсорах.

В качестве чувствительного элемента для разрабатываемого датчика была выбрана система порфирина платины в полибутилметакрилате.

Отличительной особенностью оптической системы датчика является то, что возбуждение и регистрация люминесценции сенсора осуществляется с одной стороны и, таким образом, ни воз-

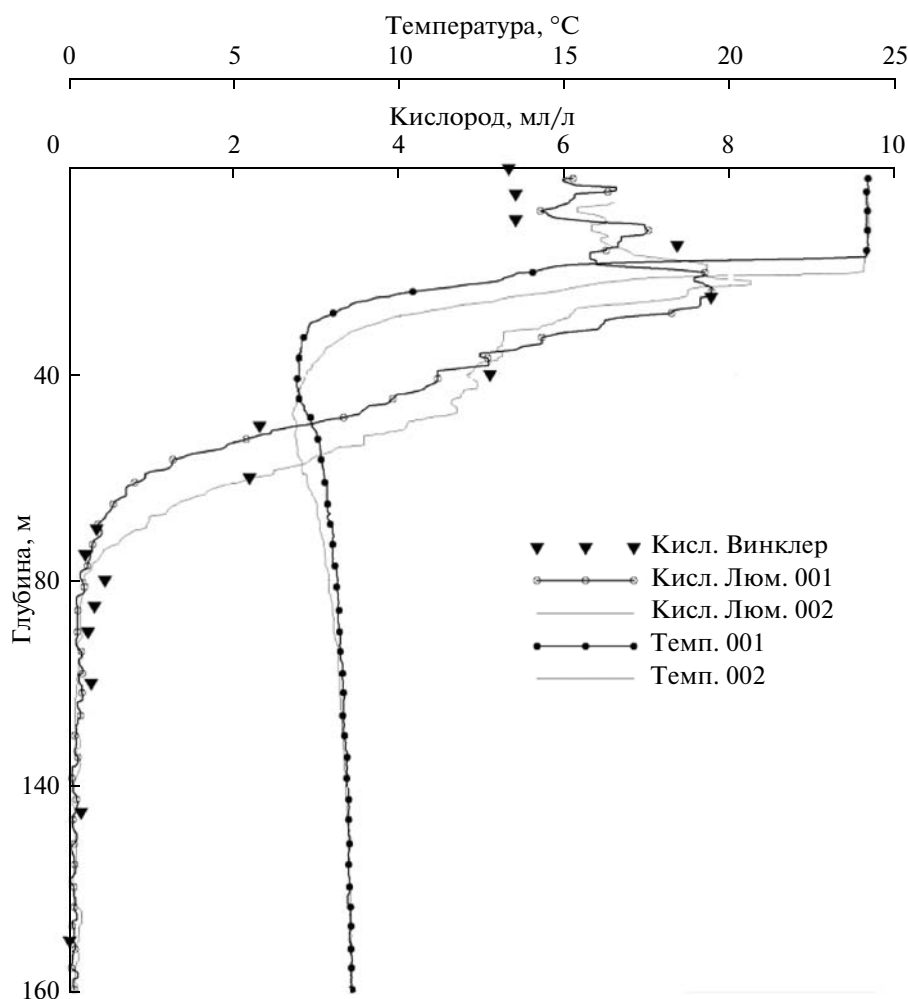


Рис. 3. Вертикальное распределение концентрации кислорода, рассчитанной по интенсивности люминесценции, и измеренной методом Винклера, а также распределение температуры, в Черном море (23-й рейс НИС «Витязь», ст. 3574, зондирования 001 и 002).

буждающее излучение, ни люминесцентный свет не проходят через исследуемую среду. Такая схема (см. рис. 4) позволяет исследовать мутные и непрозрачные среды.

Для исключения влияния нестабильности светового излучения на погрешность датчика макет датчика имеет два аналоговых канала: измерительный для регистрации люминесценции сенсора и опорный для регистрации интенсивности возбуждающего излучения, отношение сигналов на выходе которых не будет зависеть от нестабильности интенсивности источника света.

Оптическая схема обоих каналов симметрична. С целью увеличения сигнала для возбуждения используются два светодиода. На светодиоды были установлены синие светофильтры (СС-15), поглощающие «красный хвост» свечения светодиодов и такой же фильтр был установлен на опорный фотодиод, который регистрирует излучение, отраженное от окна. Перед измерительным фото-

диодом установлен красный светофильтр (КС-11), пропускающий свет с длиной волны >610 нм, излучаемый сенсором.

Излучение светодиодов модулируется с частотой примерно 500 Гц. Модуляция возбуждающего излучения необходима для использования принципа синхронного детектирования. Синхронный детектор устраняет все постоянные составляющие оптических сигналов и позволяет проводить измерения в условиях внешней подсветки, пока не происходит перегрузка электроники. Для дальнейшего уменьшения влияния внешнего света, чувствительный слой (2) на рис. 4 покрывался светопоглощающей мембраной (3), выполненной из силиконового каучука с наполнителем из газовой сажи. Толщины чувствительного и защитного слоев составляют примерно по 20 мкм.

На выходе датчика формируются напряжения прямо пропорциональные интенсивности света в каналах, которые могут быть измерены АЦП зон-

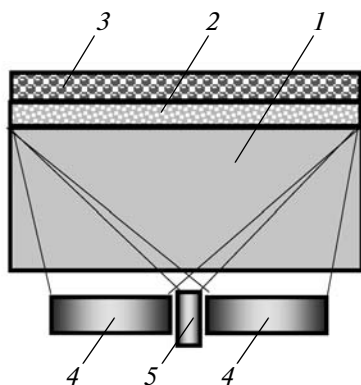


Рис. 4. Оптическая схема светодиодного датчика кислорода:

1 — кварцевое стекло, 2 — чувствительное люминесцентное покрытие, 3 — светозащитная мембрана, 4 — измерительный и опорный фотодиоды, 5 — светодиоды.

дов. Макет разработан так, что он может работать как в составе зонда “Ламина” [1], так и подключаться к зонду “SBE 19plus” фирмы “Sea-Bird Electronics”.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ СВЕТОДИОДНОГО ДАТЧИКА

В лабораторных условиях проводилась калибровка датчика по давлению воздуха и по температуре. Стекло с чувствительным слоем помещалось в кювету, где задавалось давление воздуха. Датчик вместе с кюветой помещался в термостат. При фиксированной температуре T менялось давление p , затем устанавливалась новая температура, и вновь изменялось давление. Давление изменялось в диапазоне от 0 до атмосферного (1 бар), а температура от 5 до 30°C.

В процессе градуировки находились функции:

$$\frac{I_0}{I} = \phi(T, p), \quad (3)$$

и ей обратная

$$\frac{p}{p_0} = f\left(T, \frac{I_0}{I}\right), \quad (4)$$

где $I = \frac{I_1}{I_2}$ — отношение сигналов измерительного I_1 и опорного I_2 каналов при p и T ,

$I_0 = \frac{I_{1,0}}{I_{2,0}}$ — отношение сигналов измерительно-го и опорного каналов при $p_0 = 1$ бар и $T_0 = 20^\circ\text{C}$.

Градуировочные функции (3, 4) аппроксимировались двумерными полиномами по каждой переменной.

Концентрация кислорода в воде c [мл/л] находилась по формуле:

$$c = \frac{750}{760} p C(T, S), \quad (5)$$

где $C(T, S)$ — равновесная концентрация кислорода в морской воде при давлении воздуха 760 мм рт. ст., температуре T [°K] и солёности S [‰] [27], p [бар] вычисляется по формуле (4) из показаний фотолюминесцентного датчика, а T и S подставляются в аппроксимационный полином $C(T, S)$ из показаний зонда “SBE 19plus”.

Время от времени (вследствие некоторой малой световой деструкции фотолюминесцентного сенсора — см. ниже) необходимо проводить нормировку датчика, то есть определять перед измерениями I_0 , что делается на воздухе при известных температуре T и атмосферном давлении P по градуировочной характеристике (3).

О стабильности фотолюминесцентного датчика можно судить по рис. 5, где приведены градуировочные кривые датчика при $T = 20^\circ\text{C}$ полученные через промежуток времени 6 месяцев, за это время датчик находился в работе не менее 20 часов. Здесь же приведена градуировка датчика с другим сенсорным стеклом (стекло № 2). Сенсорные покрытия на стеклах № 1 и № 2 изготавливались в разное время по одному рецепту из одних и тех же химреактивов. Различия в характеристиках, как видно из рисунка, незначительны.

Шумы и дрейфы аппаратуры соответствовали погрешности в измерении концентрации кислорода около 0.05 мл/л.

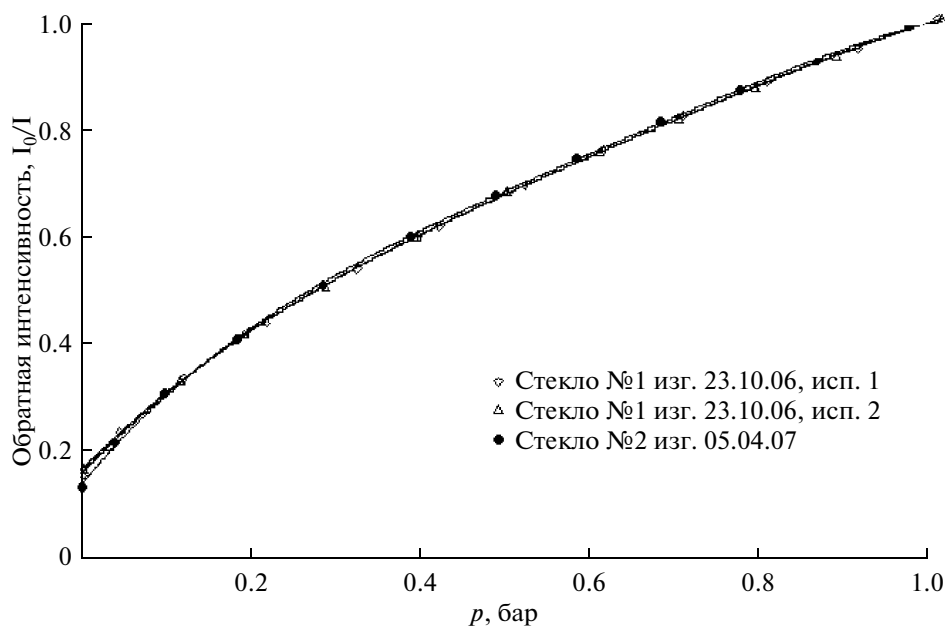


Рис. 5. Градуировочные характеристики макета фотолюминесцентного датчика со стеклами № 1 и № 2 и характеристика со стеклом № 1 через 6 месяцев, после лабораторных испытаний.

Измерялась также скорость фотодеструкции сенсора в условии 100% насыщения кислородом (т.е. при атмосферном давлении). Для этого датчик включался и работал без перерыва 8 часов. Скорость фотодеструкции (и, соответственно, уменьшение уровня сигнала с датчика, по величине которого измерялась концентрация кислорода), оказалась менее 0.3% в час. Это означает, что для обеспечения точности датчика ~1% его нормировку целесообразно производить не чаще, чем 1 раз через три часа работы. При падении величины сигнала за длительный период эксплуатации до неприемлемого уровня (~30%), когда нормировка уже не может обеспечить требуемую точность, необходимо иметь набор сменных фотолюминесцентных сенсоров — покрытых кварцевых стекол. Конструкция датчика обеспечивает их легкую оперативную замену.

Быстродействие датчика измерялось в воздухе путем резкого, ступенчатого изменения давления, и было найдено, что быстродействие датчика (3 τ) оказалось около 1 с (см. рис. 2б).

НАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ДАТЧИКА

Натурные испытания светодиодного фотолюминесцентного датчика проводились в июле 2007 г. на Черном море на базе Южного отделения ИО РАН (Геленджик, Голубая бухта). Люминесцентный датчик устанавливался на зонд “SBE 19plus” в паре со стандартным электрохимическим датчиком кислорода “SBE 43” фирмы “Sea-Bird Electronics”.

Зондирование проводилось с судна “Ашамба”, а также с пирса.

С пирса концентрация кислорода измерялась также электрохимическим прибором “Марк 302Э”, и один раз проводился замер концентрации кислорода методом Винклера. Зонд при помощи ручной лебедки погружался на глубину около 4 м и проводилась запись параметров по времени. К зонду прикреплялся чувствительный элемент прибора “Марк”.

При измерениях с пирса были обнаружены систематические расхождения в показаниях всех использовавшихся датчиков, причем показания люминесцентного датчика лежали между двух других. Проба по методу Винклера дала результат лежащий ближе всего к фотолюминесцентному датчику. Различия в показаниях фотолюминесцентного датчика со штатным датчиком “SBE 43” фирмы “Sea-Bird Electronics” составили 0.2 мл/л, а с методом Винклера менее 0.1 мл/л.

При зондировании было обнаружено, что в области больших градиентов температуры показания фотолюминесцентного датчика начинают сильно (до 30%) расходиться с показаниями штатного датчика, и затем в области малых градиентов температуры показания датчиков сближаются. Выяснилось, что измерительный и опорный каналы, несмотря на их конструктивную симметричность и электронную идентичность, по-разному чувствительны к температуре внутри датчика. Позже в лаборатории было установлено, что причина заключается в различной чувствительности к температуре измерительного и опорного фотодиодов в зависимости от длины световой волны, регистри-

руемого ими излучения (разного для измерительного и опорного канала).

Для исключения вышеуказанной динамической погрешности в процессе зондирования необходимо было знать текущее значение температуры внутри датчика и величину температурной несимметричности каналов. Первое могло быть определено по значению внешней температуры морской среды, измеряемой зондом, если бы удалось измерить постоянную времени релаксации температуры внутри датчика.

Для этого в одном из зондирований в фотOLUMИНЕСЦЕНТНОМ датчике стекло с сенсором кислорода было заменено стеклом с люминофором, нечувствительным к кислороду. Этот люминофор имеет сходный с чувствительным люминофором спектр излучения и абсолютно не реагирует на кислород. Исходя из результатов этого зондирования и простейшей модели теплопроводности:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau_i}(T_{ext} - T), \quad (6)$$

(где T_{ext} и T – соответственно, текущие значения температур в море и внутри датчика) по параметрам временной экспоненциальной зависимости

$I = \frac{I_1}{I_2}$ в слое скачка внешней температуры в тер-

моклине была определена постоянная времени релаксации температуры внутри датчика τ_i . Она оказалась равной 71.4 секундам. Зная температурную постоянную времени, температура внутри датчика вычислялась рекурсивным методом, начиная с начальной температуры зонда:

$$T_{i+1} = T_i + \frac{1}{\tau_i}(T_{ext,i} - T_i). \quad (7)$$

Для пересчета концентрации кислорода необходимо еще знать температурную зависимость электроники. Простейшую текущую поправочную функцию можно записать в виде:

$$\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{I_1}{I_2}\right)_{mes} \frac{1 + kT_{ext}}{1 + kT}, \quad (8)$$

(где $\frac{I_1}{I_2} = I$ входит в формулу (4) и, соответственно,

но, в формулу (5) для измерения концентрации кислорода, а $\left(\frac{I_1}{I_2}\right)_{mes}$ – отношение сигналов измерительного I_1 и опорного I_2 каналов, определяемых фотOLUMИНЕСЦЕНТНЫМ датчиком в процессе зондирования).

Коэффициент k определялся подбором, добиваясь в одном из зондирований наилучшего совпадения результата со штатным датчиком кислорода. Было получено значение коэффициента $k = 0.0124$. Результаты такой процедуры показаны на рис. 6, где приведены вертикальные распределения концентрации кислорода, получен-

ные штатным датчиком “SBE 43” фирмы “Sea-Bird Electronics” и фотOLUMИНЕСЦЕНТНЫМ датчиком (после исключения динамической погрешности путем введения текущей поправки по формуле (8)) в двух последовательных зондированиях через 10 минут. Как видно из рисунка, совпадение результатов измерения фотOLUMИНЕСЦЕНТНЫМ и штатным датчиком практически идеальное (расхождение менее 1%). При концентрации кислорода, близких к нулю, к сожалению, сигнал фотOLUMИНЕСЦЕНТНОГО датчика превысил диапазон измерения, и информация о концентрации кислорода получена не была.

Несмотря на столь впечатляющие результаты, следует, однако, отметить, что при аттестации фотOLUMИНЕСЦЕНТНЫХ датчиков промышленного типа, недопустимо и метрологически некорректно находить корректирующие поправки, определяющие точность датчика из результатов неконтролируемого натурного эксперимента, тем более методом подбора некоторых величин. Все технико-метрологические характеристики датчика должны быть определены в лабораторных условиях (в процессе внутризаводских испытаний). Независимые измерения коэффициента k в лабораторных условиях дали, однако, значительный разброс от 0.0082 до 0.02, что, по-видимому связано с невозможностью точного воспроизведения натуральных условий обтекания датчика, определяющее его постоянную времени и скорость изменения температуры внутри датчика. Полученное из лабораторных экспериментов среднее значение коэффициента $k = 0.0141$. Если это значение использовать в корректирующей формуле (8) вместо $k = 0.0124$ (полученное из натурного эксперимента), то максимальная относительная погрешность измерения концентрации

кислорода $\frac{dc}{c}$ или разница между концентрациями, измеренными фотOLUMИНЕСЦЕНТНЫМ и штатным датчиком, может быть оценена по нижеследующей формуле (9) и составит также приемлемую величину +2.5%:

$$\frac{dc}{c} = \frac{dk}{k} \frac{(T_{ext} - T)k}{(1 + kT_{ext})(1 + kT)} \cong +2.5\%. \quad (9)$$

Здесь $dk = 0.0141 - 0.0124 = 0.0017$; $k = 0.0124$; $\frac{dk}{k} = 13.7\%$; $T_{ext} - T = 20^\circ\text{C}$; $T = 10^\circ\text{C}$.

Однако, использование крайних значений коэффициента k из лабораторного эксперимента (0.0082 и 0.02) приводит уже к значительной погрешности корректировки (при $k = 0.0082$ $\frac{dc}{c} = -5.3\%$, при $k = 0.02$ $\frac{dc}{c} = +9.6\%$).

Таким образом, использование лабораторных значений коэффициентов k для корректировки не-

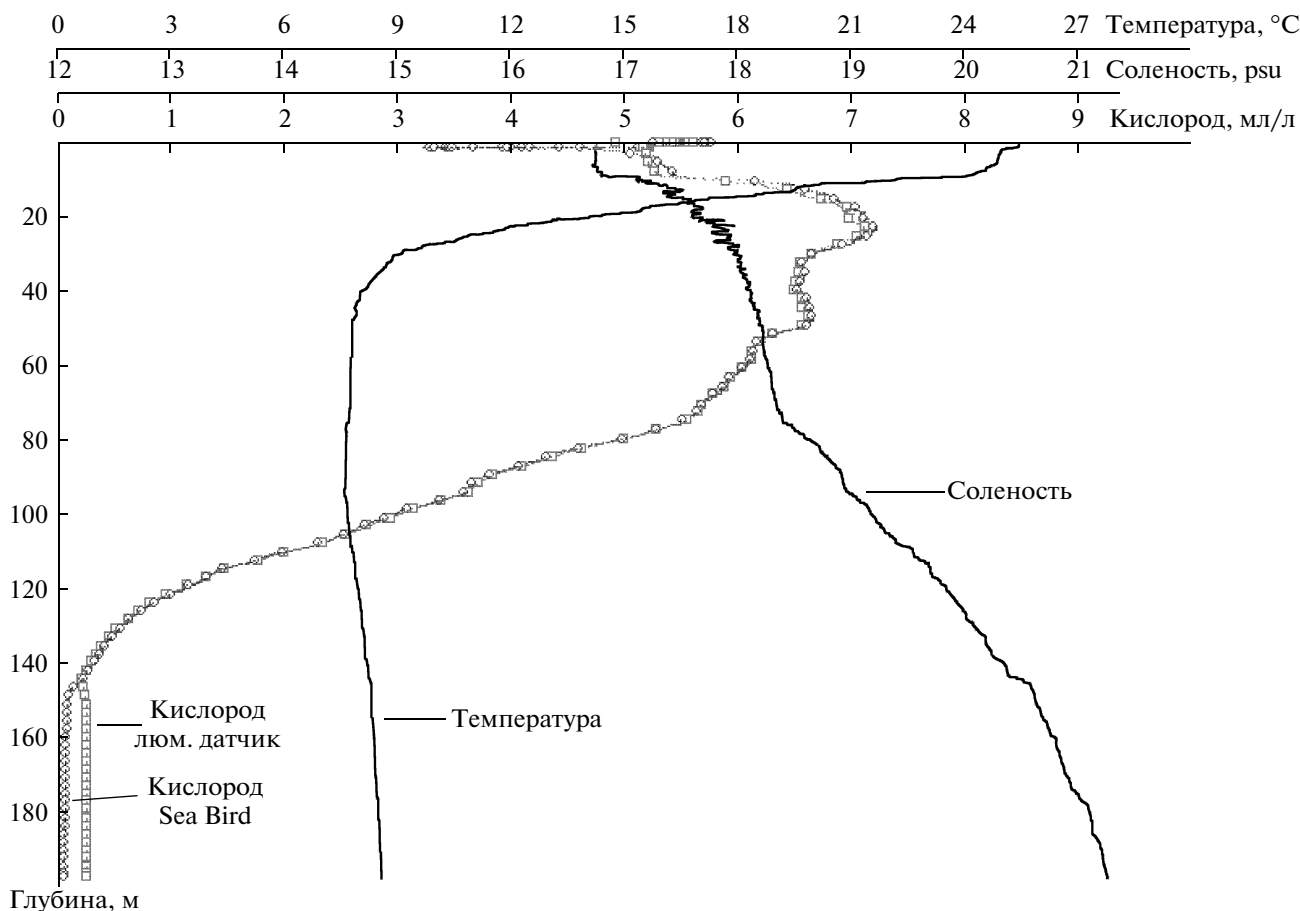


Рис. 6. Вертикальные распределения концентрации кислорода, полученные штатным датчиком “SBE 43” фирмы “Sea-Bird Electronics” и светодиодным датчиком в Черном море в 2007 г.

допустимо, а использование коэффициента $k = 0.0124$ из результатов натурного эксперимента в силу вышеизложенного следует рассматривать лишь как некоторый паллиатив повышения точности датчика.

Радикальным (и единственно приемлемым с точки зрения автономности датчика) решением вопроса является полное исключение корректирующих процедур путем сведения к минимуму (порядка нескольких процентов) вышеуказанной систематической динамической погрешности за счет значительного уменьшения температурно-спектральной несимметрии каналов датчика и времени релаксации температуры внутри датчика.

Это может быть достигнуто (и является основной задачей доработки датчика по результатам натурных испытаний) путем установки перед опорным фотодиодом так называемого оптического трансформатора, преобразующего УФ-излучение с длиной волны 400 нм в красный свет той же длины волны, которую принимает измерительный фотодиод и увеличением коэффициента температуропроводности корпуса датчика за счет изменения его конструкции и марки металла.

Проведенные предварительные эксперименты с оптическим трансформатором и измененной конструкцией датчика показывают возможность снижения вышеуказанной систематической динамической погрешности до ~2% без каких-либо корректирующих процедур. Вышеуказанным доработкам датчика и его окончательным технико-метрологическим характеристикам, апробированным в натурных условиях, будет посвящена отдельная статья.

В заключении следует также отметить отсутствие тонкой структуры на полученном с помощью фотолуминесцентного датчика профиле вертикального распределения кислорода. Его идеальное совпадение с сравнительно медленным штатным датчиком ($\tau_{rel} \sim 6$ с) позволяет утверждать, что постоянная времени фотолуминесцентного датчика в воде, как уже упоминалось выше, оказалась значительно больше измеренной в воздухе. Были проведены расчеты релаксации концентрации кислорода при движении датчика в воде путем численного решения уравнений Навье-Стокса для обтекания датчика. Полученные результаты говорят о том, что причина столь большого времени релаксации кроется в неудачной конструкции крепления стекла. Фото-

люминесцентный сенсор, нанесенный на стекло, находился на дне небольшого цилиндрического углубления, что способствовало возникновению застойной отрывной зоны над чувствительным элементом и сильно затрудняло массообмен придонной области цилиндрического углубления с основным потоком. Сейчас конструкция крепления стекла уже исправлена. Этот расчет и оптимизация формы датчика также будут отражены в вышеупомянутой отдельной статье.

Планируется также оснастить модернизированный датчик сменными стеклами с двумя типами сенсоров различающихся чувствительностью. Наряду с сенсором, описанным в данной работе, будет использоваться сенсор с чувствительностью в 10 раз больше. Сенсор разработан на основе порфирина палладия, “вакуумное” время жизни которого в 10 раз больше, чем у порфирина платины. Этот сенсор из-за сильного тушения не может использоваться для измерения больших концентраций (>10% насыщения) кислорода, но ожидается, что точность измерения низких концентраций будет 0.005 мл/л. Такая точность необходима для исследования редокс-слоя Черного моря [10, 11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Власов В.Л. Физические принципы измерения тонкой структуры термодинамических полей океана по показателю преломления морской воды // Сб. статей ИО АН СССР. Вихревые линзы и фронты в северо-восточной Атлантике. М.: ИО АН СССР, 1991. С. 214–227.
2. Гришаева Т.И., Захаров А.И. Потенциальные возможности использования люминесцентного датчика для определения концентрации растворенного в воде кислорода // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 3. С. 1333–1341.
3. Джагаров Б.М. Механизм и динамика тушения молекулярным кислородом возбужденных электронных состояний органических молекул // Тез. докл. Междунар. симп. по фотохимии и фотофизики молекул и ионов, посвящ. 100-летию со дня рожд. акад. А.Н. Теренина. Санкт-Петербург, 29 июля–2 авг., 1996. Т. 2. СПб.: Гидрометеиздат, 1996. 153 с.
4. Захаров И.А., Алесковский В.Б. Автоматический прибор для непрерывного определения кислорода в газах: Патент СССР – SU 185108 A. 1964.
5. Захаров И.А., Алесковский В.Б., Гришаева Т.И. Изменение времени жизни адсорбированных молекул при тушении кислородом // Опт. и спектр. 1974. Т. 36. 925 с.
6. Захаров А.И., Гришаева Т.И. Флуоресцентный сенсор для определения растворенного в воде кислорода // Журн. анал. химии. 1996. Т. 51. № 8. С. 888–890.
7. Институт океанологии РАН <http://www.ocean.ru>.
8. Карабашев Г.С., Ханаев С.А. Подводный многоканальный флуориметр для морских экологических исследований // Журн. прикл. спектр. 1988. Т. 49. № 3. С. 515–518.
9. Папковский Д.Б. Металлокомплексы порфиринов, чувствительный элемент для оптического определения кислорода в жидкой или газовой среде и способ определения кислорода // Изобретения. 1996. № 22. С. 182–183.
10. Стунжас П.А. О строении зоны взаимодействия аэробных и анаэробных вод Черного моря по измерениям безмембранным датчиком кислорода // Океанология. 2000. Т. 40. № 2. С. 539–545.
11. Стунжас П.А., Якушев Е.В. О тонкой гидрохимической структуре редокс-зоны в Черном море по результатам измерений открытым датчиком кислорода и по батометрическим данным // Океанология. 2006. Т. 46. № 5. С. 672–684.
12. Apparatus for partial oxygen pressure measurement in liquids and gas: Patent FR 2244171, 1974.
13. Bacon J.R., Demas J.N. Apparatus for oxygen determination: Patent US 5030420, 1986.
14. Gouterman M., Kavandi J., Gallery J., Callis J. Surface Pressure Measurement by Oxygen Quenching of Luminescence: Patent US 5186046, EP 0472243 A2, date of filing 20.08.90.
15. Zakharov I.A., Aleskovsky V.B. Phosphorescence of tryptophan on silica and its quenching by oxygen // J. Appl. Spectr. 1964. № 1. 348 p.
16. Kautsky H., Hirsch H. Detection of Minutest Amounts of Oxygen by Extinction of Phosphorescence // Z. Anorg. Chem. 1935. V. 222. P. 126.
17. Kautsky H. Quenching of Luminescence by Oxygen // Trans. Faraday Soc. 1939. V. 35. 216 p.
18. Klimant L. Fiber-optic oxygen microsenors, a new tool in aquatic biology // Limnol. And Oceanogr. 1995. V. 40. № 6. P. 1159–1165.
19. Mosharov V., Kuzmin M., Orlov A. et al. Method and Device for Determining Field of Pressure of Continuous Fluid Medium on the Surface of an Object: Patent EP 0478780 B1, date of filing 12.04.90.
20. Mosharov V., Kuzmin M., Orlov A. et al. Luminescent Pressure Sensitive Composition: Patent EP 0558771 A1, date of filing 02.03.92.
21. Lee S., Okura J. Optic sensor for oxygen using a porphyrin-doped solgel glass // Analyst. 1997. V. 122. № 1. P. 81–84.
22. Papkovsky D., Ponomarev O. Phosphorescent complexes of porphyrin ketones: optical properties and application to oxygen sensing // Anal. Chem. 1995. V. 6. № 22. P. 4112–4117.
23. Potyrailo R. Chemical sensing via evanescent wave excited fluorescence in chemically modified plastic-clad silica optical fibers. Pittsburg Conf. Presents PITTCON'96, Chicago, 1996. V. 1. Book Abstr. P. 1080.
24. Rosenzweig K. Fiber-optic sensor for determining dissolved oxygen. Pittsburg Conf. Presents PITTCON'96, Chicago, 1996. V. 1. Book Abstr. P. 1075.
25. Stanley C., Kropp J. Apparatus and method for continuously detecting oxygen in gas stream: Patent US 3725658, 1971.
26. Troyanovsky I., Sadovskii N., Kuzmin M. et al. Set of Luminescence Pressure Sensors-LIPS for Aerospace Research., 1st European Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors, Graz, Austria, April

- 1992 // Sensors and Actuators B, 1993 № 11. P. 201–206.
27. UNESCO. International Oceanographic Tables V. 2. National Institute of Oceanography, Wormley and UNESCO. Paris, 1985. 141 p.
28. Aanderaa Data Instrunts <http://www.aanderaa.com>.
29. Environmental Instruments <http://www.thefluoroprobe.com>.
30. Ocean Optics <http://www.oceanoptics.com>.
31. Optrod Ltd. <http://www.optrod.com>.

Laboratory and Oceanological Researches of Photoluminescent Sensors of Oxygen Dissolved in Sea Water

**V. L. Vlasov, B. V. Konovalov, V. E. Mosharov, V. N. Radchenko,
S. A. Khanaev, D. V. Khlebnikov**

Laboratory and natural oceanologic researches of photoluminescent sensors developed in CAGI, for the purpose of creation of the high-sensitivity gauge of the concentration of the oxygen dissolved in sea water there are executed. The photoluminescent gauge possesses a number of advantages in comparison with the electrochemical ones: it is not influenced by electromagnetic fields, ions of heavy metals, pH of water, hydrogen sulphide, the gauge does not consume oxygen and prorolling of water with constant speed is not necessary to it.

The breadboard model of the photoluminescent gauge with light-emitting diode excitation is created. During breadboard model test that have been in laboratory conditions there were reached that instrument accuracy of the gauge of 0.05 ml/l at speed in air (63% relaxation) is 0.3 s. Comparative natural test of the breadboard model have shown good coincidence of results to the electrochemical gauge of oxygen “SBE 43” of the firm “Sea-Bird Electronics” and have defined ways of perfection of the given breadboard model of the photoluminescent gauge.