

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПУТЕМ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ГРАФИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ В ЧИСЛЕННОМ ВИДЕ МЕТОДОМ НЕЛИНЕЙНОЙ АППРОКСИМАЦИИ ФУНКЦИЕЙ ЛОРЕНЦА

А.А. Решетов;

М.А. Галишев, доктор технических наук, профессор;

С.В. Шарапов, доктор технических наук, профессор.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

С целью оптимального использования информационных ресурсов спектрального анализа предложено проводить преобразование графической информации в численный вид методом нелинейной аппроксимации функцией Лоренца. Аппроксимация функцией Лоренца позволяет обрабатывать сложные спектры, состоящие из нескольких перекрывающихся пиков различной формы и интенсивности, и численно устанавливать индивидуальные признаки нефтепродуктов. Параметр интегральной интенсивности выделенных полос поглощения в инфракрасных спектрах и максимумов люминесценции объективно отражает соотношения между отдельными молекулярными структурами. Данный параметр может применяться в качестве идентификационного признака нефтепродуктов.

Ключевые слова: нефтепродукты, спектральный анализ, представление информации, нелинейная аппроксимация

USE OF INFORMATION RESOURCES OF THE SPECTRAL ANALYSIS BY SUBMISSION OF GRAPHIC INFORMATION IN THE NUMERICAL LOOK THE METHOD OF NONLINEAR APPROXIMATION BY LORENTZ'S FUNCTION

A.A. Reshetov; M.A. Galishev; S.V. Sharapov.

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

In work, for the purpose of optimum use of information resources of the spectral analysis it is offered to carry out transformation of graphic information to a numerical look a method of nonlinear approximation by Lorentz's functions. Approximation by Lorentz's function allows to process the difficult ranges consisting of several being blocked peaks of a various form and intensity and quantitatively to establish individual signs of oil products. Parameter of integrated intensity of the allocated strips of absorption in IR ranges and luminescence maxima objectively reflects ratios between separate molecular structures. This parameter can be applied as an identification sign of oil products.

Keywords: oil products, spectral analysis, submission of information, nonlinear approximation

Производство криминалистической экспертизы материалов, веществ, изделий в особенности таких сложных по составу и разнообразию, как нефтепродукты, является важным этапом сложного, многоступенчатого процесса раскрытия и расследования преступления, в частности, пожаров и поджогов, фальсификации нефтепродуктов, загрязнения окружающей среды, дорожно-транспортных происшествий. Одной из важнейших задач, решаемых при этом, является идентификация нефтепродуктов с целью установления

индивидуально определенного источника их происхождения. Изучение материальной обстановки на месте происшествия даже при условии реализации всех современных достижений науки и техники неизбежно включает действия конкретного лица – эксперта. В основе криминалистического материаловедения лежат, в основном, данные, получаемые экспериментальным путем. Проводимое экспертом исследование является сложным творческим процессом, в котором не последнюю роль играет умение эксперта, освоение им современных эффективных методов исследования. При этом обоснованность и достоверность делаемых экспертами выводов не всегда поддается проверке, поскольку основывается в том числе и на эвристических методах.

Первым этапом изучения элементов вещной обстановки является декомпозиция, то есть замена решения целостной задачи решением серии более простых локальных задач, обязательно взаимосвязанных предметом исследования. По отношению к изучению нефтепродуктов на этапе декомпозиции отбираются некоторые аналитические признаки, отображающие определенные свойства данного нефтепродукта. На этапе анализа происходит накопление первичного «массива» данных, среди которых уже можно вести поиск идентификационных признаков. Наиболее сложный компонент этого этапа – осознанный выбор логически определенных составляющих элементов аналитической информации, за которыми всегда должен стоять реальный физический смысл. Такой выбор осуществляется путем последовательного сужения объема генеральной совокупности. Выбранные элементы представляют собой семантические единицы (знаки). На основе совокупности выделенных знаков строится абстрактная формальная структура, которая с большим или меньшим уровнем надежности соответствует реальной физической сущности изучаемого объекта. На этапе синтеза выделенные идентификационные признаки сличаются с аналогичными признаками образцов сравнения. Здесь важным звеном являются критерии сходства-различия признаков и соответствующих им свойств объектов. Каждая группа однородных по своей природе свойств образует информационное поле. Система взаимосвязанных информационных полей образует информационное пространство, более или менее однозначно (с определенной степенью вероятности) характеризующее объект исследования.

Получаемые в результате физико-химических исследований спектры представляют собой двумерные графические образы в прямоугольной (декартовой) системе координат. Шаг дискретизации зависит от разрешающей способности прибора и от масштаба изображения. Современные химико-аналитические комплексы, оснащенные аналого-цифровыми преобразователями в сочетании с ПЭВМ, одновременно с аналоговым графическим представлением спектра создают цифровое отображение образа изучаемого вещества.

Во многих работах последних лет метод инфракрасной (ИК) спектроскопии признается одним из основных для идентификации нефтей и нефтяных загрязнений [1]. Наиболее важными для нефтей и нефтяных фракций можно считать полосы поглощения валентных колебаний С-Н связей в диапазоне $2800\div 3100\text{ см}^{-1}$ [2]. На рис. 1 показан ИК-спектр образца экстракта нефтяного загрязнения на песчано-глинистой почве в диапазоне $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$. Приведены координаты максимумов полос поглощения в величинах волнового числа (см^{-1}) и оптической плотности. Как видно, полосы поглощения взаимно перекрываются друг с другом. Это обстоятельство значительно усложняет количественные расчеты.

Интервал ИК-спектра в области $600\div 1200\text{ см}^{-1}$ многими исследователями признается в качестве наиболее интересного для идентификации нефтей. В последнее время данную область ИК-спектра называют областью «отпечатков пальцев» (фингерпринтов). На рис. 2 представлен спектр образца нефти из трубопровода ООО «Балтнефтепровод». В результате сильного взаимодействия колебаний различных молекулярных группировок отнесение полос к отдельным связям не всегда оказывается возможным, полосы взаимно перекрываются, но общий вид спектра является характеристикой ядерного состава (скелета) молекулы в целом. Полностью разрешенные спектры возможно получить лишь для индивидуальных веществ.

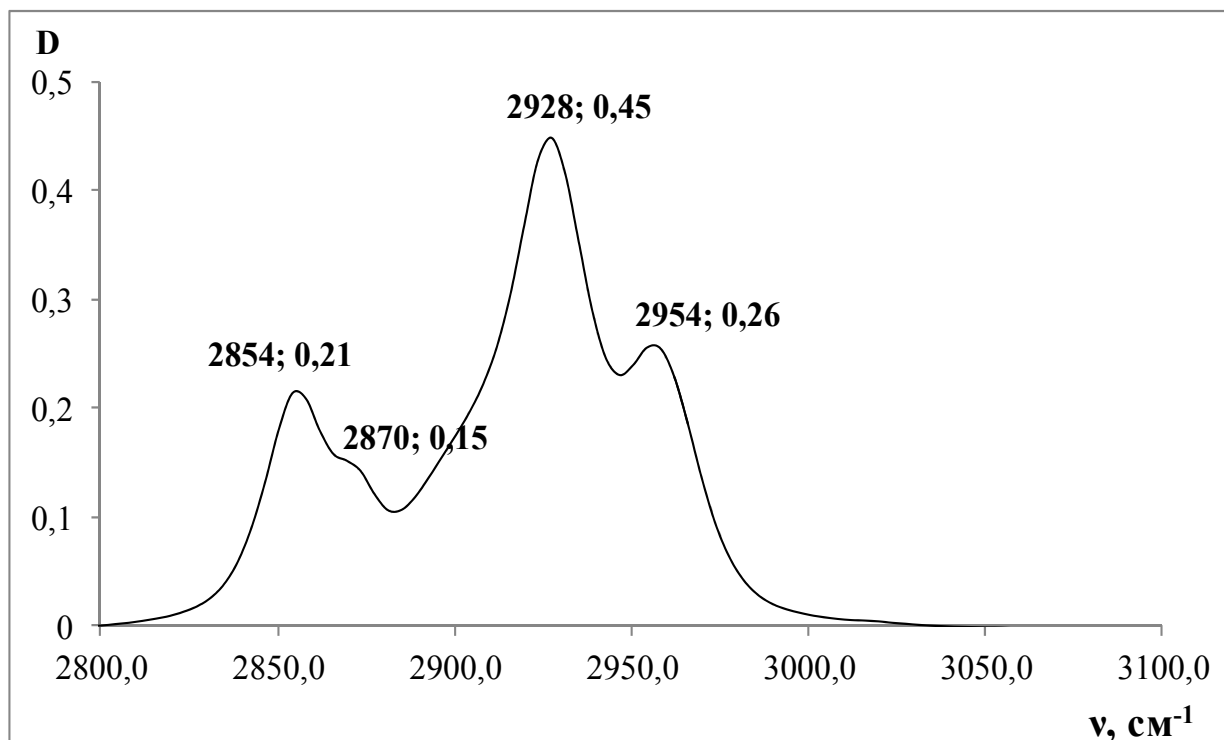


Рис. 1. ИК-спектр образца экстракта нефтяного загрязнения на песчано-глинистой почве в диапазоне 2800–3100 cm^{-1}

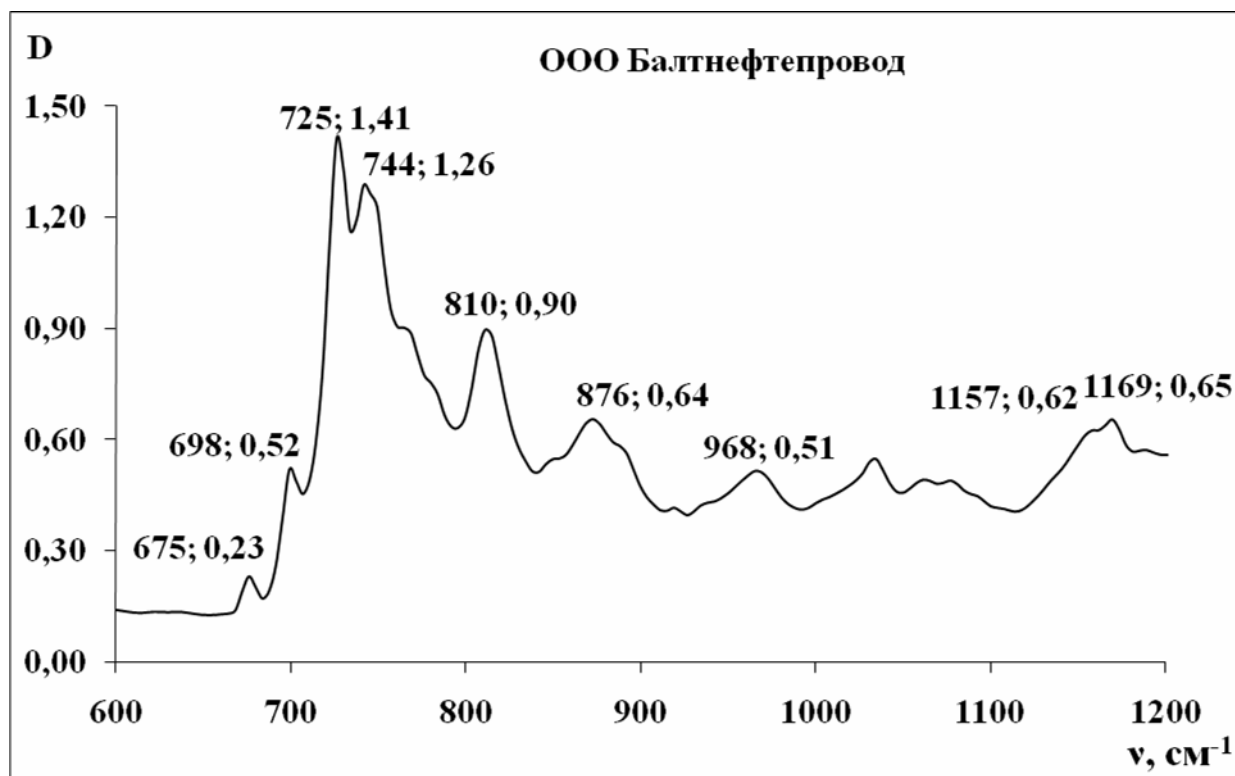


Рис. 2. ИК-спектры образца нефти из трубопровода ООО «Балтнефтепровод» в диапазоне 600–1200 cm^{-1} (фингерпринтная область)

Спектры люминесценции имеют более простой вид, по сравнению с ИК-спектрами. Здесь, как правило, говорят не о спектральных полосах, а о зонах спектральных максимумов, которые чаще всего перекрываются. Таких спектральных максимумов удастся выделить от одного до пяти – семи, редко больше. Принадлежность спектральных максимумов к определенным молекулам или молекулярным структурам не носит индивидуального характера. Совпадение спектральной кривой исследуемого вещества со спектральной кривой образца сравнения свидетельствует о совпадении составов ароматических углеводородов в двух веществах. Такое совпадение может являться диагностическим признаком.

На рис. 3 приведен сводный спектр люминесценции экстрактов автомобильного бензина АИ-95 и дизельного топлива из образцов песчано-глинистой почвы. Графические образы этих нефтепродуктов имеют визуально фиксируемые существенные различия. В цифровом виде данные различия, выражающиеся в различных координатах спектральных максимумов. Таким образом, нефтяные загрязнения почвенных отложений достаточно уверенно диагностируются по типу нефтепродукта в информационном поле, формируемом методом люминесцентной спектроскопии. При этом не требуется ассоциировать отдельные спектральные максимумы с определенными молекулярными структурами.

Для интерпретации спектральных данных в настоящей работе использована нелинейная аппроксимация спектров функцией Лоренца [3]. С ее помощью можно определить ширину пиков, значение функции в точке максимума и интегральную интенсивность (площадь под кривой).

Функция Лоренца имеет вид:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{4(x - x_c)^2 + \omega^2} ,$$

где y_0 – смещение; x_c – длина волны (частота, волновое число) спектрального максимума; ω – полуширина спектрального максимума, нм; A – интегральная интенсивность спектрального максимума (площадь, ограниченная спектрально кривой).

Разница между значением функции в точке максимума и смещением образует высоту спектрального максимума:

$$H = y - y_0.$$

В точке спектрального максимума, при $x = x_c$ интегральная интенсивность равна:

$$A = \frac{H \cdot \pi \cdot \omega}{2} .$$

Аппроксимация реализована в пакете Origin (программный продукт фирмы OriginLab Corporation, <http://originlab.com>) [3].

На рис. 4, 5 представлен ИК-спектр застарелого нефтяного загрязнения, изъятых из донных осадков Печерского моря вблизи поселка Варандей на территории одноименного нефтяного месторождения. Спектр снят в двух диапазонах волновых чисел: от 800 до 1800 см^{-1} и от 2700 до 3600 см^{-1} . Первый диапазон охватывает область спектра, в котором наблюдаются полосы поглощения ароматических и окисленных структур, а также деформационные колебания С-Н связей, во втором фиксируются полосы поглощения валентных колебаний С-Н связей различного характера и широкий размытый максимум поглощения гидроксильных групп. Всего указанным способом аппроксимации удалось выделить в ИК-спектре данного образца 13 полос поглощения.

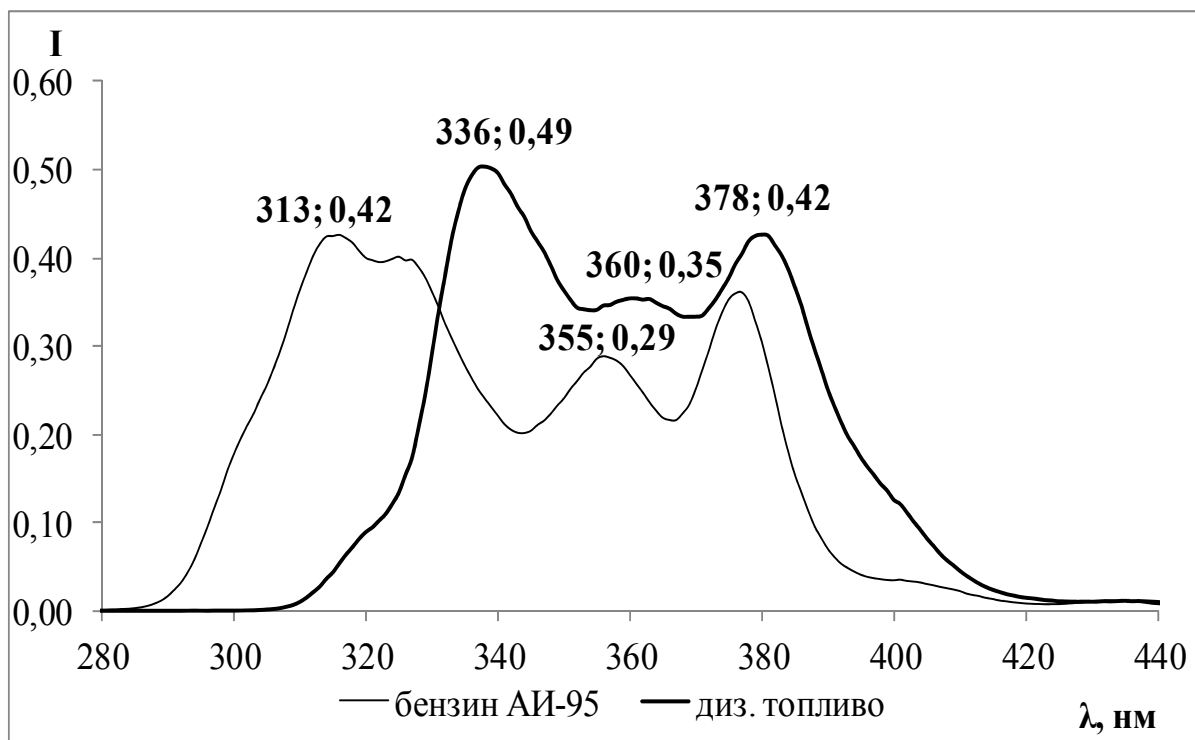


Рис. 3. Сводный спектр люминесценции экстрактов автомобильного бензина и дизельного топлива из почвенных отложений

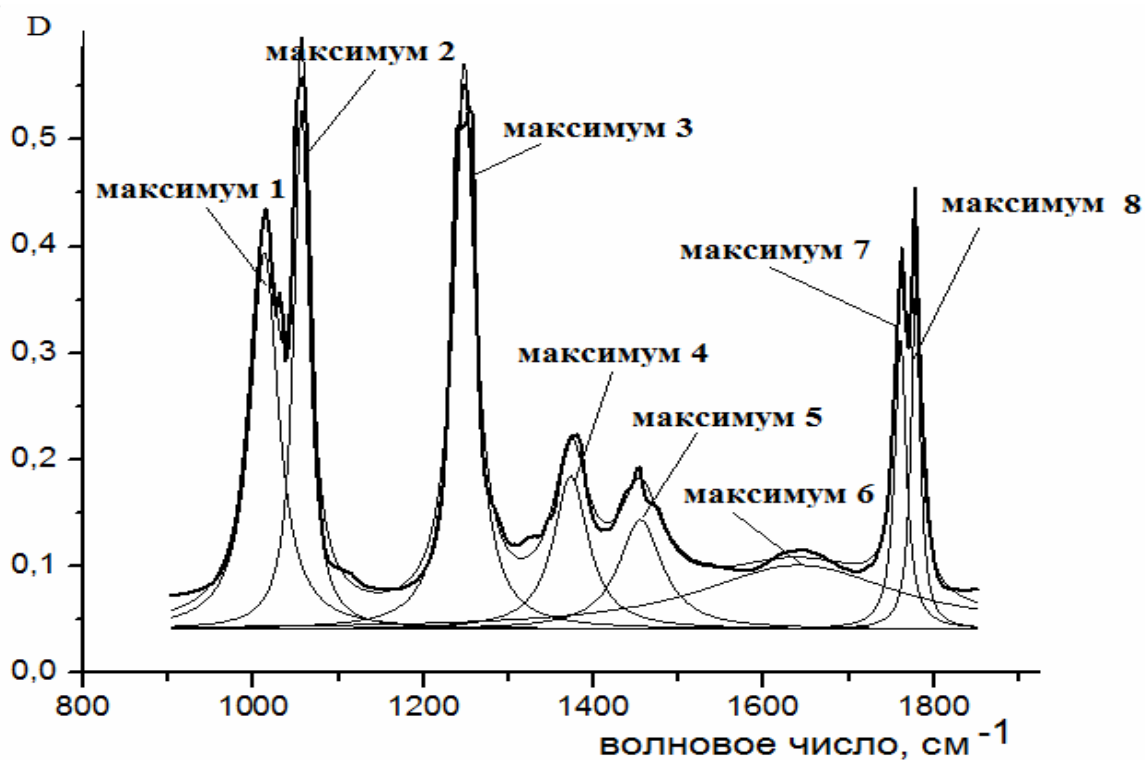


Рис. 4. Аппроксимация функцией Лоренца ИК-спектра застарелого нефтяного загрязнения в диапазоне 900–1900 см⁻¹

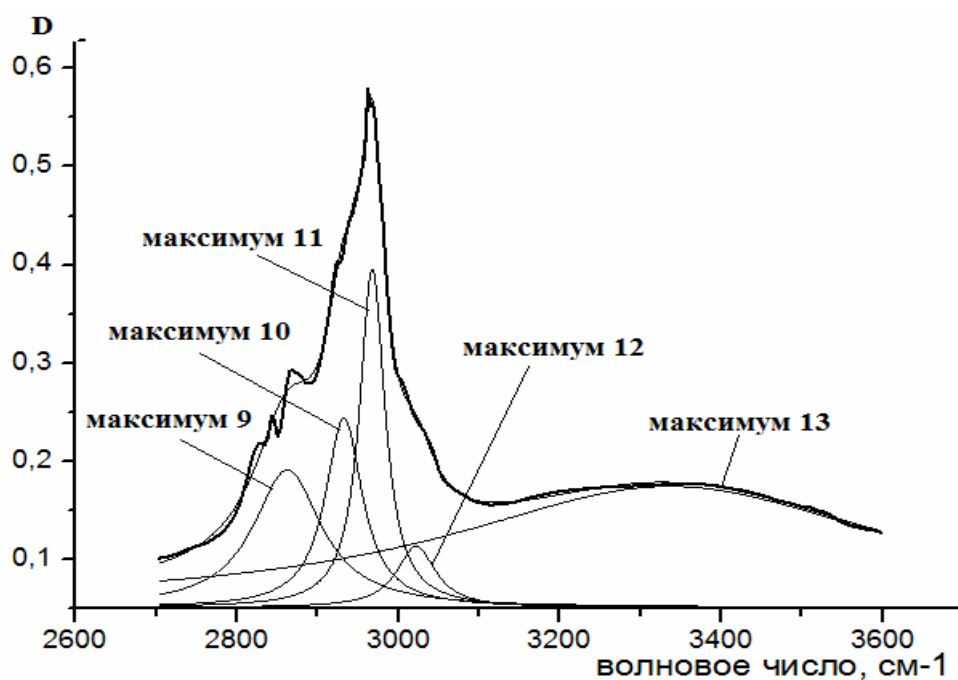


Рис. 5. Аппроксимация функцией Лоренца ИК-спектра застарелого нефтяного загрязнения в диапазоне 2700–3600 см⁻¹

На рис. 6, 7 показаны аппроксимирующие функции спектров люминесценции экстрактов нефтепродуктов, содержащихся в почвенных отложениях. При аппроксимации функцией Лоренца, как и при обработке ИК-спектров, удастся разделить очень близкие и практически неразрешенные спектральные максимумы. Положение максимумов совпадает с максимумами на исходном спектре. Полосы поглощения отдельных молекулярных структур, сформированные преобразованием Лоренца, полностью вписываются в площадь поля под исходным спектром. В спектрах люминесценции моторных топлив и автомобильных технических жидкостей удалось выделить два – четыре спектральных максимума в диапазоне 300–480 нм.

Предлагаемый способ обработки спектров позволяет проводить идентификацию нефтей и нефтепродуктов для судебно-экспертных исследований. Информация, получаемая при этом, характеризуется наличием четких количественных критериев, в отличие от используемых в настоящее время способов визуального сличения спектров.

Следует отметить, что качественный состав ИК-спектров необработанных нефтепродуктов различается незначительно. Имеется двоякая полоса поглощения 2856, 2871 см⁻¹ у светлых нефтепродуктов. Выделение дуплетной полосы оказалось возможным только путем использования аппроксимации функцией Лоренца. В ИК-спектрах мазута и сырой нефти, вследствие сложного состава этих веществ, указанный дуплет полос поглощения заменяется полосой 2856 см⁻¹. Информацию, имеющую более высокую идентификационную значимость, можно получить, исследуя ИК-спектры нефтепродуктов, преобразованных под влиянием внешнего воздействия, например, факторов биodeградации, окисления, термического преобразования. Так, в диапазоне 900–1200 см⁻¹, помимо полос деформационных колебаний С-Н групп 1370 и 1460 см⁻¹, в спектре деградированного нефтепродукта наблюдаются гораздо более интенсивные полосы 1250, 1640 см⁻¹ и др. В диапазоне 2800–3600 см⁻¹, помимо полос 2860, 2930, 2970 см⁻¹, имеется отчетливая полоса 3020 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям ароматических С-Н связей и интенсивный максимум поглощения в районе 3300 см⁻¹, связанный с гидроксильными группами. Наличие указанных максимумов поглощения убедительно свидетельствует о высокой ароматичности и содержании окисленных структур. Важно отметить, что ИК-спектр данного нефтепродукта в диапазоне 2800–3100 см⁻¹ имеет очень сложный характер, который удастся расшифровать,

используя только преобразование Лоренца. Особый характер ИК-спектров нефтепродуктов, преобразованных под воздействием внешних вторичных факторов, имеет важное идентификационное значение. Наличие подобных дериватов с наибольшей убедительностью подтверждается именно данными ИК-спектроскопии.

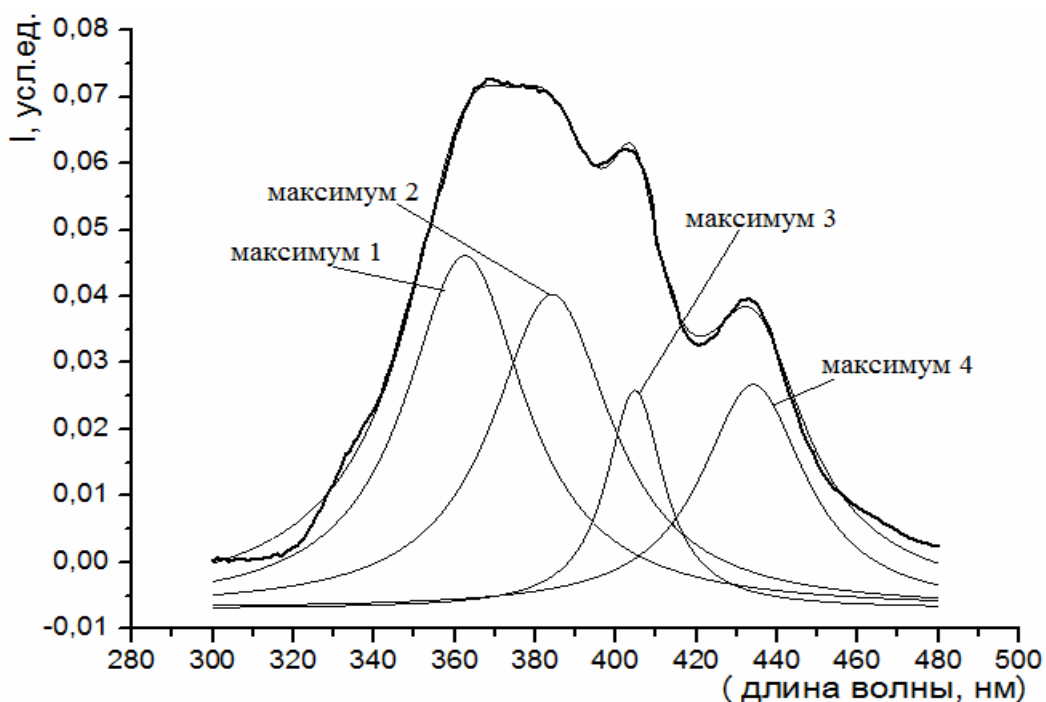


Рис. 6. Аппроксимация функцией Лоренца спектра люминесценции экстракта микроколичеств бензина АИ-92 ПТК

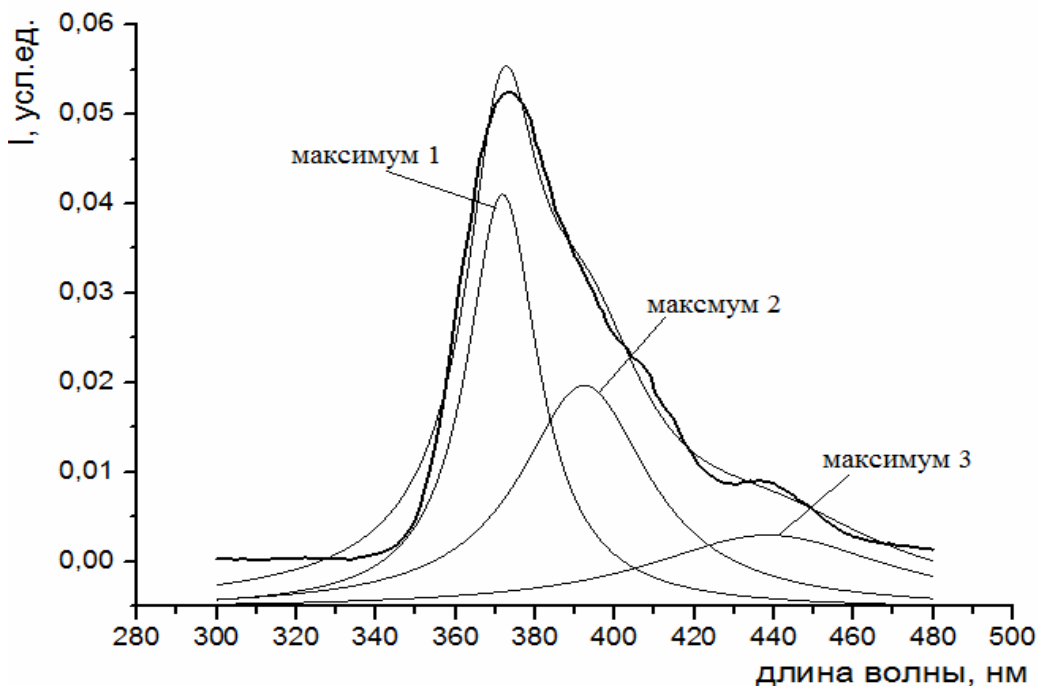


Рис. 7. Аппроксимация функцией Лоренца спектра люминесценции экстракта микроколичеств дизельного топлива

Спектры люминесценции исходных нефтепродуктов имеют более высокое идентификационное значение по сравнению с ИК-спектрами этих продуктов и позволяют выявить их существенные качественные различия. У автомобильных бензинов наиболее интенсивные максимумы люминесценции наблюдаются в интервале длин волн 360–390 нм. Наиболее значимый идентификационный параметр высокооктановых автомобильных бензинов – наличие сдвоенного максимума люминесценции с длинами волн около 365 и 385 нм. Заметим, что указанный сдвоенный максимум практически не фиксируется на обобщенном спектре и выделяется только путем преобразования Лоренца. При переходе в длинноволновую область интенсивность люминесценции бензина АИ-92 снижается, а затем при длине волны 435 нм вновь возрастает.

У бензина АИ-76 дуплет в области наибольшей интенсивности люминесценции заменяется единичным максимумом около 380 нм. В области выше 400 нм характер люминесценции низкооктанового бензина аналогичен бензину АИ-95, но с меньшей интегральной интенсивностью.

У дизельного топлива сдвоенный максимум смещен в длинноволновую область и наблюдается при длинах волн около 370 и 390 нм, что также удается выявить только путем аппроксимации функцией Лоренца. Третий максимум люминесценции дизельного топлива наблюдается также как и у бензинов при 435 нм.

В изученных автомобильных технических жидкостях в области длин волн менее 400 нм, как правило, интенсивность люминесценции невелика. Характерный для автотоплив максимум люминесценции при 435 нм смещается здесь в интервал 440–450 нм. Наиболее высокой интенсивностью люминесценции характеризуется моторное масло, у которого основной максимум люминесценции расположен около 465 нм, то есть в наиболее длинноволновой области спектра.

Использованный в настоящей работе метод аппроксимации спектров люминесценции с помощью функции Лоренца позволяет заменить графическое изображение числовым кодом. Это существенно упрощает процедуру идентификации исследуемых смесей. При этом параметр интегральной интенсивности выделенных полос поглощения в ИК-спектрах и максимумов люминесценции объективно отражает соотношения между отдельными молекулярными структурами. Процедура аппроксимации спектров люминесценции и инфракрасных спектров нефтепродуктов нелинейными функциями Лоренца существенно расширяет информационные ресурсы спектрального анализа, поскольку позволяет даже в плохо разрешенных спектрах выделять отдельные спектральные максимумы и устанавливать их количественные параметры.

Литература

1. Инструкция по идентификации источника загрязнения водного объекта нефтью от 2 авг. 1994 г. № 241 // Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов Рос. Федерации. М., 1994. 77 с.
2. Современные методы исследования нефтей: справ.-метод. пособие / Н.Н. Абрютина [и др.]; под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темяно, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 431 с.
3. OriginLab: [сайт]. URL: <http://www.originlab.ru/obrabotka-dannyh/approksimaciya-nelineinymi-funkciyami.html> (дата обращения: 11.09.2013).