

УДК 551.508.951:681.785.574

## ПАССИВНАЯ ЛОКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ФУРЬЕ-СПЕКТРОРАДИОМЕТРА

© 2012 г. А. Н. Морозов\*, С. И. Светличный\*\*, С. Е. Табалин\*

\*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, факультет фундаментальной науки  
105005 Москва, ул. 2-я Бауманская, 5

\*\*Филиал ИНЭПХФ РАН

142432 Московская обл., Черноголовка, просп. Акад. Семенова, корп. 10

Поступила в редакцию 02.03.2009 г., после доработки 14.09.2011 г.

Описаны разработанные фурье-спектрометрические приборы для поиска, идентификации и определения интегральных концентраций паров химических соединений в открытой атмосфере методом пассивной локации. Приведены характеристики и экспериментальные данные полевых испытаний разработанных фурье-спектрометрических приборов.

**Ключевые слова:** фурье-спектрометр, интегральные концентрации, пассивная локация, идентификация.

Дистанционный контроль качества атмосферы является сегодня одной из приоритетных аналитических задач не только из-за выброса предприятиями вредных веществ, но и из-за техногенных аварий и катастроф. Значительные концентрации загрязняющих веществ в ряде случаев затрудняют пробоотбор из-за возможности негативных воздействий на персонал. Часто отбор проб невозможен в силу физической недоступности объекта контроля. По этим причинам разработка и создание дистанционных аналитических методик и аппаратуры, работающих в режиме реального времени и сочетающих высокую мобильность и автоматизм, чрезвычайно актуальны. Среди аналитической аппаратуры лидируют приборы, основанные на оптических методах контроля состава атмосферы; они подразделяются на активные и пассивные [1]. Активные методы используют внешние мощные просвечивающие источники [2], пассивные – регистрируют и анализируют собственное тепловое излучение атмосферы и исследуемого объекта [3].

Очевидно, что одним из прямых способов получения информации о распределении и концентрациях молекул является сопоставление расчетного и экспериментального спектров, основанное на процедурах последовательного их приближения. Подобный алгоритм работоспособен и эффективен, но требует знания распределения плотности и температуры по трассе, а также базы спектроскопических данных по зависимостям сечений поглощений от волнового числа всех молекул (включая фоновые и загрязняющие вещества), составляющих трассу наблюдений, в том

числе и их зависимость от температуры. Особое значение приобретает абсолютная калибровка спектрометра и, прежде всего, ее точность. Подобный алгоритм требует мощной вычислительной техники, чтобы обеспечить обработку данных в режиме реального времени.

Для локального мониторинга можно вывести соотношение, связывающее экспериментально получаемые спектры облака загрязняющих веществ (испускания или поглощения), которое в принципе позволяет избежать сложных итерационных процедур. Пусть облако загрязняющих веществ (ЗВ) с характерным размером  $l$ , температурой  $T_1$  и коэффициентом пропускания  $\tau_{ЗВ} = \exp(-\sum_i \sigma_i n_i l) = \exp(-D_1)$ , где  $\sigma_i$  и  $n_i$  – сечения поглощения и концентрация  $i$ -го компонента,  $D_1$  – оптическая толщина облака загрязняющих веществ, расположено на некотором расстоянии от входного зрачка фурье-спектрометра (см. рис. 1). Примем температуру трассы, равной  $T_2$ , а ее спектральный коэффициент пропускания –  $\tau_{ТР} = \exp(-D_2)$ . Тогда наблюдаемый при заданном волновом числе спектр можно записать в виде следующего соотношения:

$$B(\nu) = \Phi_0 e^{-D_1} e^{-D_2} + P_1(1 - e^{-D_1})e^{-D_2} + P_2(1 - e^{-D_2}), \quad (1)$$

где:  $\Phi_0$  – спектр излучения подстилающей (за облаком ЗВ) поверхности;  $P_1(\nu, T_1)$ ,  $P_2(\nu, T_2)$  – расчетные функции Планка с температурами  $T_1$  и  $T_2$ . При концентрации ЗВ, равной нулю ( $D_1 = 0$ ), имеем  $B_0(\nu) = \Phi_0 e^{-D_2} + P_2(1 - e^{-D_2})$ , откуда легко получить выражение для  $\Phi_0$ :



Рис. 1. Упрощенная модель регистрации спектров с помощью ФСР методом пассивной локации.

$$\Phi_0 = \frac{B_0 - P_2(1 - e^{-D_2})}{e^{-D_2}}. \quad (2)$$

Подставив (2) в (1), получим конечное выражение для определения коэффициента пропускания облака ЗВ:

$$\begin{aligned} \tau_{ЗВ}(\nu) &= \exp(-D_1) = \exp\left(-\sum_i \sigma_i n_i l\right) = \\ &= \frac{B - P_2 + \Delta P e^{-D_2}}{B_0 - P_2 + \Delta P e^{-D_2}}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\Delta P = P_1 - P_2$ .

Даже для такой простой модели вычисление коэффициента пропускания облака ЗВ представляет сложную задачу, поскольку необходимо знать температуры трассы и облака ЗВ, а также расстояние до облака ЗВ. Знание длины трассы необходимо для расчета ее спектрального коэффициента пропускания  $\tau_{Тр}$ . Однако, если облако ЗВ имеет температуру, близкую или равную температуре трассы наблюдения (что характерно для горизонтальных приземных трасс), т.е.  $T_1 \approx T_2$ , то выражение (3) упрощается:

$$\begin{aligned} \tau_{ЗВ}(\nu) &= \exp(-D_1) = \\ &= \exp\left(-\sum_i \sigma_i n_i l\right) = \frac{B(\nu) - P(\nu, T)}{B_0(\nu) - P(\nu, T)}. \end{aligned} \quad (4)$$

Из (4) следует, что спектр поглощения или излучения  $B(\nu)$  возможно наблюдать при ненулевом контрасте  $\Delta B(\nu, T) = [B_0(\nu) - P(\nu, T)] \neq 0$ , причем, если  $\Delta B(\nu, T) > 0$  – регистрируется спектр поглощения, иначе же – спектр излучения облака ЗВ.

Таким образом, для того, чтобы получить спектральную зависимость оптической плотности облака ЗВ, необходимо обработать три спектра – спектры излучения трассы наблюдения с облаком ЗВ –  $B(\nu)$ , чистой трассы  $B_0(\nu)$ , (при концентрации ЗВ, равной нулю) и предельный спектр – спектр абсолютно черного тела, описываемый функцией Планка  $P(\nu, T)$ . Необходимо отметить, что реально существующий в открытой атмосфере температурный контраст обычно находится в

интервале от единиц до десятков градусов, что повышает требования к чувствительности регистрирующей аппаратуры.

Знание величины яркостного контраста данной полевой трассы измерений позволяет рассчитать минимально регистрируемую интегральную концентрацию загрязняющего вещества (масса вещества по трассе единичного сечения). Действительно, пусть отношение сигнал/шум разностного спектра  $\Delta B(\nu, T)$  равно  $\eta(\nu) = \Delta B(\nu)/\delta B$ , где  $\delta B$  – средний квадратичный уровень шума. Тогда минимально регистрируемая концентрация по закону Бугера–Ламберта–Бера равна

$$\begin{aligned} \tau_{\min} &= \exp(-\sigma n_{\min} l) = \\ &= \frac{B_0(\nu) - \delta B - P(\nu, T)}{B_0(\nu) - P(\nu, T)} = \left(1 - \frac{1}{\eta}\right). \end{aligned} \quad (5)$$

Откуда  $D_{\min} = \sigma n_{\min} l = -\ln(1 - 1/\eta)$  и при  $\eta \gg 1$ , разлагая логарифм в ряд, получаем

$$D_{\min} = \sigma n_{\min} l \approx \frac{1}{\eta} \quad \text{или} \quad n_{\min} l = \frac{D_{\min}}{\sigma} = \frac{1}{\sigma \eta}. \quad (6)$$

Оценка максимально возможной измеряемой оптической толщины и интегральной концентрации приводит к следующим соотношениям.

$$\begin{aligned} D_{\max} &= \sigma n_{\max} l = -\ln\left(\frac{B_0(\nu) - [P(\nu, T) - \delta B]}{B_0(\nu) - P(\nu, T)}\right) = \ln(\eta) \\ &\quad \text{или} \quad n_{\max} l = \frac{\ln(\eta)}{\sigma}. \end{aligned} \quad (7)$$

Оценим погрешности измерения оптической толщины. Пусть  $\delta B_0 = \delta B = \text{const}$  и не коррелированы между собой, что физически оправдано в ИК-диапазоне спектра, где доминируют шумы фотоприемника. При выполнении условия постоянства погрешности можно показать, что относительная погрешность измерения оптической толщины  $D$  при заданном волновом числе есть

$$\frac{\delta D}{D} = \frac{1}{D} \sqrt{\left(\frac{\partial D}{\partial B} \delta B\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial B_0} \delta B_0\right)^2} = \frac{1}{\eta D} \sqrt{1 + e^{2D}}. \quad (8)$$

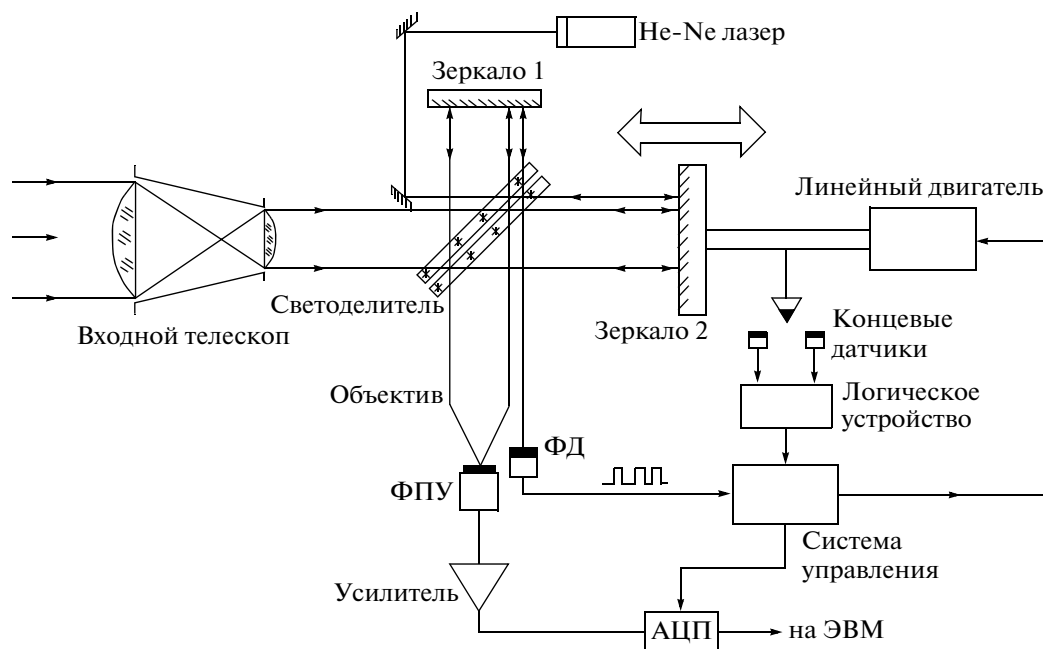


Рис. 2. Типичная блок-схема фурье-спектрорадиометра на основе интерферометра Майкельсона. ФПУ – фотоприемное устройство, ФД – фотодиод, АЦП – аналогоцифровой преобразователь.

Из (6), (7) и (8) следует, что для  $\eta = 100$  полный динамический диапазон измеряемых оптических толщин  $D$  составляет 0.01–4.61 с минимальной относительной погрешностью измерения интегральных концентраций около 3% в районе  $D \sim 1$ . Для  $D = 0.01$  относительная погрешность достигает 140%. Для интервала изменений оптической толщины 0.1–4.6 относительная погрешность измерений не превышает 20%. Приведенные погрешности соответствуют измерениям, проводимым по одной спектральной точке. Практически полоса поглощения вещества покрывается несколькими точками, что увеличивает точность определения.

Высокочувствительный способ многокомпонентного анализа сред по колебательно-вращательным спектрам молекул реализуется при использовании метода фурье-спектроскопии благодаря ряду его принципиальных достоинств. Среди них высокая светосила; способность регистрации собственного излучения молекул; широкий спектральный диапазон, ограниченный лишь спектральной чувствительностью фотоприемника; одновременность и быстрота регистрации всех спектральных компонент исследуемой среды; принципиально высокая степень автоматизации измерений и диагностики состояний системы за счет использования ЭВМ [3, 4]. В основе подобных спектрометров лежит любое устройство, модулирующее световой поток в зависимости от длины волны излучения. Как правило, в фурье-спектрометрах применяют классический двухлучевой интерферометр Майкельсона, состо-

ящий из двух зеркал (одно из которых подвижное) и светоделителя. Типичная блок-схема фурье-спектрорадиометра представлена на рис. 2. Фотоприемное устройство при движении зеркала регистрирует не сам спектр излучения объекта, а его автокоррелограмму, называемую иначе интерферограммой:

$$I(x) \sim \int_0^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu,$$

где  $x$  – величина смещения подвижного зеркала от положения, соответствующего нулевой разности оптического хода. Обратным преобразованием Фурье исходный спектр может быть восстановлен

$$B(\nu) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx.$$

Естественно ожидать, что наиболее эффективной работа фурье-спектрорадиометра (ФСР) будет в ИК-диапазоне, на который приходится максимум спектральной яркости энергетической светимости объектов наблюдения. С другой стороны, этот диапазон спектра должен являться и окном прозрачности атмосферы. По этим причинам спектральная область 7–14 мкм является основной для подавляющего большинства разработанных моделей ФСР [3]. Более того, этот диапазон известен в литературе и как область “отпечатков пальце”, именно в нем подавляющее

**Таблица 1.** Минимально обнаруживаемые концентрации, регистрируемые ФСР Bruker EM 27 при пассивной методике наблюдения

№ пп	Вещество	Концентрация, ppm м
1	Акрилонитрил	400
2	Диоксид серы	150
3	Диоксид азота	100
4	1,1,1-Трихлорэтан	60
5	Тетрахлорэтан	90
6	Цианистоводород	300
7	Винилхлорид	300
8	Фосген	40
9	Эфир	600

большинство химических соединений имеют характерные полосы поглощения [5].

Сегодня на мировом рынке представлено значительное количество образцов фурье-спектрометров, выполненных в перевозимом или мобильном вариантах. Среди этих образцов следует упомянуть серию спектрометров типа MR фирмы ABB Bomem Inc. (США–Канада) и модель K300



**Рис. 3.** Общий вид ФСР с охлаждаемым фотоприемником.

фирмы Kayser-Threde (Германия), обеспечивающих спектральное разрешение от 1 до 32 см<sup>-1</sup> (модель K300 – от 0.2 см<sup>-1</sup>) при скорости сканирования до 100 спектров/с. Разработанные образцы комплектуются мощными ИК-источниками и ориентированы на работу по активной методике.

На сегодняшний день на рынке появилось поколение ФСР, изначально ориентированных на работу в пассивном режиме. Это разработки фирм ABB Bomem Inc. (США–Канада), Bruker (США–Канада), Blocking Engineering (США) [6]. В качестве примера в табл. 1 представлены значения минимально регистрируемых концентраций ряда веществ с помощью модели EM 27 (ранее OPAG 22) фирмы Bruker с временем накопления 1 мин и спектральным разрешением 1 см<sup>-1</sup> [7]. Значения концентраций приведены в единицах: млн<sup>-1</sup> часть молекул данного вещества в смеси, умноженная на длину трассы, в расчете на единичный яркостный температурный зазор между подстилающей поверхностью и исследуемым веществом.

Аналогичные разработки ФСР для полевых видов работ ведутся и в России. Так, в Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана в кооперации с рядом институтов создан типоряд мобильных фурье-спектрометров среднего класса спектрального разрешения ( $\delta\nu = 4-8 \text{ см}^{-1}$ ) с временем измерения около 1 с на оптический диапазон 7–13 мкм [8]. В качестве фотоприемного устройства применяли высокочувствительный охлаждаемый до 80 К фоторезистор, а для портативного варианта ФСР – неохлаждаемый пироэлектрический фотоприемник [9]. ФСР с охлаждаемым фотоприемником представляет собой автоматизированный комплекс, укомплектованный специализированной ЭВМ, электромеханической системой пространственного сканирования, высокочувствительным телевизионным визиром, монитором и пультом управления. Портативный вариант ФСР представляет собой малогабаритный прибор, работа которого осуществляется с рук. На рис. 3, 4 представлены фотографии образцов ФСР.

Процедура обработки экспериментальных данных сводится к проведению двух последовательных процедур. Первая из них – это идентификация вещества на основе статистических испытаний подобия спектров поглощения исследуемого вещества и эталонных спектров из заранее созданной базы спектральных данных. Вторая – вычисление интегральной концентрации вещества путем сравнения оптических толщин исследуемого и эталонного спектров. База спектральных данных (БСД) загрязняющих веществ является одним из основных компонентов программного обеспечения ФСР и создается, как правило, в лабораторных условиях с использованием оптиче-

ских кювет. Только на основе БСД возможно проведение процедур идентификации и определения концентраций загрязняющих веществ.

Наиболее полные спектры колебательно-вращательных переходов молекул, составляющих основу стандартной атмосферы, представлены в базах спектральных данных HITRAN [10] и GEISA [11]. База данных HITRAN создана специалистами отделения атомной и молекулярной физики Гарвард-Смитсоновского центра астрофизики (США) и предназначена для использования при моделировании поглощения и излучения атмосферы в различных диапазонах спектра. Разработанная в Политехнической школе (Франция) база спектральных данных GEISA содержит спектроскопическую информацию о молекулах химических веществ, содержащихся в атмосфере Земли и ряда планет Солнечной системы.

Одной из принципиальных проблем ФСР является наличие фонового (приборного) излучения. Связано это с тем, что при пассивной регистрации спектральные мощности потока излучения, поступающие в ФСР со стороны входа и со стороны фотоприемного устройства, сравнимы между собой [12]. Поэтому необходимо использовать специальные процедуры фазовой коррекции, без которых правильное восстановление экспериментального спектра невозможно [13].

Экспериментальную проверку ФСР с охлаждаемым фотоприемником проводили в достаточно жестких условиях — ранним утром при минимальных яркостных контрастах трасс и продолжали до полудня [14]. Мишенную обстановку (облако имитаторов загрязняющих веществ) создавали с помощью специальной метательной машины и последующего принудительного распыла в воздухе вещества на высотах, не превышающих ~50 м. Количество распыляемого вещества — квант распыла — составляло около 0.4 л, при максимальном числе квантов 36. Испытания проводили на расстоянии до места распыла от 0.3 до 6 км. Угол возвышения для всех трасс наблюдений не превышал нескольких градусов по отношению к горизонту.

При длине трассы 500 м уверенно регистрировали облако аммиака при его заряде всего в 80–90 г (0.4 л 20%-го раствора аммиачной воды). Наблюдения облака вели при неизменных углах возвышения и места (статичная трасса). На этой же трассе успешно проведены серии экспериментов по обнаружению смесей паров метилового, этилового и изопропилового спиртов, ацетона и аммиака в их различных комбинациях и с разными величинами концентраций. В табл. 2 приведены значения минимально обнаруживаемых концентраций различных веществ при температурном контрасте в 10°C.



Рис. 4. Общий вид портативного ФСР с неохлаждаемым пироэлектрическим фотоприемником.

На трассе длиной 2.4 км при разовом распыле ~0.7 кг аммиачной воды облако аммиака непрерывно фиксировалось ФСР в течение более 40 мин. Работа на трассах различной протяженности позволила определить минимально регистрируемые интегральные концентрации паров аммиака. Результаты экспериментов сведены в табл. 3, там же приведены и яркостные контрасты трасс, которые определяли с помощью панорамного тепловизора.

В рамках полевых испытаний протестирована работа ФСР, размещенного на легковом автомобиле, движущемся со средней скоростью около 30–40 км/ч по проселочной грунтовой дороге. В 300–400 м от дороги на высоте ~50 м при скорости ветра менее 1 м/с распыляли аммиак в количестве ~0.2 кг. Через 30 с после создания мишенной обстановки начинали движение автомобиля с включенным фурье-спектрометрией. На рис. 5 представлены результаты измерений интегральных концентраций аммиака при движении автомобиля с установленным на нем ФСР.

ФСР испытан на объектах ОАО «Газпром» в качестве регистратора утечек метана из магистральных трубопроводов, газоперекачивающих станций и газохранилищ. Испытания проводили в Московской области на газораспределительной станции (г. Троицк) и в подземном газохранилище (г. Щелково). В условиях открытых приземных трасс в дневное время была экспериментально

**Таблица 2.** Минимально обнаруживаемые концентрации, регистрируемые ФСР с охлаждаемым фотоприемником

№ пп	Вещество	Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Минимально обнаруживаемая концентрация, мг/м <sup>2</sup>
1	Аммиак	965	2–3
2	Озон	1053	20
3	Диоксид серы	1135	200
4	Уксусный альдегид	1107	100
5	Метанол	1032	10–13
6	Этанол	1066	20
7	Ацетон	1205	90
8	Четыреххлористый углерод	793	20–25
9	Бензол	1035	130
10	Тетрахлорэтилен	916	20–30
11	Винилбромид	936	70
12	Этиленоксид	869	15–20
13	Хлорбензол	1090	125
14	1,1,1-Трихлорэтан	1086	30–35
15	1,4-Диоксан	1133	80
16	Метил- <i>трет</i> -бутиловый эфир	1095	30

продемонстрирована возможность обнаружения искусственно создаваемых и естественных утечек метана на фоне различных подстилающих поверхностей. Дальность успешного обнаружения варьировалась в пределах 50–500 метров.

Ниже приведены результаты полевых испытаний портативного ФСР с пироэлектрическим фотоприемником МГ-32 [15]. На дальности 500 м обнаружены модельные облака паров при распыле 4 и 8 л 20%-го раствора аммиака, а также 8 л 50%-ных растворов метилового, этилового и изопропилового спиртов. При дальности 1000 м на-

дежно регистрировали пары аммиака при распыле 16 л 20%-го раствора.

На рис. 6 представлены зависимости измеренных концентрации аммиака (в мг/м<sup>2</sup>) и коэффициента корреляции от времени при распыле 8 л 20%-го раствора на расстоянии 500 м. Аналогичные зависимости получены при распыле 8 л 50%-го раствора метилового спирта. Как следует из этих данных, на дальностях до 1000 метров удается не только регистрировать факт наличия облака паров в открытой атмосфере, но и фиксировать изменение концентрации облака с течением времени.

На станции “Белорусская” Московского метрополитена проводились эксперименты по обнаружению распыляемого этанола. Портативный ФСР испытан в режиме работы по специально организованной трассе длиной несколько десятков метров с активной подсветкой с помощью широкоапертурного ИК-излучателя (яркостная температура 310–320 К). При распылении с помощью ручной форсунки ~1 г этанола наблюдали срабатывание ФСР через 1–2 с.

Таким образом, результаты работы по созданию приборов на базе фурье-спектрометров показывают перспективность метода пассивной локализации химических соединений в открытой атмосфере. Поиск, идентификация и определе-

**Таблица 3.** Минимально обнаруживаемые концентрации паров аммиака в зависимости от длины трассы

Длина трассы, км	Минимально обнаруживаемая концентрация, мг/м <sup>2</sup>	Температурный контраст трассы, К
0.5	7–15	5–6
1.0	10–20	3–4
1.5	22–25	2–4
2.5	27–30	2–3
4.0	17–20	2–3
6.0	25–30	1–2

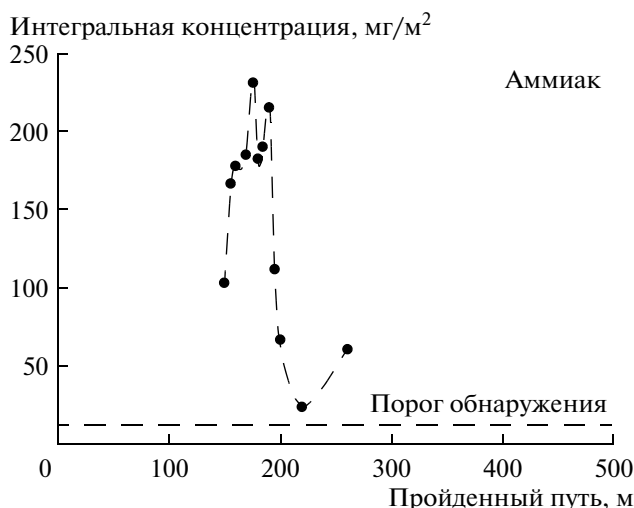


Рис. 5. Определение интегральной концентрации облака аммиака при работе ФСР с охлаждаемым фотоприемником на мобильном средстве в движении.

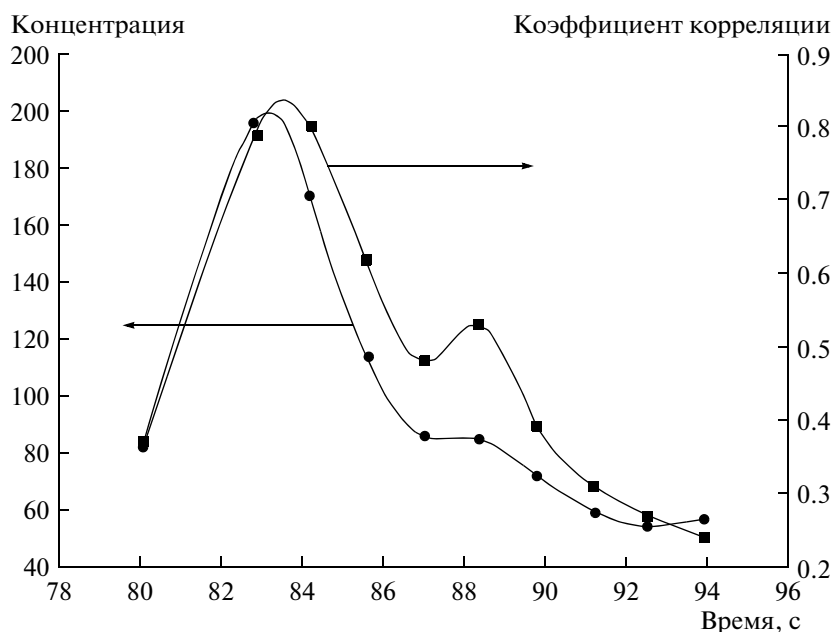


Рис. 6. Зависимость измеренной концентрации (в мг/м<sup>2</sup>) и коэффициента корреляции от времени при распыле 8 л 20%-го раствора аммиака на расстоянии 500 м от портативного ФСР.

ние концентраций химических соединений в режиме реального времени методом фурье-спектрометрией на сегодняшний день являются наиболее технически обоснованным и реально достижимым способом решения задач локального мониторинга атмосферы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоусов И.И., Гаврилов В.А., Галанова Г.К. и др. // Опт. журнал. 1995. Т. 62. № 7. С. 44.
2. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 550 с.
3. Морозов А.Н., Светличный С.И. Основы фурье-спектрометрией. М.: Наука, 2006. 275 с.
4. Белл Р.Дж. Введение в фурье-спектроскопию. Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 382 с.
5. Сильверстейн Р., Басслер Н. Спектрометрическая идентификация органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 590 с.
6. Schildkraut E. Robert, Connors Raymond F. Standoff Wide Area Detection of SF<sub>6</sub> by Means of Passive IR Im-

- aging Spectrometer. Block Engineering, Marlborough, MA., 508/480–9643.
7. *Beil A., Daum R., Harig R., Matz G.* // Proceedings of SPIE. 1998. V. 3493. P. 32.
  8. *Морозов А.Н., Светличный С.И., Табалин С.Е.* // Успехи современной радиоэлектроники. 2007. № 8. С. 34.
  9. Оптико-электронные системы экологического мониторинга природной среды: Учеб. пособие для вузов. Под ред. Рождествина В.Н., М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. 528 с.
  10. *Rothman L.S., Gamache R.R., Goldman A. et al.* // Appl. Optics. 1987. V. 26. P. 4058.
  11. *Chédin A., Husson N., Scott N.A. et al.* The GEISA data bank 1984 version. Internal Note LMD, № 127, February 1985, reviewed October 1986.
  12. *Shimoto A., Kobayashi H., Kadokura S.* // Appl. Optics. 1999. V. 38. P. 571.
  13. *Дворук С.К., Морозов А.Н., Светличный С.И., Табалин С.Е. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2002. Т. 93. № 5. С. 884.
  14. *Дворук С.К., Морозов А.Н., Светличный С.И., Табалин С.Е. и др.* // Опт. журнал. 2004. Т. 71. № 5. С. 7.
  15. *Дворук С.К., Морозов А.Н., Светличный С.И., Табалин С.Е. и др.* // Опт. журнал. 2006. Т. 73. № 11. С. 67.