

М. Л. Белов, А. Ю. Бусаргин,
В. А. Городничев, Л. Н. Еременко,
Б. В. Стрелков

ЛАЗЕРНЫЙ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Рассмотрен лазерный оптико-акустический анализ газовых смесей. При обработке результатов многоспектральных лазерных измерений предлагается использовать проекционный метод. Показано, что использование проекционного метода позволяет с высокой точностью определять концентрации газов в малокомпонентных смесях и обеспечивает достаточно низкий (не более 30 %) уровень погрешностей определения концентраций газов в многокомпонентных смесях даже при значительном шуме измерения и искаженной матрице коэффициентов поглощения.

E-mail: ekomonit@bmstu.ru

Ключевые слова: лазер, оптико-акустический анализ, мало- и многокомпонентные газовые смеси, проекционный метод.

Развитие промышленности и внедрение новых технологических процессов приводит ко все большему загрязнению окружающей среды и в первую очередь земной атмосферы. Наряду с газовыми загрязнениями природного характера в земной атмосфере появляются новые сложные синтетические соединения, не существующие и не образующиеся в природе и не свойственные ей. Для контроля загрязнений атмосферного воздуха используют селективные и высокочувствительные аналитические методы, к которым, в частности, относятся лазерные методы как наиболее перспективные для оперативного газоанализа [1—6].

Одним из эффективных методов для оперативного локального газоанализа являются лазерные оптико-акустические газоанализаторы (ЛОАГ) на основе перестраиваемых лазеров [2, 3, 6]. На рис. 1 приведена упрощенная структурная схема типичного измерительного комплекса на основе ЛОАГ, в котором в качестве источника излучения используется непрерывный перестраиваемый CO_2 -лазер с высокочастотной накачкой [4]. Выходная мощность излучения составляет 0,2...3 Вт по диапазону перестройки длины волны излучения. Перестройка лазера дискретная: генерация возможна на ~ 70 отдельных линиях, лежащих в диапазоне 9,15...10,83 мкм (в этом спектральном диапазоне находятся молекулярные линии поглощения многих загрязняющих веществ). Перестройка длины волны излучения осуществляется поворотом дифракционной ячейки, являющейся «глу-

хим зеркалом» резонатора лазера. Излучение лазера модулируется обтюратором на акустической частоте. Частота модуляции составляет 133 Гц.

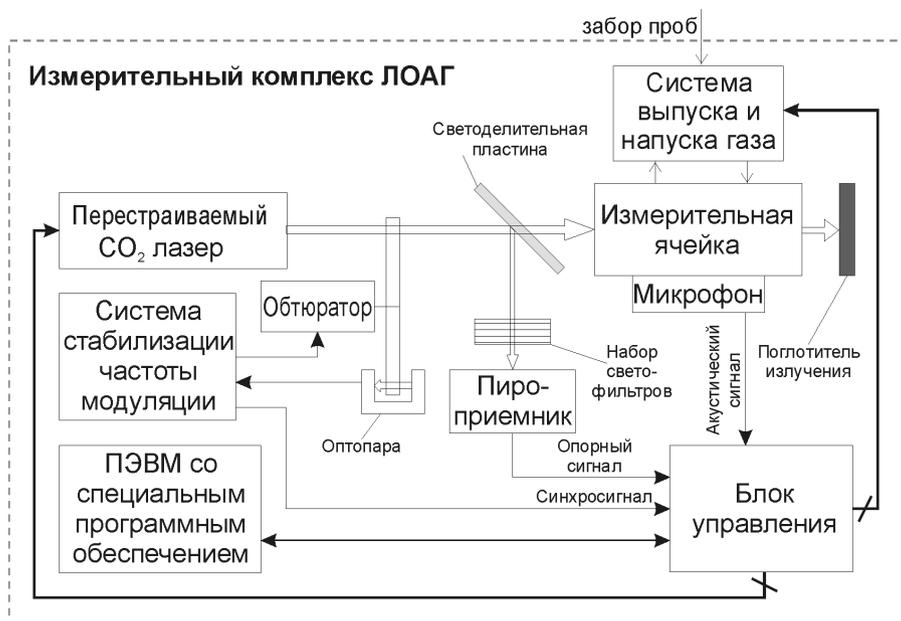


Рис. 1. Структурная схема измерительного комплекса на основе ЛОАГ

Для контроля выходной мощности лазера используется пироприемник МГ-30, на который с помощью светоделительной пластины из фторида бария направляется часть лазерного излучения. Набор нейтральных светофильтров, устанавливаемых перед пироприемником, служит для ослабления излучения лазера (ослабление лазерного излучения необходимо для обеспечения линейного режима работы пироприемника).

Модулированное обтюратором излучение лазера попадает в оптико-акустическую измерительную ячейку, заполняемую анализируемой смесью газов. Для регистрации акустического сигнала используется высокочувствительный микрофон. Излучение, не поглощенное в измерительной ячейке, улавливается поглотителем излучения.

Нестабильность частоты и фазы модуляции приводит к увеличению ошибок измерения показателя поглощения анализируемых газовых смесей, поэтому к точности изготовления колеса обтюратора и стабильности частоты его вращения предъявляются особые требования. Частотой вращения обтюратора управляет система стабилизации частоты модуляции. Сигнал обратной связи с частотой модуляции снимается с оптопары, оптическое излучение которой также прерывается обтюратором. Система стабилизации выдает

синхроимпульсы, используемые при обработке информационных сигналов.

Напуск и выпуск анализируемой газовой смеси осуществляется системой выпуска и напуска газов. Все элементы оптико-акустической ячейки, непосредственно контактирующие с анализируемой газовой смесью, выполнены из химически стойких и нейтральных материалов, гарантирующих неизменность химического состава газовой смеси в процессе измерения.

Блок управления осуществляет связь по последовательному интерфейсу с персональным компьютером, выдает сигналы, управляющие работой и перестройкой лазера, контролирует режимы его работы, осуществляет управление системой выпуска и напуска газов. В блоке управления проводится предварительная обработка информативных сигналов, включающая в себя аналоговую фильтрацию, аналого-цифровое преобразование сигналов (акустического и опорного), измерение амплитуд оцифрованных сигналов, вычисление показателя поглощения, накопление значений показателя поглощения и отбраковку аномальных значений.

ЛОАГ входит в состав измерительного комплекса, состоящего из лазерного газоанализатора и персональной ЭВМ типа IBM PC с программным обеспечением, которое позволяет реализовать алгоритм управления и автоматизации процесса измерения концентраций газов.

Измерения проводят поочередно на K парах длин волн (K — число газов в смеси, измерения проводят на $M = 2K$ длинах волн). Длины волн в парах выбираются близкими. Одна длина волны в паре совпадает с пиком поглощения одной из газовых компонент смеси, другая длина волны в паре должна быть вне пиков поглощения.

Необходимой входной информацией для ЛОАГ является качественный состав смеси, обычно задаваемый на основе априорной информации (например, при рутинном газоанализе).

Одной из проблем, возникающих при лазерном оптико-акустическом анализе при измерении количественного состава газовых смесей (особенно при большом числе компонентов смеси), является необходимость применения специальных алгоритмов обработки (при определении концентраций газов смеси из многоспектральных лазерных измерений), основанных на методах решения некорректных математических задач.

Задача определения концентраций газов по результатам многоспектральных измерений сводится [2, 3, 6] к решению системы линейных алгебраических уравнений лазерного газоанализа (считаем, что ширина лазерных линий генерации много меньше ширины линий поглощения газовых компонент):

большом числе компонентов газовой смеси обратный оператор для системы уравнений (3) не обладает свойством устойчивости и малые вариации данных измерений приводят к большим вариациям искомым величин. Неустойчивость обратного оператора может возникать и из-за искаженной (неточно известной, измеренной с ошибками) матрицы ΔK . В этом случае используют специальные процедуры обработки, позволяющие получать приемлемое решение.

Для определения концентраций газов в многокомпонентных смесях в настоящее время эффективно используются [6—8] метод регуляризации Тихонова с применением различных способов (как детерминистических, так и статистических) выбора параметра регуляризации, метод поиска квазирешений (в ряде работ называемый методом поиска псевдорешений) и метод, основанный на построении байесовской оценки решения.

Однако существующие методы многокомпонентного газоанализа имеют недостатки. Метод регуляризации Тихонова при решении системы линейных алгебраических уравнений лазерного газоанализа (1) для малокомпонентной (с числом компонентов меньше пяти) смеси газов дает погрешности определения концентраций газов, как правило, большие, чем соответствующие погрешности при использовании стандартных методов решения системы линейных алгебраических уравнений [6]. Метод поиска квазирешений свободен от этого недостатка, но требует большого объема вычислений, даже при таком эффективном методе подбора решений как генетический метод [6]. Для метода, основанного на построении байесовской оценки решения, требуется очень большой объем априорной информации — данных о средних значениях концентраций измеряемых газовых компонент и их стандартных среднеквадратических отклонениях [8].

Более перспективным (не требующим большого объема вычислений и большой априорной информации) для решения задачи многокомпонентного лазерного оптико-акустического газоанализа является проекционный метод. В этом случае исходным является уравнение (3), которое в другой форме записи [9, 10] имеет вид

$$\sum_j^K n_j \Delta K_{ji} = \Delta y_i, \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (4)$$

Величина $\vec{n} = (n_1, n_2, \dots, n_K)$ является вектором в K -мерном пространстве, а каждое из K уравнений (4) рассматривается как гиперплоскость.

Выберем для вектора концентраций газов \vec{n} начальное приближение $\vec{n}^{(0)}$. Следующее приближение $\vec{n}^{(1)}$ определяем как проекцию $\vec{n}^{(0)}$ на первую гиперплоскость [9, 10]:

$$\bar{n}^{(1)} = \bar{n}^{(0)} - [(\bar{n}^{(0)} \Delta \bar{K}_1 - \Delta y_1) \Delta \bar{K}_1] / (\Delta \bar{K}_1, \Delta \bar{K}_1), \quad (5)$$

где $\Delta \bar{K}_1 = (\Delta K_{11}, \Delta K_{12}, \dots, \Delta K_{1K})$; $(\Delta \bar{K}_1, \Delta \bar{K}_1)$ — скалярное произведение векторов $\Delta \bar{K}_1$.

Затем вычисляем проекцию $\bar{n}^{(2)}$, используя формулу (5), векторы $\bar{n}^{(1)}$ и $\Delta \bar{K}_2 = (\Delta K_{21}, \Delta K_{22}, \dots, \Delta K_{2K})$. Вычисляем проекцию $\bar{n}^{(3)}$ и т. д. до проекции $\bar{n}^{(K)}$. На этом первый цикл итераций заканчивается.

Далее проводится второй цикл итераций, который начинается с вектора $\bar{n}^{(K)}$ и заканчивается вектором $\bar{n}^{(2K)}$. После m итераций получаем в качестве решения вектор $\bar{n}^{(mK)}$.

Анализ описанной проекционной схемы показывает [9, 10] следующее:

– последовательность векторов $\bar{n}^{(0)}$, $\bar{n}^{(K)}$, $\bar{n}^{(2K)}$, ..., $\bar{n}^{(mK)}$ всегда сходится при любых K и ΔK_{ji} , причем

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \bar{n}^{(mK)} = \bar{n},$$

если система уравнений (4) имеет единственное решение;

– если система уравнений (4) имеет бесконечное множество решений, то \bar{n} будет решением, минимизирующим норму невязки:

$$|\bar{n} - \bar{n}^{(0)}| = \left\{ \sum_{i=1}^K (n_i - n_i^{(0)})^2 \right\}^{1/2};$$

– проекционный метод допускает введение самой разнообразной информации о решении: ограниченности, неотрицательности, монотонности и т. п.

Для задачи лазерного газоанализа газовых смесей в качестве априорной информации может быть использовано среднее значение концентраций $\bar{n}^{(0)}$ газов в качестве начального приближения. Данные о средних концентрациях газов вполне доступны для многих задач контроля состава газовых смесей, например при рутинном газоанализе.

Для проверки работоспособности проекционного метода при решении задачи лазерного газоанализа проводили математическое моделирование по замкнутой схеме. По заданным значениям концентраций газов и коэффициентов поглощения рассчитывали приведенные измеряемые сигналы — правые части системы уравнений (1). Полученные значения искажались случайными числами для имитации

шума измерения. Шум моделировался случайным процессом с нормальным законом распределения, нулевым средним значением и заданной дисперсией. Полученные случайные значения сигналов использовали для определения концентраций газов по «данным измерений». Математическое моделирование проводили для газовых смесей с числом компонентов от трех до семи. При математическом моделировании проекционного метода определяли среднеквадратические ошибки по 1 000 реализаций шума измерения при 20 циклах итераций.

В качестве начального приближения $\bar{y}^{(0)}$ использовали два вектора: вектор с нулевыми концентрациями газов (при отсутствии априорной информации о концентрациях измеряемых газов) и вектор средних значений концентраций газов (при наличии априорной информации о концентрациях измеряемых газов).

Результаты математического моделирования приведены на рис. 2—5.

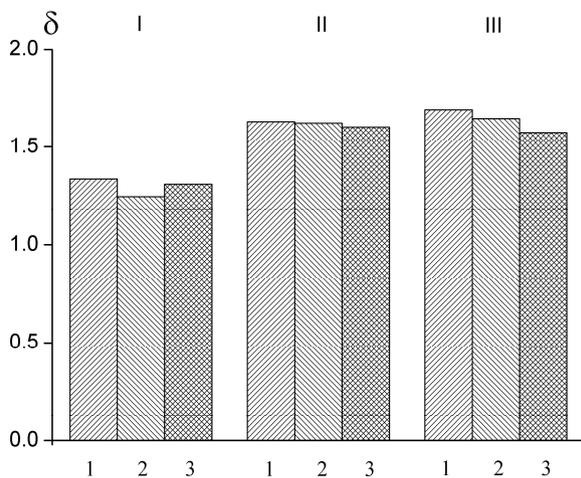


Рис. 2. Погрешности определения концентраций газовых компонент в трехкомпонентной смеси:

I — этилен; II — метанол; III — этанол

На рис. 2 и 3 приведены результаты определения концентраций газовых компонент в малокомпонентных смесях, где 1 — погрешности, полученные при прямом решении матричного уравнения (3) (используя обратную матрицу ΔK^{-1}); 2 — погрешности, полученные при проекционном методе решения уравнения (3) при отсутствии априорной информации (начальные приближения для концентраций газов смеси принимались равными нулю); 3 — погрешности, полученные при проекционном методе решения уравнения (3) при наличии априорной информации (начальные приближения для концентраций газов смеси принимались равными средним значениям кон-

центраций газов). При этом средние значения концентраций газовых компонент отличаются от действительных (заданных при моделировании) на 50 %. Концентрации газовых компонент определяли для случая относительного среднеквадратического значения шума измерения 2 % (шум измерения одинаков во всех спектральных каналах) и при неискаженной матрице коэффициентов поглощения газов (отсутствия ошибок в значениях коэффициентов поглощения газов, используемых при определении концентраций газовых компонент из данных измерений). Погрешности δ , %, определяли как модуль разности между найденным и действительным значениями концентрации, деленный на ее действительное значение.

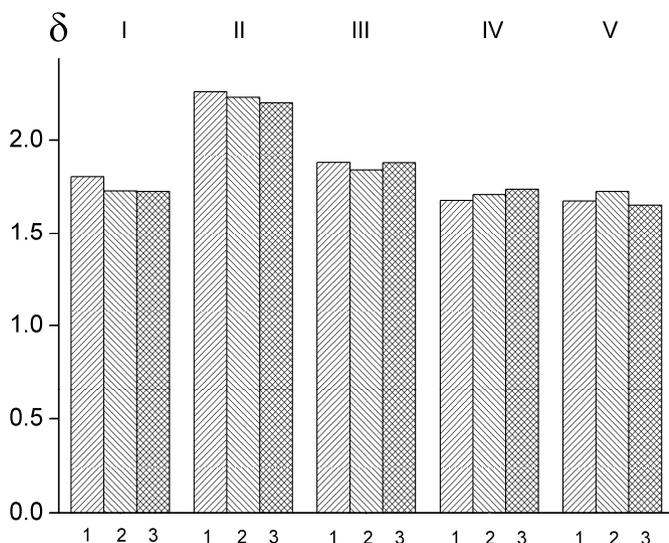


Рис. 3. Погрешности определения концентраций газовых компонент в пятикомпонентной смеси:

I — этилен; II — аммиак; III — метанол; IV — этанол; V — изопропанол

Видно, что проекционный метод позволяет с высокой точностью (как и прямое решение матричного уравнения (3)) определять концентрации газов в малокомпонентных смесях при любых начальных приближениях для концентраций газов (как равных средним значениям концентраций газов, так и равных нулю).

На рис. 4, 5 приведены погрешности δ определения концентраций газов в шестикомпонентной смеси этилен—фреон-12—гидразин—аммиак—метанол—этилакрилат для одной из газовых компонент смеси — гидразина — методом прямого решения уравнения лазерного газоанализа (1) проекционным методом с нулевыми концентрациями газов в качестве начального приближения (2) и проекционным методом с начальным приближением, совпадающим со средними

значениями концентраций газов (3) (заданные значения концентраций газов отличаются от средних значений концентраций газов в большую или меньшую сторону на 50 %). Относительное среднеквадратическое значение (СКЗ) шума измерения (шум измерения одинаков во всех спектральных каналах) составляет: 0,5, 2,5, 5, 7,5 и 10 % для компонентов смеси I — V соответственно.

Рис. 4. Погрешности определения гидразина в шестикомпонентной смеси этилен (I) — фреон-12 (II) — гидразин—аммиак (III) — метанол (IV) — этилакрилат (V) от шума измерения

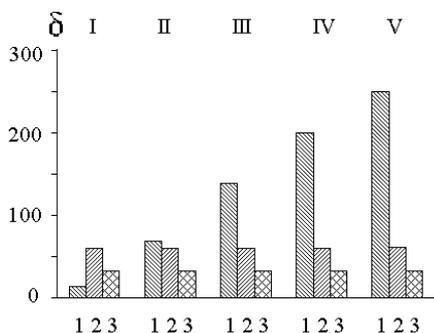
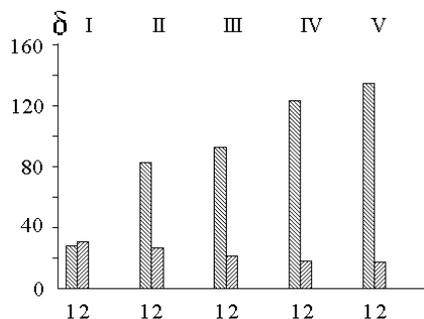


Рис. 5. Погрешности определения гидразина в шестикомпонентной смеси этилен (I) — фреон-12 (II) — гидразин—аммиак (III) — метанол (IV) — этилакрилат (V) от степени искажения матрицы коэффициентов поглощения газов



Погрешности δ определения концентрации гидразина для метода прямого решения (3) быстро возрастают с увеличением шума измерения и становятся неприемлемо большими (больше 30 %). Погрешности δ определения концентрации гидразина проекционным методом гораздо меньше. Причем значение δ сильно зависит от выбранного начального приближения. Наилучшим является проекционный метод с начальным приближением, совпадающим со средними значениями концентраций газов. Математическое моделирование показывает, что этот вывод справедлив и для остальных компонентов многокомпонентной газовой смеси.

На рис. 5 погрешности δ определения концентрации гидразина приведены в зависимости от степени искажения матрицы K коэффициентов поглощения газов методом прямого решения уравнения лазерного газоанализа (1) и проекционным методом (2), для которого в качестве начального приближения взят вектор со средними значениями концентраций газов (заданные значения концентраций газов отличаются от средних значений концентраций газов в большую или

меньшую сторону на 50 %). Вместо коэффициента K_{24} в матрице коэффициентов поглощения газовых компонент взяты коэффициенты $0,9 K_{24}$ (I), $0,7 K_{24}$ (II), $0,4 K_{24}$ (III), $0,1 K_{24}$ (IV), $0,01 K_{24}$ (V). СКЗ шума измерения принимали равным 2,5 %. Видно, что для метода прямого решения уравнения (3) лазерного газоанализа погрешности определения гидразина сильно возрастают с увеличением степени искажения матрицы коэффициентов поглощения газов и становятся неприемлемо большими (также изменяются погрешности определения и других газов многокомпонентной смеси). Для проекционного метода с увеличением степени искажения матрицы коэффициентов поглощения погрешности определения концентрации газов практически не изменяются.

Отметим, что проекционный метод позволяет (в условиях искаженной матрицы коэффициентов поглощения) с приемлемой точностью определять концентрации газов в многокомпонентной смеси только при использовании априорной информации (когда за начальные приближения для концентраций газов смеси принимаются средние значения концентраций газов). Если за начальные приближения для концентраций газов принимать концентрации газов, равные нулю, то проекционный метод может приводить к большим ошибкам, как и прямое решение матричного уравнения (3).

Таким образом, для малокомпонентных смесей газов (с числом газовых компонент не более пяти) проекционный метод позволяет с высокой точностью (как и прямое решение матричного уравнения (3)) определять концентрации газов при любых начальных приближениях для концентраций газов (как равных средним значениям концентраций газов, так и равных нулю).

Для многокомпонентных смесей в условиях больших шумов измерения и искаженной матрицы коэффициентов поглощения газов (когда прямое решение матричного уравнения (3) может приводить к большим ошибкам определения концентраций) проекционный метод позволяет с приемлемой погрешностью (не более 30 %) определять концентрации газов только при использовании априорной информации о средних значениях концентраций газов в исследуемых смесях. Такая информация вполне доступна для задач рутинного газоанализа.

Таким образом, использование проекционного метода позволяет с высокой точностью определять концентрации газов в малокомпонентных газовых смесях и обеспечивает достаточно низкий (не более 30 %) уровень погрешностей даже при значительном шуме измерения и искаженной матрице коэффициентов поглощения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
2. Пономарев Ю. Н. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия атмосферы // Оптика атмосферы и океана. 1995. Т. 8. № 1, 2. С. 224–241.
3. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах / Ю.Н. Пономарев, Б.Г. Агеев, М.В. Зигрист и др. Томск: МГП «РАСКО», 2000. 200 с.
4. Козинцев В. И. Лазерный оптико-акустический газоанализатор для контроля состава многокомпонентных газовых смесей // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. № 8. С. 1087–1091.
5. Оптико-электронные системы экологического мониторинга природной среды / В.И. Козинцев, В.М. Орлов, М.Л. Белов и др. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. 528 с.
6. Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей / В.И. Козинцев, М.Л. Белов, В.А. Городничев, Ю.В. Федотов. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. 352 с.
7. Основы количественного лазерного анализа / В.И. Козинцев, М.Л. Белов, В.А. Городничев, Ю.В. Федотов. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. 464 с.
8. Еременко Л. Н., Козинцев В. И., Городничев В. А. Метод байесовских оценок в задаче лазерного газоанализа // Известия вузов. Физика. 2008. № 9. С. 29–35.
9. Преображенский Н. Г., Пикалов В. В. Неустойчивые задачи диагностики плазмы. Новосибирск: Наука, 1982. 238 с.
10. Huang T. S., Barker D. A., Berger S. P. Iterative Image Restoration // Applied Optics. 1975. Vol. 14. No. 5. P. 1165–1168.

Статья поступила в редакцию 28.09.2012.