

## **Лазерный анализ газовых смесей с компонентами, не имеющими ярко выраженных максимумов в спектрах поглощения**

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

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

*Рассмотрена задача определения концентраций газов методом решения системы уравнений лазерного газоанализа многокомпонентных газовых смесей с перекрывающимися спектрами поглощения газов смеси и с компонентами, не имеющими ярко выраженных максимумов в спектре поглощения. Приведены результаты математического моделирования. Показано, что применение проекционного метода для решения системы уравнений лазерного газоанализа обеспечивает приемлемые погрешности определения концентраций газов для смесей газов с компонентами, не имеющими ярко выраженных максимумов в спектре поглощения.*

**Ключевые слова:** лазер, газоанализ, многокомпонентные газовые смеси, проекционный метод.

В настоящее время в результате хозяйственной деятельности человека происходят существенные изменения состава и содержания земной атмосферы. Так, атмосферные газовые примеси содержат большое количество газов, которых не было в ее составе раньше, например, хлорфторуглеродов, в том числе фреонов [1–3].

Для эффективного мониторинга земной атмосферы и оперативного контроля многокомпонентных газовых смесей требуется создание высокочувствительных быстродействующих газоанализаторов, способных дистанционно или локально контролировать содержание в атмосферном воздухе загрязняющих газовых компонент. Лазерные методы являются наиболее перспективными для оперативного дистанционного и локального газоанализа многокомпонентных смесей [1–6].

Из многочисленных лазерных методов газоанализа наиболее универсальными являются абсорбционный и оптико-акустический методы. При применении этих методов количественное измерение концентраций газов в многокомпонентной смеси осуществляется путем проведения многоспектральных измерений (с помощью набора лазерных излучателей или перестраиваемого по длине волны источника лазерного излучения) и регистрации поглощения излучения анализируемой газовой смесью для выбранного набора спектральных каналов измерения [1–6]. Эти методы измерения дают хорошие ре-

зультаты даже в случае сильного перекрытия спектров поглощения компонент газовой смеси. При этом погрешность определения концентраций газов значительно зависит от наличия ярко выраженных максимумов в спектрах поглощения анализируемых газов.

Для определенности примем, что анализируемая газовая смесь содержит  $N$  газовых компонент и измерения проводятся на  $M$  длинах волн, а ширина линий генерации лазера намного меньше ширины линий поглощения анализируемых газов. Тогда задача определения концентраций газов по результатам многоспектральных лазерных измерений (например, локальных лазерных (оптико-акустических или абсорбционных) или лидарных измерений) сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений лазерного газоанализа [2, 3]. В матричной форме система уравнений лазерного газоанализа имеет вид

$$W\mathbf{x} = \mathbf{k}_a + K\mathbf{c} = \mathbf{y}, \quad (1)$$

где  $W$  — матрица размерностью  $M \times M$ ;  $\mathbf{x}$  —  $M$ -мерный искомый вектор ( $N$  компонент этого вектора соответствуют концентрациям газов);  $\mathbf{k}_a$  —  $M$ -мерный вектор коэффициентов неселективного ослабления;  $K$  — матрица коэффициентов поглощения компонент газовой смеси размерностью  $M \times N$ ;  $\mathbf{c}$  —  $N$ -мерный вектор концентраций газов;  $\mathbf{y}$  —  $M$ -мерный вектор приведенных измеряемых сигналов (показателей поглощения исследуемой смеси).

Неизвестными в системе уравнений (1) являются компоненты вектора  $\mathbf{c}$  (парциальные концентрации газовых компонент) и компоненты вектора  $\mathbf{k}_a$  (коэффициенты неселективного ослабления). Коэффициенты неселективного ослабления незначительно зависят от длины волны. Поэтому для устранения их влияния при определении концентрации одного газа обычно измерения выполняются на двух лазерных длинах волн: длине волны  $\lambda_{on}$ , на которой поглощение исследуемым газом максимально, и на длине волны  $\lambda_{off}$ , на которой поглощение исследуемым газом практически отсутствует. Вычитая уравнения для каждой пары длин волн, приходим к следующему матричному уравнению [3]:

$$\Delta K \mathbf{c} = \Delta \mathbf{y}, \quad (2)$$

где  $\Delta \mathbf{y}$  —  $M/2$ -мерный вектор с разностями сигналов,  $\Delta y_i = \Delta y(\lambda_i) = y(\lambda_{2i-1}) - y(\lambda_{2i})$ ;  $\Delta K$  — матрица размерностью  $M/2 \times M/2$  с разностями коэффициентов поглощения  $\Delta K_{ji} = \Delta K_j(\lambda_i) = K_j(\lambda_{2i-1}) - K_j(\lambda_{2i})$ .

В идеальных условиях при отсутствии шума измерения точные значения концентраций компонент газовой смеси можно найти непосредственно из решения уравнения лазерного газоанализа (2), используя обратную матрицу  $\Delta K^{-1}$  (если детерминант матрицы  $\Delta K$  не равен нулю). Однако при регистрации результатов реальных измерений правая часть уравнения (2) всегда известна со случайной ошибкой, обусловленной погрешностями измерения, шумами аппаратуры и т. п.

Таким образом, в уравнении (2) вместо  $\Delta y$  имеем

$$\Delta \tilde{y} = \Delta y + \xi,$$

где  $\xi$  —  $M$ -мерный вектор шума (погрешностей измерения  $\Delta y$ ).

В условиях реальных измерений при перекрытии спектров поглощения газов погрешность определения концентраций каждой газовой компоненты сильно зависит от того, насколько ярко выражен максимум в спектре поглощения этой компоненты. Для многокомпонентных смесей (с числом компонент обычно более пяти, шести) эта зависимость возрастает, так как обратный оператор может не обладать свойством устойчивости (т. е. малые вариации данных измерений могут приводить к большим вариациям искомых величин). В этом случае целесообразно использовать (при определении концентраций газовых компонент по данным многоспектральных измерений) специальные алгоритмы обработки.

Для решения задачи определения концентраций газов в многокомпонентных смесях в настоящее время применяют метод регуляризации Тихонова с различными способами (как детерминистическими, так и статистическими) выбора параметра регуляризации, метод поиска квазирешений и метод, основанный на построении байесовской оценки решения [1, 2, 6–11].

Существующие методы имеют недостатки. Так, метод регуляризации Тихонова и метод поиска квазирешений дают большие погрешности (многие десятки и сотни процентов), если газовая смесь содержит компоненты, не имеющие ярко выраженных максимумов поглощения. Причем метод поиска квазирешений требует большого объема вычислений, даже при таком эффективном алгоритме подбора решений, как генетический алгоритм [1, 2].

Метод, основанный на построении байесовской оценки решения позволяет определять количественный состав многокомпонентных газовых смесей, если газовая смесь содержит компоненты, не имеющие ярко выраженных максимумов поглощения. Однако требуется априорная информация — данные о средних значениях концентраций измеряемых газовых компонент и их среднеквадратических отклонениях [10, 11].

Данная работа посвящена применению проекционного метода [12–14] (не требующего большой априорной информации и более простого, чем метод, основанный на построении байесовской оценки решения) для многокомпонентного лазерного газоанализа в случае, когда газовая смесь содержит компоненты, не имеющие ярко выраженных максимумов поглощения.

Исходным является уравнение (2), записанное в виде

$$\sum_{j=1}^{M/2} c_j \Delta K_{ji} = \Delta y_i, \quad i = 1, 2, \dots, M/2. \quad (3)$$

Здесь  $\mathbf{c} = (c_1, c_2, \dots, c_N)$  является вектором в  $M/2$ -мерном пространстве, а каждое из  $M/2$  уравнений рассматривается как гиперплоскость.

Выберем для вектора концентраций газов  $\mathbf{c}$  начальное приближение —  $\mathbf{c}^{(0)}$ . Следующее приближение  $\mathbf{c}^{(1)}$  находится как проекция  $\mathbf{c}^{(0)}$  на первую гиперплоскость [12, 13]:

$$\mathbf{c}^{(1)} = \mathbf{c}^{(0)} - (\mathbf{c}^{(0)} \cdot \Delta \mathbf{K}_1 - \Delta y_1) \Delta \mathbf{K}_1 \frac{1}{\Delta \mathbf{K}_1 \cdot \Delta \mathbf{K}_1}, \quad (4)$$

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

Используя формулу (4), векторы  $\mathbf{c}^{(1)}$  и  $\Delta \mathbf{K}_2 = (\Delta K_{21}, \Delta K_{22}, \dots, \Delta K_{2K})$ , вычисляем проекцию  $\mathbf{c}^{(2)}$ , затем проекцию  $\mathbf{c}^{(3)}$  и т. д. до проекции  $\mathbf{c}^{(N)}$ . На этом первый цикл итераций заканчивается. Далее проводится второй цикл итераций, который начинается с вектора  $\mathbf{c}^{(N)}$  и заканчивается вектором  $\mathbf{c}^{(2N)}$ . После  $t$  итераций получаем в качестве решения вектор  $\mathbf{c}^{(mN)}$ .

Для задачи лазерного газоанализа многокомпонентных газовых смесей в качестве априорной информации может быть использовано среднее значение концентраций газов в качестве начального приближения  $\mathbf{c}^{(0)}$ . Данные о средних концентрациях газов приводятся в научно-технической литературе.

Для проверки возможности применения проекционного метода в задаче многокомпонентного газоанализа смесей газов проводили математическое моделирование для разных по составу многокомпонентных газовых смесей, содержащих газовые компоненты, не имеющие ярко выраженного максимума поглощения. Найденные значения концентраций газов  $\tilde{c}_j$  сравнивали с исходными (заданными) значениям концентраций  $c_j$  и вычисляли погрешность определения:

$$\delta_j = |c_j - \tilde{c}_j| / c_j.$$

Математическое моделирование определения концентраций газов проводили для одиночных измерений и серии из 1 000 единичных измерений. Определяли концентрации газов и средние погрешности  $\delta_j$  по серии из 1 000 измерений.

Ниже приведены результаты математического моделирования задачи определения концентраций газовых компонент в шестикомпонентной смеси этилен — фреон 12 — акролеин — аммиак — метанол — этилакрилат при многоспектральных измерениях. Используются следующие спектральные каналы измерения: 10P14, 10P10, 10R18, 10R22, 10P20, 10P22, 10R6, 10R12, 9P14, 9P22, 9R14, 9R22, соответствующие дискретно перестраиваемому по длине волны CO<sub>2</sub>-лазера [2]. Показатели поглощения газовых компонент на длинах волн  $\lambda_{on}$  и  $\lambda_{off}$  приведены в табл. 1. Из таблицы следует, что исследуемая смесь содержит одну газовую компоненту (акролеин), которая не имеет ярко выраженного максимума поглощения при выбранных спектральных каналах измерения.

Таблица 1

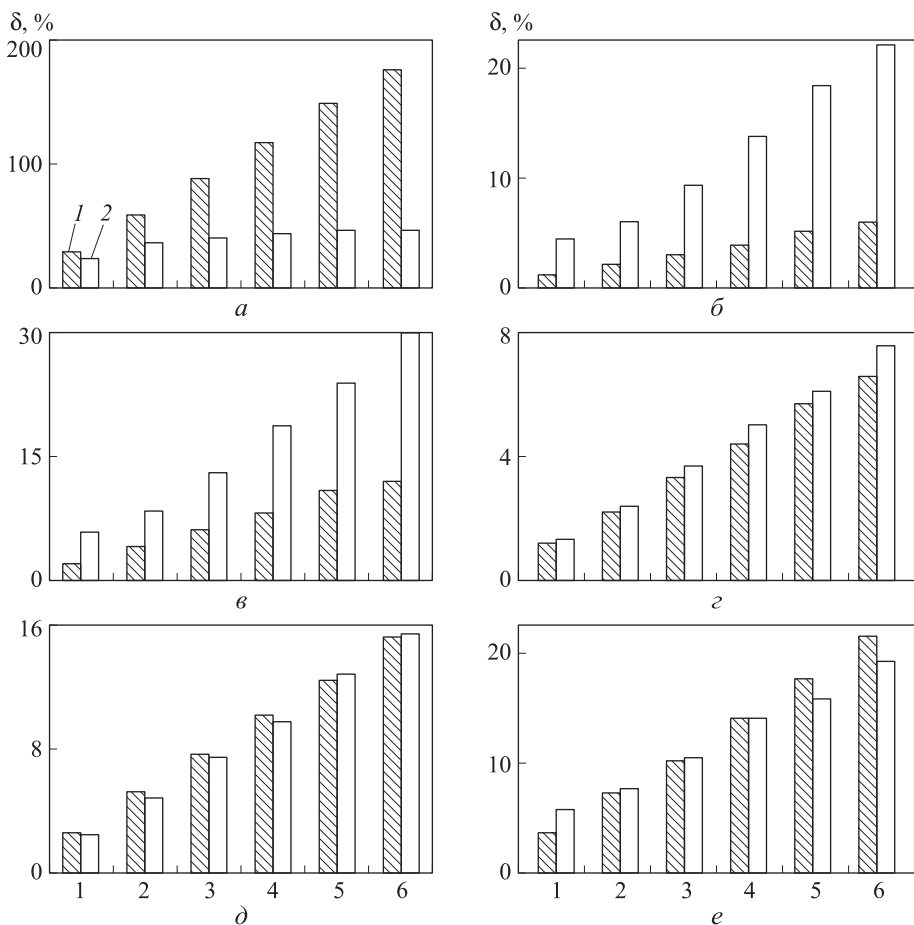
**Показатели поглощения газовых компонент на длинах волн  $\lambda_{on}$  (числитель) и  $\lambda_{off}$  (знаменатель)**

Показатель	Газ					
	Этилен	Фреон 12	Акролеин	Аммиак	Метанол	Этилакрилат
Спектральные каналы	$\frac{10P14}{10P10}$	$\frac{10R18}{10R22}$	$\frac{10P22}{10P20}$	$\frac{10R6}{10R12}$	$\frac{9P14}{9P22}$	$\frac{9R14}{9R24}$
Коэффициенты поглощения	$\frac{32,14}{3,09}$	$\frac{9,15}{0,93}$	$\frac{1,75}{1,41}$	$\frac{32,5}{0,06}$	$\frac{9,75}{3,65}$	$\frac{7,02}{4,02}$

Результаты математического моделирования — средние по серии из 1 000 измерений погрешности  $\delta$  — представлены на рисунке.

Относительное среднеквадратическое значение (СКЗ) шума измерения в уравнении (1) изменялось при математическом моделировании от 1 до 6 % (шум измерения одинаковый во всех спектральных каналах). Исходные концентрации компонентов в газовой смеси этилен — фреон 12 — акролеин — аммиак — метанол — этилакрилат заданы при моделировании примерно одного порядка: 1 —  $1,6 \cdot 10^{-2}$ ; 2 —  $1,2 \cdot 10^{-2}$ ; 3 —  $7,3 \cdot 10^{-3}$ ; 4 —  $8,5 \cdot 10^{-3}$ ; 5 —  $6,6 \cdot 10^{-3}$ ; 6 —  $9,2 \cdot 10^{-3}$ .

При использовании проекционного метода число итераций  $m = 3$ , погрешности получались наименьшими. При этом априорная информация о средних значениях концентраций газов использовалась в качестве начального приближения. Эти начальные значения концен-



Погрешности определения концентрации акролеина (*а*), этилена (*б*), фреона 12 (*в*), аммиака (*г*), метанола (*д*), этилакрилата (*е*):

1–6 — СКЗ шума измерения равно 1, 2, 3, 4, 5 и 6 % соответственно; 1 — стандартный метод решения; 2 — проекционный

трации газов для проекционного метода задавались на 60 % меньше или больше их действительных значений. Использовалась модификация описанного выше проекционного алгоритма, при которой на каждом шаге итерации отбрасываются найденные значения концентраций газов (замена их на начальные значения), если они были в 4 раза меньше или больше начальных значений концентраций (при имеющейся априорной информации о возможном диапазоне изменений концентраций газов такая модификация алгоритма является одним из вариантов ее использования).

Результаты математического моделирования показывают, что для газовой компоненты, которая не имеет ярко выраженного максимума поглощения (акролеин), погрешность определения концентрации стандартным методом решения (при использовании обратной матри-

цы) равна 29...175 % (см. рис., поз. *a*, столбцы 1) для диапазона шумов измерений 1...6 %. Погрешность определения акролеина достигает почти 100 % уже при СКЗ шума измерения 3 % (т. е. концентрация акролеина при шуме не менее 3 % стандартным методом уже не определяется).

При использовании проекционного метода концентрация акролеина определяется с погрешностью 26...47 % (см. рис., поз. *a*, столбцы 2) для всего диапазона шумов измерений 1...6 %. При СКЗ шума измерения 3 % (концентрация акролеина стандартным методом не определяется) погрешность проекционного метода порядка 40 %.

Погрешности определения других компонент смеси могут быть или близки для стандартного и проекционного методов (см. рис., поз. *г–е*) или заметно возрастать для проекционного метода (по сравнению со стандартным методом), но при этом (см. рис., поз. *a*, *в*) оставаться приемлемыми ( $\delta$  не превышает 30 %).

Таким образом, при СКЗ шума измерения 3 %, когда концентрация компоненты без ярко выраженного максимума поглощения стандартным методом не определяется, использование проекционного метода обеспечивает приемлемые (не более 40 %) погрешности определения концентраций этой компоненты.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Козинцев В.И., Белов М.Л., Городничев В.А., Федотов Ю.В. *Основы количественного лазерного анализа*. Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006, 464 с.
- [2] Козинцев В.И., Белов М.Л., Городничев В.А., Федотов Ю.В. *Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей*. Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003, 352 с.
- [3] Козинцев В.И., Орлов В.М., Белов М.Л., Городничев В.А., Стрелков Б.В. Оптико-электронные системы экологического мониторинга природной среды. Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002, 528 с.
- [4] Пономарев Ю.Н., Агеев Б.Г., Зигрист М.В., Капитанов В.А., Куртуа Д., Никифорова О.Ю. *Лазерная оптико-акустическая спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах*. Томск, МГП «РАСКО», 2000, 200 с.
- [5] Пономарев Ю.Н. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия атмосферы. *Оптика атмосферы и океана*, 1995, т. 8, № 1–2, с. 224–241.
- [6] Антонов В.С., Беков Г.И., Большов М.А., Жаров В.П., Летохов В.С., Курицын Ю.А., Персонов Р.И., Шибанов А.Н. *Лазерная аналитическая спектроскопия*. Москва, Наука, 1986, 320 с.
- [7] Воскобойников Ю.Э., Преображенский Н.Г., Седелников А.Н. *Математическая обработка эксперимента в молекулярной газодинамике*. Новосибирск, Наука, 1984, 238 с.
- [8] Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. *Методы решения некорректных задач*. Москва, Наука, 1979, 288 с.
- [9] Белов М.Л., Городничев В.А., Козинцев В.И., Федотов Ю.В. Метод поиска квазиразрешений в задаче лазерного оптико-акустического газоанализа. *Оптика атмосферы и океана*, 2002, т. 15, № 4, с. 388–392.

- [10] Козинцев В.И., Иден Г., Белов М.Л., Смирнова О.А., Городничев В.А., Еременко Л.Н., Федотов Ю.В. Определение концентраций газов в сложных многокомпонентных смесях методом байесовских оценок. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение*, 2009, № 4, с. 3–11.
- [11] Еременко Л.Н., Белов М.Л., Алехнович В.И., Городничев В.А. Метод байесовских оценок в задаче лазерного оптико-акустического газоанализа. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение, спецвыпуск Современные проблемы оптотехники*, 2012, № 9, с. 100–107.
- [12] Преображенский Н.Г., Пикалов В.В. *Неустойчивые задачи диагностики плазмы*. Новосибирск, Наука, 1982, 238 с.
- [13] Huang T.S., Barker D.A., Berger S.P. Iterative Image Restoration. *Applied Optics*, 1975, vol. 14, no. 5, pp. 1165–1168.
- [14] Городничев В.А., Белов М.Л., Бусаргин А.Ю., Еременко Л.Н. Лазерный анализ многокомпонентных смесей газов с сильно отличающимися концентрациями. *Наука и образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана*, 2013, № 2. URL: <http://technomag.edu.ru/doc/539070.html> (дата обращения 20.03.2013).

Статья поступила в редакцию 03.07.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Еременко Л.Н., Белов М.Л., Бусаргин А.Ю., Городничев В.А. Лазерный анализ газовых смесей с компонентами, не имеющими ярко выраженных максимумов в спектрах поглощения. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 9.

URL: <http://engjournal.ru/catalog/pribor/optica/924.html>

**Еременко Лариса Николаевна** родилась в 1957 г., окончила МВТУ им. Н.Э. Баумана в 1980 г. Канд. техн. наук, доцент кафедры «Лазерные и оптико-электронные системы» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Имеет более 20 научных работ в области лазерной техники.

**Белов Михаил Леонидович** родился в 1950 г., окончил МЭИ в 1973 г. Д-р. техн. наук, ведущий научный сотрудник НИИ радиоэлектроники и лазерной техники МГТУ им. Н.Э. Баумана. Имеет более 200 научных работ в области лазерной локации и атмосферной оптики. e-mail: [belov@bmstu.ru](mailto:belov@bmstu.ru)

**Бусаргин Андрей Юрьевич** родился в 1990 г., студент 6-го курса кафедры «Лазерные и оптико-электронные системы» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Имеет три научные работы в области лазерной техники.

**Городничев Виктор Александрович** родился в 1952 г., окончил МГУ им. М.В. Ломоносова в 1976 г. Д-р. техн. наук, начальник отдела НИИ радиоэлектроники и лазерной техники МГТУ им. Н.Э. Баумана. Имеет более 200 научных работ в области лазерной техники.