

О возможностях оптических методов в диагностике компонентного состава газовых смесей

М. М. Кугейко, Л. А. Трусевич, И. Ю. Громыко

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: kugeiko@bsu.by*

В работе рассмотрены оптические методы определения компонентного состава газовых смесей. Показаны возможности метода решения обратных задач оптики рассеивающий сред на основе установления связей между измеряемыми сигналами и концентрацией парниковых газов в приземном слое атмосферы. Оценены перспективы метода для использования в локационных лазерных измерений.

Ключевые слова: газовые среды, многокомпонентные газовые смеси, перекрытие спектральных линий, парниковые газы, регрессионный метод решения обратных задач, определение концентраций H_2O , CO_2 в атмосфере

On the possibilities of optical methods in diagnosing the component composition of gas mixtures

M. M. Kugeiko, L. A. Trusevich, I. Yu. Gromyko

Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: kugeiko@bsu.by

This paper examines optical methods for determining the component composition of gas mixtures. The potential of a method for solving inverse problems of scattering optics is demonstrated, based on establishing relationships between measured signals and greenhouse gas concentrations in the atmospheric surface layer. The method's potential for use in laser location measurements is assessed.

Keywords: gaseous media, multicomponent gas mixtures, overlapping spectral lines, greenhouse gases, regression method for solving inverse problems, determination of H_2O and CO_2 concentrations in the atmosphere

Существует множество методов газового анализа: механические, акустические, тепловые, магнитные, электрохимические, полупроводниковые, масс-спектрометрические, оптические. Все эти методы, как правило, требуют отбора проб. А это и сложно, и приводит к дополнительным погрешностям определяемых величин. Такие методы используются, в основном, для однокомпонентных и бинарных газовых сред [1]. Из оптических методов на практике наибольшее применение получили абсорбционные, базирующиеся на измерении ослабления излучения контролируемой средой. С появлением лазеров данные методы получили дополнительные преимущества, поскольку им присущи такие достоинства, как высокая концентрационная чувствительность, оперативность, дистанционность, высокое пространственное разрешение. Особо следует выделить среди них метод

дифференциального поглощения [2]. Этот метод широко используется в средах с возможностью выделения центра и крыла линий поглощения газовых компонент.

Для многокомпонентных сред (при слабом перекрытии их спектральных линий, которое практически всегда присутствует) используются многоспектральные измерения (устанавливаются комбинации длин волн [2]), требующие решения обратной задачи. При этом задача нахождения концентрации газовых компонент из результатов измерений относится к классу некорректных математических, поскольку решение таких задач может быть неустойчивым по отношению к малым вариациям (погрешностям) измеряемых данных, приводит к большим погрешностям в определении компонентного состава смеси [2].

Типично все алгоритмы решения обратных задач основаны на сравнении результатов измерения с функцией, описывающей связь регистрируемых сигналов с параметрами исследуемой среды, или же используют калибровочные модели, полученные заранее с использованием эмпирического (экспериментального) моделирования [2]. Находят такой набор параметров, при котором их разница будет минимальна. Решение обратной задачи существенно зависит 1) от типа выбранной физической модели среды и приближений; 2) от объема и качества априорной информации; 3) от размерности вектора неизвестных параметров и измеренных значений; 4) от погрешности измерений. Указанные особенности решения, с одной стороны, позволяют получать соответствующего качества решения (оценки), однако эти оценки весьма затратны по времени при больших размерностях вектора измерений; существенно зависят от величины погрешности, могут при решении получать физически неверные результаты (обнуления, отрицательные значения и др.); требуют правильного и тщательного выбора физической модели и приближений [2, 3]. Имея начальное приближение, решать обратную задачу можно с использованием методов Ньютона, Ньютона–Рафсона, Левенберга–Марквардта и др. [3]. Однако при использовании этих методов необходимо оперировать большими массивами спектроскопических данных. К тому же получаемое решение, как правило, включает много итераций. Все это снижает оперативность обработки экспериментальных данных и делает практически невозможным определение концентраций газов во время проведения эксперимента (режим реального времени).

Методы же регуляризации Тихонова [3], используемые для решения некорректных обратных задач, требуют дополнительной информации по выбору параметра регуляризации, от установления которого зависит точность определяемых параметров. Однако в случае сильного зашумления данных, слабого поглощения газовых компонент используемая система уравнений является плохо обусловленной. Для нее даже метод регуляризации не гарантирует приемлемого решения.

Задача контроля многокомпонентных газовых сред еще больше усложняется, когда их спектральные линии сильно перекрываются. В этом случае использование выбранных спектральных каналов измерения, соответствующих линиям поглощения исследуемых компонент, требует учета вклада их перекрытия [4]. Если при этом проводить спектральные измерения при большом наборе

спектральных каналов, то для решения данной задачи используются инверсные методы, комбинирующие математический алгоритм решения обратной задачи и один из методов расчета переноса излучения в среде (наиболее точный из них метод Монте Карло). Используемые численные методы расчета характеристик поля рассеянного или проходящего через среду излучения либо не обеспечивают необходимой для практики точности, либо требуют больших вычислительных затрат (как, например, метод Монте Карло) и поэтому исключают возможность оперативной интерпретации спектральных измерений. Кроме того, для устойчивого решения обратной задачи необходимо чтобы количество спектральных каналов регистрации излучения в несколько раз превышало количество модельных параметров [4], что еще больше затрудняет интерпретацию экспериментальных данных в режиме реального времени.

На кафедре квантовой радиофизики и оптоэлектроники факультета радиофизики и компьютерных технологий БГУ разработан регрессионный метод решения обратных задач оптики рассеивающих сред, в котором искомые параметры среды определяются через установление статистической связи с измеряемыми характеристиками [5–7]. Использовался для решения задач контроля аэрозольных загрязнений атмосферы [5], в не инвазивной диагностике биообъектов [6]. Данный метод использовался для диагностики газовых сред в условиях перекрытия спектральных линий компонентного состава [7], Возможности данного метода оценивались нами для определения водяного пара и углекислого газа в атмосфере по спектральным измерениям поглощения в диапазоне 2640–2840 нм, в котором существует сильное перекрытие их линий поглощения (для тех же условий что и для атмосферных ситуации, когда давления P и температуры $T^{\circ}K$ фиксируются).

Установлены коэффициенты линейной регрессии для M_k –концентрации k -ой газовой компоненты (H_2O , CO_2) на длине волны λ_i ;

$$M_{k,P,T^{\circ}K} = a + \sum_{m=1}^N b_m C_m$$

для значений температур в интервале 253–293 К и давления 1 атм.

Численное значение a , b_m определяются путем расчета главных компонент C_m , для всех реализаций $I(\lambda_i)$, каждой из которых соответствует конкретное значение $M_{k,P,T^{\circ}K}$, и использовании метода наименьших квадратов для аппроксимации статистической связи между C_m и $M_{k,P,T^{\circ}K}$. Их значения приведены в таблице.

	H_2O	CO_2
a	–0.004	0,0368
b_1	0,0161	–0.0010
b_2	–0.0200	0,0258

Для получения главных компонент и коэффициентов регрессии было проведено моделирование процесса поглощения на основе данных из базы HITRAN, которая служит инструментом для расчета поглощения света в газовых средах, включая атмосферу [8]. Рассчитывались величины поглощения $I(\lambda_i)$ в диапазоне 2640 – 2840 нм с шагом 20 нм для случайных значений концентраций паров H_2O и CO_2 из диапазона от 0,1 % до 5 % для H_2O и от 0,2 % до 3 % для CO_2 . Измерительная база задавалась длиной 10 м. Погрешности восстановления составили для массовых концентраций паров H_2O и CO_2 составляют соответственно единицы процентов.

Это требует использования довольно большого количества спектральных линий и спектрометрической аппаратуры, что, в свою очередь, вносит существенные погрешности в измерительную информацию, а, значит, и в определяемые из нее концентрации компонентного состава газовых смесей. Кроме того, необходимость использования спектральной аппаратуры усложняет процесс измерений, особенно в реальных атмосферных условиях, где требуется защита ее оптических элементов от загрязнений и влаги, делает измерительную аппаратуру менее эксплуатационно устойчивой, более дорогостоящей. Для определения концентраций газового состава биообъектов этот способ эффективен при измерениях поглощения оптического излучения в локальном объеме (базисным методом). Однако, этот способ не позволяет определять концентрации парниковых газов (паров H_2O и CO_2) локационными методами (на разных высотах и расстояниях в атмосфере), поскольку требуется использование источников излучения (лазеров) с линиями излучения, разнесенными на ширину спектрального разрешения спектрометра $\Delta\lambda$. В настоящее время не существует лазерных источников в используемом спектральном диапазоне с линиями излучения, отличающимися на $\Delta\lambda$ (как это требуется в рассматриваемом способе).

Актуальной является разработка локационного метода измерения концентраций компонентного газового состояния атмосферы, парниковых газов в атмосфере (CO_2 и паров H_2O), методов контроля газового состава крови и анализа концентрации газов во вдыхаемой и выдыхаемой газовой смеси, на основе регрессионного подхода решения обратных задач оптики рассеивающих сред в условиях перекрытия спектральных линий поглощения их компонентного состава.

Для локационного метода это возможно без использования большого количества спектральных линий и спектрометрической аппаратуры. При этом интерпретация измерительной информации не будет требовать выполнения каких-либо условий или использования дополнительной информации о состоянии исследуемого объекта. Вследствие этого повысится также эксплуатационная устойчивость измерительной системы, точность измерения концентрации паров H_2O и CO_2 (как в атмосфере, так и в выдыхаемом человеком воздухе), упростится процесс измерений. К тому же, регрессионный метод позволяет определять количественное содержание компонентов оперативно (в реальном масштабе времени), поскольку расчет концентраций с использованием устанавливаемых связей

(аналитических выражений) между определяемыми и измеряемыми величинами не представляет вычислительных сложностей.

Таким образом, для определения количественных значений концентрации каждого компонента газовой смеси рассматриваемым методом не требуется сравнений результатов измерения с функцией, описывающей связь (расчет) регистрируемых сигналов с параметрами исследуемой среды, использования калибровочных сравнительных моделей. При расчете величины поглощения учитываются все перекрытия спектральных линий с учетом их уширения при разных температурах и давлении, что позволяет использовать метод в многокомпонентных средах с сильно перекрывающимися спектральными линиями. Более того, устанавливаемые регрессионные соотношения устойчивы к погрешностям измерительной информации, поскольку при получении их эти погрешности накладываются на рассчитываемые величины поглощения. На основе регрессионного метода решения обратных задач оптики рассеивающих сред возможно создание новых, легко автоматизируемых систем оперативного лабораторного медицинского анализа, экологического мониторинга состояния и загрязнений атмосферы, в том числе и парниковыми газами.

Библиографические ссылки

1. *Фираго В. А.* Контроль газового состава сред методами лазерной и светодиодной абсорбционной спектроскопии / В. А. Фираго, И. С. Манак, В. Вуйчик – Мн.: Акад. Упр. при Президенте Республики Беларусь, 2006. 303 с.
2. *Межерис Р.* Лазерное дистанционное зондирование. – М.: Мир, 1987. 550 с.
3. *Тихонов А. Н., Арсенин В. Я.* Методы решения некорректных задач. – М.: Наука, 1979. 288 с.
4. *Городничев В. А.* Разработка методов и оптико-электронных средств лазерного оперативного контроля многокомпонентных газовых смесей составляющих ракетных топлив и других токсичных веществ. Докторская диссертация. 2009. 308 с.
5. *Кугейко М. М., Лысенко С. А.* Лазерная спектрофелометрия аэродисперсных сред. – Минск: БГУ, 2012. 208 с.
6. *Лысенко С. А.* Методы оптической диагностики биообъектов. Минск: БГУ, 2014. 232 с.
7. *Кугейко М. М.* Обратные задачи оптики рассеивающих сред. Минск: БГУ, 2024. 304 с.
8. HITRAN Application Programming Interface (HAPI): A comprehensive approach to working with spectroscopic data / R. V. Kochanov [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2016. Vol. 177. P. 15–30.