Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей

06, июнь 2012

DOI: 10.7463/0612.0368798

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

УДК 621.378:551.508

Россия, НИИ РЛ МГТУ им. Н.Э. Баумана

belov@bmstu.ru

ekomonit@bmstu.ru

gorod@bmstu.ru

Наиболее перспективными для оперативного дистанционного и локального газоанализа являются лазерные методы (см., например, [1-6]). Из многочисленных лазерных методов газоанализа наиболее универсальными и широко используемыми являются абсорбционный и оптико-акустический методы.

Развитие промышленности и внедрение новых технологических процессов приводит к 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.

Если качественный состав газовой смеси известен, то измерение концентраций компонент смеси может быть проведено с использованием перестраиваемого по длине волны источника лазерного излучения, путем регистрации поглощения излучения анализируемой газовой смесью для определенного набора спектральных каналов измерения. Важным условием применимости такого метода является аддитивность коэффициентов поглощения (в используемых спектральных каналах измерения) отдельных компонент анализируемой газовой смеси.

Состав газовых загрязнений атмосферного воздуха, как правило, является многокомпонентным. Одной из проблем, возникающих при использовании лазерных методов для анализа многокомпонентных смесей, является необходимость применения специальных алгоритмов решения обратной задачи (определения концентраций газов смеси из многоспектральных лазерных измерений), основанных на методах решения некорректных математических задач.

[illegible]

$y(\lambda_i)$ – приведенный измеряемый сигнал на длине волны λ_i (например, для оптико-акустического газоанализатора $y(\lambda_i) = \frac{U(\lambda_i)}{P_o(\lambda_i)k}$, $U(\lambda_i)$ – сигнал, измеряемый оптико-

$k_a(\lambda_i)$ — коэффициент неселективного (фонового) поглощения на длине волны λ_i ;

$K_j(\lambda_j)$ - коэффициент поглощения j-ой газовой компоненты смеси на длине волны λ_j ;

C_j - концентрация j-ой газовой компоненты смеси;

M – число спектральных каналов.

Неизвестными величинами в системе уравнений (1) являются c_j и $k_a(\lambda_i)$.

В матричной форме уравнение (1) имеет следующий вид (см., например, [5]):

$$\mathbf{k}_a + \mathbf{K}\mathbf{c} = \mathbf{y}, \quad (2)$$

k_a - M -мерный вектор коэффициентов неселективного поглощения;

K - матрица коэффициентов поглощения газов размерностью $M \times M/2$;

C - $M/2$ -мерный вектор концентраций газов;

y - M -мерный вектор измеряемых сигналов (показателей поглощения исследуемой смеси).

Коэффициенты неселективного поглощения очень слабо зависят от длины волны. Вычитая уравнения для каждой пары друг из друга, приходим к следующему матричному уравнению (см., например, [5]):

$$\Delta K \cdot c = \Delta y, \quad (3)$$

где:

$\Delta \vec{y}$ - $M/2$ -мерный вектор с разностями сигналов
 $\Delta y_i = \Delta y(\lambda_i) = y(\lambda_{2i-1}) - y(\lambda_{2i});$

ΔK - 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 в случае отсутствия шума измерения точные значения концентраций компонент газовой смеси (или газовых загрязнителей атмосферного воздуха) можно найти непосредственно из решения уравнения лазерного газоанализа (3):

$$c = \Delta K^{-1} \Delta y. \quad (4)$$

Однако, при регистрации результатов реальных измерений правая часть уравнения (3) всегда известна со случайной ошибкой, обусловленной погрешностями измерения, шумами аппаратуры и т.п.

Таким образом, в (3) вместо Δy имеем:

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

где:

ξ - M -мерный вектор шума (погрешностей измерения Δy).

Трудность решения системы уравнений (3) заключается в том, что правая часть уравнения всегда известна со случайной ошибкой, обусловленной шумом измерения. В условиях шумов измерения обратный оператор для системы уравнений (3) не обладает свойством устойчивости и малые вариации данных измерений приводят к большим вариациям искомых величин. Такая ситуация характерна для многокомпонентных смесей (с числом компонент обычно более пяти, шести). Выходом из этой ситуации является использование специальных процедур обработки, позволяющих получить приемлемое, физически разумное решение.

Для решения задачи определения концентраций газов в многокомпонентных смесях в настоящее время эффективно используются (см., например, [5, 7-9]) метод регуляризации Тихонова с применением различных способов (как детерминистических, так и статистических) выбора параметра регуляризации, метод поиска квазирешений (в ряде работ его называют 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 компонент меньше 5) смеси дает погрешности определения концентраций газов, как правило, большие, чем соответствующие погрешности при использовании стандартных методов решения системы линейных алгебраических уравнений. Метод поиска квазирешений свободен от этого недостатка. Однако он требует большого объема вычислений, даже при таком эффективном методе подбора решений как генетический метод (см., например, [5]). Метод, основанный на построении байесовской оценки решения, требует большой априорной информации – данных о средних значениях концентраций измеряемых газовых компонент и их стандартных среднеквадратических отклонениях (см., например, [9]).

Статья посвящена использованию проекционного метода (не требующего большой априорной информации) в задаче многокомпонентного лазерного оптико-акустического газоанализа. Используется проекционный алгоритм [10, 11], разработанный его авторами для обработки одномерных сигналов и двумерных изображений.

Исходным является уравнение (3), которое в другой форме записи имеет вид:

$$\sum_j^{M/2} c_j \Delta K_{ji} = \Delta y_i, \quad i = 1, 2, \dots, M/2. \quad (5)$$

Величина $c = (c_1, c_2, \dots, c_K)$ является вектором в $M/2$ -мерном пространстве, а каждое из $M/2$ уравнений в (4) рассматривается как гиперплоскость.

Выберем для вектора концентраций газов C начальное приближение - $c^{(0)}$. Следующее приближение $c^{(1)}$ находится как проекция $c^{(0)}$ на первую гиперплоскость [10, 11]:

$$c^{(1)} = c^{(0)} - [(c^{(0)} \cdot \Delta K_1 - \Delta y_1) \Delta \Delta_1] / \Delta_1 \cdot \Delta K_1, \quad (6)$$

где: $\Delta K_1 = (\Delta K_{11}, \Delta K_{12}, \dots, \Delta K_{1K})$; точкой обозначено скалярное произведение векторов.

Затем вычисляется проекция $c^{(2)}$, используя формулу (6), векторы $c^{(1)}$ и $\Delta K_2 = (\Delta K_{21}, \Delta K_{22}, \dots, \Delta K_{2K})$.

Далее вычисляется проекция $c^{(3)}$ и т.д. до проекции вычисляется проекция $c^{(K)}$. На этом первый цикл итераций заканчивается.

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

Анализ описанной проекционной схемы показывает [10,11]:

- последовательность векторов $c^{(0)}, c^{(K)}, c^{(2K)}, \dots$ всегда сходится при любых M и ΔK_{ji} , причем:

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

если система уравнений (4) имеет единственное решение;

- если система уравнений (4) имеет бесконечное множество решений, то C будет решением, минимизирующим норму невязки:

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

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

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

Для проверки работоспособности описанного проекционного метода в задаче многокомпонентного лазерного газоанализа было проведено математическое моделирование. При математическом моделировании определялись среднеквадратические ошибки по 1000 реализациям шума измерения и использовалось 20 циклов итераций. Шум моделировался случайным процессом с нормальным законом распределения, нулевым средним значением и заданной дисперсией.

В качестве начального приближения $c^{(0)}$ использовалось несколько варианта вектора: вектор с нулевыми концентрациями газов (случай, когда мы не имеем никакой информации о значениях концентраций газов); вектор с концентрациями газов, совпадающими с заданными (наилучший гипотетический случай, когда начальное приближение совпадает с заданными значениями концентраций газов); вектор со средними значениями концентраций газов (в этом случае действительные (заданные при моделировании) значения концентраций газов могут отличаться от средних значений концентраций газов на величину порядка возможных среднеквадратичных отклонений концентраций).

Примеры результатов математического моделирования приведены на рисунках 1-6 для шестикомпонентной смеси этилен-фреон-12-гидразин-аммиак-метанол-этилакрилат.

На каждом рисунке приведены результаты определения концентрации одной из газовых компонент смеси. Здесь показаны погрешности δ (в процентах) определения концентрации газовой компоненты при разном шуме измерения (шум измерения одинаков во всех спектральных каналах): а - относительное среднеквадратическое значение шума измерения равно 0,5 %; б – 2,5 %; в – 5 %; г – 7,5 %; д – 10 %. Ряд 1 – метод прямого решения (4) уравнения лазерного газоанализа; ряд 2 – проекционный метод с нулевыми концентрациями газов в качестве начального приближения; ряд 3 – проекционный метод с начальным приближением совпадающим с заданными значениями концентраций газов; ряд 4 – вектор со средними значениями концентраций газов (заданные значения концентраций газов отличаются от средних значений концентраций газов в большую или меньшую сторону на 50 %); ряд 5 – вектор со средними значениями концентраций газов (заданные значения концентраций газов отличаются от средних значений концентраций газов только меньшую сторону на 50 %). Ошибки δ определялись как модуль разности между найденным и действительным значением концентрации, деленный на действительное значение.

Из рисунков хорошо видно, что для некоторых газов смеси (этанол рис. 1 и метанол рис. 5) погрешности определения концентраций газов не особенно велики (не больше 30 %, что приемлемо, например, для экологических задач) для всех используемых методов даже при относительном среднеквадратическом значении шума измерения 10 %. Однако для остальных газов смеси погрешности δ для метода прямого решения (ряд 1) быстро возрастают с увеличением шума измерения и становятся неприемлемо большими (больше 30 %).

Рис. 1. Погрешности определения концентрации этилена

$\delta, \%$

Рис. 2. Погрешности определения концентрации фреона-12

$\delta, \%$

Рис. 3. Погрешности определения концентрации гидразина

$\delta, \%$

Рис. 4. Погрешности определения концентрации аммиака

$\delta, \%$

Рис. 5. Погрешности определения концентрации метанола

$\delta, \%$

Рис. 6. Погрешности определения концентрации этилакрилата

Погрешности δ определения концентраций газов проекционным методом гораздо меньше. Причем величина δ сильно зависит от выбранного начального приближения. В большинстве случаев, конечно, наилучшим является проекционный метод с начальным приближением совпадающим с заданными значениями концентраций газов (ряд 3). Однако, этот случай имеет только теоретический интерес – он говорит о возможностях проекционного метода. Проекционный метод с нулевыми концентрациями газов в качестве начального приближения (ряд 2) является для ряда газов наихудшим (метанол рисунок 5, этилакрилат, рисунок 6), а для гидразина (рисунок 3) - неприемлемым из-за больших значений δ (больше 50 %).

Во всех случаях (для всех газов смеси) приемлемые ошибки дает проекционный метод с начальным приближением совпадающим со средними значениями концентраций газов (ряды 4, 5). Таким образом, для нормальной (приемлемой) работы проекционного метода в задаче лазерного газоанализа необходимо иметь априорную информацию о средних значениях концентраций газов в исследуемых смесях. Такая информация вполне доступна в задачах рутинного газоанализа.

Таким образом, в статье описаны процедуры обработки сигналов, основанные на использовании проекционного метода решения системы уравнений лазерного газоанализа.

Показано, что использование проекционного метода обеспечивает достаточно низкий (не более 30 %) уровень погрешностей определения концентраций газов для многокомпонентных смесей даже при значительном шуме измерения (до 10 %).

Литература.

1. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с. [Measures R.M. Laser remote sensing . Fundamentals and applications. J. Wiley & Sons, New York, 1984. 510 p.].
2. Пономарев Ю.Н. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия атмосферы // Оптика атмосферы и океана. 1995. Т.8. N1-2. 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. Оптико-электронные системы экологического мониторинга природной среды / В.И. Козинцев [и др.] М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. 528 с.
5. Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей / В.И. Козинцев [и др.] М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. 352 с.
6. Основы количественного лазерного анализа / В.И. Козинцев [и др.] М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. 464 с.
7. Воскобойников Ю.Э., Преображенский Н.Г., Седельников А.Н. Математическая обработка эксперимента в молекулярной газодинамике. Новосибирск: Наука, 1984, 238 с.
8. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979, 288 с.
9. Еременко Л.Н., Козинцев В.И., Городничев В.А. Метод байесовских оценок в задаче лазерного газоанализа // Известия вузов. Физика. 2008. N9. С. 29-35.
10. Преображенский Н.Г., Пикалов В.В. Неустойчивые задачи диагностики плазмы. Новосибирск: Наука, 1982. 238 с.
11. Huang T.S., Barker D.A., Berger S.P. Iterative Image Restoration // Applied Optics. 1975. V.14. N 5, P. 1165-1168.

Laser photo-acoustic analysis of multicomponent gas mixtures

06, June 2012

DOI: **10.7463/0612.0368798**

Belov M.L., Busargin A.Yu., Gorodnichev V.A., Eremenko L.N.

Russia, Bauman Moscow State Technical University

belov@bmstu.ru

ekomonit@bmstu.ru

gorod@bmstu.ru

The authors describe the problem of recovery of gas concentration in laser photo-acoustic analysis. Signal processing procedures based on projective method are described for the differential absorption method. Usage of the projective method was proved to be efficient for solving the problem of recovery of gas concentration for multi-component gas mixtures.

Publications with keywords: [laser](#), [photoacoustis analysis](#), [multicomponent gas mixtures](#), [projective method](#)

Publications with words: [laser](#), [photoacoustis analysis](#), [multicomponent gas mixtures](#), [projective method](#)

References

1. Measures R.M. *Laser remote sensing . Fundamentals and applications*. J. Wiley & Sons, New York, 1984. 510 p. (Russ. ed.: Mezheris R. *Lazernoe distantsionnoe zondirovanie*. Moscow, Mir, 1987. 550 p.).
2. Ponomarev Iu.N. Lazernaia optiko-akusticheskaia spektroskopiia atmosfery [Laser optical-acoustic spectroscopy of the atmosphere]. *Optika atmosfery i okeana* [Optics of atmosphere and ocean], 1995, vol. 8, no.1-2, pp. 224-241.
3. Ponomarev Iu.N., Ageev B.G., Zigris M.V., et al. *Lazernaia optiko-akusticheskaia spektroskopiia mezhmolekuliarnykh vzaimodeistvii v gazakh* [Laser optical-acoustic spectroscopy of intermolecular interactions in gases]. Tomsk, MGP «RASKO», 2000. 200 p.
4. Kozintsev V.I., Orlov V.M., Belov M.L., Gorodnichev V.A., Strelkov B.V. *Optiko-elektronnye sistemy ekologicheskogo monitoringa prirodnoi sredy* [Optical-electronic systems of environmental monitoring of the natural environment]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 2002. 528 p.

5. Gorodnichev V. A., Kozintsev V. I., Belov M. L., Fedotov Iu. V. *Lazernyi optiko-akusticheskii analiz mnogokomponentnykh gazovykh smesei* [Laser optical-acoustic analysis of multicomponent gas mixtures]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 2003. 352 p.
6. Kozintsev V.I., Belov M.L., Gorodnichev V.A., Fedotov Iu.V. *Osnovy kolichestvennogo lazernogo analiza* [Fundamentals of quantitative analysis of the laser]. Moscow, Bauman MSTU Publ, 2006. 464 p.
7. Voskoboinikov Iu.E., Preobrazhenskii N.G., Sedel'nikov A.N. *Matematicheskaiia obrabotka eksperimenta v molekuliarnoi gazodinamike* [Mathematical treatment of the experiment in molecular gasdynamics]. Novosibirsk, Nauka, 1984, 238 p.
8. Tikhonov A.N., Arsenin V.Ia. *Metody resheniia nekorrektnykh zadach* [Methods of solution of incorrect problems]. Moscow, Nauka, 1979, 288 p.
9. Eremenko L.N., Kozintsev V.I., Gorodnichev V.A. Metod baiesovskikh otsenok v zadache lazernogo gazoanaliza [The method of Bayesian estimators in the problem of laser gas analysis]. *Izvestiia vuzov. Fizika*, 2008, no. 9, pp. 29-35.
10. Preobrazhenskii N.G., Pikalov V.V. *Neustoichivye zadachi diagnostiki plazmy* [Unstable problems of plasma diagnostics]. Novosibirsk, Nauka, 1982. 238 p.
11. Huang T.S., Barker D.A., Berger S.P. Iterative Image Restoration. *Applied Optics*, 1975, vol.14, no. 5, pp. 1165-1168.