К проблеме определения порогов обнаружения веществ в ИК фурье-спектроскопии

04, апрель 2013

DOI: 10.7463/0413.0548098

Сологуб А. А., Фуфурин И. Л.

УДК 517.984.54

Россия, Центр прикладной физики МГТУ им.Н.Э.Баумана

sologub10@gmail.com

igfil@mail.ru

Введение

Проблема дистанционного контроля загрязнения атмосферы, а также химического контроля воздушной среды промышленных и других важных объектов на сегодняшний день является актуальной задачей. Так, например, в выбросах некоторых промышленных предприятий присутствуют токсичные и опасные вещества в количестве превышающем допустимые нормы. Большую опасность непосредственно для населения представляют собой техногенные аварии и катастрофы, происходящие на предприятиях. Значительные концентрации загрязняющих веществ в атмосфере в ряде случаев делает практически невозможным применение локальных методов контроля из-за возможного отравления персонала. Более того, часто сам отбор проб невозможен из-за физической недоступности самого объекта контроля.

Фурье-спектроскопия в настоящее время считается одной наиболее перспективных оптических технологий беспробоотборного химического анализа воздушной среды [1]. Наиболее эффективна работа фурье-спектрометров в инфракрасной области спектра, на который приходится максимум спектральной яркости энергетической светимости объектов наблюдения. В настоящее время метод инфракрасной фурье-спектрометрии во многих случаях используется для проведения беспробоотборного химического анализа воздушной среды, а также для идентификации веществ как в закрытых помещениях, так и в открытой атмосфере.

Для обнаружения веществ используется, как правило, статистический подход, при котором экспериментально зарегистрированный спектр вещества сравнивается с базой данных эталонных спектров. Вещество из базы данных, эталонный спектр которого наиболее соответствует экспериментальному, считается обнаруженным в данном измерении. Критерием соответствия спектров, как правило, выступает функция корреляции и важной задачей является корректное определение порога обнаружения вещества по функции корреляции.

Шумовая составляющая в спектре пропускания

После регистрации спектра интерферограммы происходит расчет энергетического спектра трассы наблюдения с последующим получением нормированного спектра пропускания [2]:

$$\tau(\nu) = \frac{B(\nu) - P(\nu, T)}{P(\nu, T_0) - P(\nu, T)},$$

где $B(\nu)$ – регистрируемый спектр трассы наблюдения с веществом; $P(\nu, T)$ – функция Планка,

T – температура исследуемой воздушной смеси,

T_0 – эффективная температура подстилающей поверхности.

Спектральная ошибка коэффициента пропускания, которая рассчитывается как погрешность косвенных измерений, имеет вид

$$\sigma_\tau = \frac{\sigma_B}{P_0(\nu, T_0) - P_1(\nu, T_1)},$$

где $\sigma_B = \text{const}$ – дисперсия измеренного сигнала $B(\nu)$ не зависящая от частоты. Поскольку шумовая составляющая в исходном спектре является аддитивным белым гауссовым шумом с постоянным среднеквадратическим отклонением [3], то модель спектра пропускания газовой смеси с учетом шума запишется в виде:

$$\tau(\nu) = \bar{\tau}(\nu) + N(0, \sigma_\tau), \quad (1)$$

где $\bar{\tau}(\nu)$ – эталонный спектр пропускания, $N(0, \sigma_\tau)$ – гауссовый шум с нулевым средним и дисперсией σ_τ^2 . Результаты моделирования зашумленного спектра пропускания вида (1) приведены на рис. 1.

Рис. 1. Эталонный спектр пропускания аммиака (1) и зашумленный спектр (2)
(отношение сигнал/шум равно 6)

Для учета характера шумовой составляющей при расчете коэффициента корреляции вводится весовая функция w , вид которой приведен на рис 2, где функции Планка приведены с учетом функции пропускания фурье-спектрометра. Весовая функция отражает вклад разных участков спектра с учетом уровня шума и пропускания оптического тракта фурье-спектрометра в зависимости от длины волны

$$w(\nu, \Delta T) = \frac{1}{\sigma_t^2}. \quad (2)$$

Рис. 2 Весовая функция $w(\nu)$

Приведенная в (2) весовая функция применяется для вычисления функции корреляции с последующей идентификацией веществ.

Метод идентификации веществ

Как правило, для решения задачи идентификации веществ с помощью дистанционных средств химического мониторинга, к которым относятся фурье-спектрометры, применяют метод статического сравнительного анализа. Суть метода заключается в следующем: предварительно регистрируются спектры веществ с минимально возможным шумом в спектрах. Как правило, регистрация проводится в лабораторных условиях с последующим накоплением и усреднением спектра (отношение сигнал/шум увеличивается в $\sqrt{N}$ раз при усреднении спектров, где N – число усредняемых спектров). Полученные таким способом спектры считаются эталонными спектрами. При последующих измерениях зарегистрированный

нормированный спектр сравнивается поочередно с каждым эталонным спектром путем вычисления функции корреляции. Вещество, коэффициент корреляции эталонного спектра которого с экспериментальным оказался наибольшим и превысил заданный порог считается идентифицированным.

Критерий обнаружения веществ по коэффициенту корреляции запишется следующим образом [2]

$$r_i > r_i^* , \quad (3)$$

где r_i – корреляция экспериментального спектра с i -ым эталонным спектром базы данных, r_i^* – порог обнаружения i -го вещества. Функция корреляции определяется следующим образом

$$r_i = \frac{\langle \tau - \bar{\tau}, \tau_{db}^i - \bar{\tau}_{db}^i \rangle}{\sqrt{\langle (\tau - \bar{\tau})^2 \rangle \langle (\tau_{db}^i - \bar{\tau}_{db}^i)^2 \rangle}} , \quad (4)$$

где

$\langle \tau_1, \tau_2 \rangle = \int_{v_{min}}^{v_{max}} \tau_1(v) \tau_2(v) w(v) dv$, τ – экспериментально зарегистрированный спектр, $\bar{\tau}$ – среднее значение по рабочему спектральному диапазону $[v_{min}, v_{max}]$, τ_{db}^i – эталонный спектр i -го вещества, $w(v)$ – весовая функция.

В настоящей работе предлагается подход численного определения значения порога обнаружения r_i^* конкретного вещества, основываясь на значении отношения сигнал/шум в экспериментальном спектре и виде спектра конкретного вещества.

Статистический подход к определению порогов обнаружения веществ

Функция корреляции (4) является случайной величиной, поскольку входящее в нее значение $\tau(v)$, получаемое согласно (1), содержит случайную шумовую составляющую. Используя выражение (4), можно численно получить гистограмму распределения коэффициента корреляции как случайной величины (далее обозначим гистограмму как $p(r)$) при различных значениях отношения сигнал/шум (SNR), выражающих отношение мощности сигнала к мощности шума

$$SNR = \frac{\int_{v_{min}}^{v_{max}} P(v, T_0) dv - \int_{v_{min}}^{v_{max}} P(v, T_1) dv}{\sigma_B (v_{max} - v_{min})} . \quad (5)$$

На рис. 3 приведены гистограммы распределения коэффициента корреляции для значений SNR 6, 9, 12, 25. Для каждого значения SNR получено 10^5 реализаций и построена гистограмма распределений.

Рис. 3. Плотность вероятности ρ функции корреляции r при различных значениях отношения SNR (указаны над кривыми).

Используя гистограмму $\rho(r)$ можно определить вероятность обнаружения, используя критерий обнаружения (1). При этом мы считаем, что линии спектра вещества присутствуют в спектре, уровень шума задан как SNR , а другие эталонные вещества в базе данных отсутствуют.

Тогда вероятность обнаружения запишется

$$p = \int_{r^*}^1 \rho(r) dr.$$

Поскольку при малом значении SNR коэффициент корреляции может принимать довольно малые значения, может оказаться, что $r_i < r_i^*$.

В этом случае можно говорить о пропуске вещества (промахе), т.е. при наличии вещества на линии регистрации ФСР и наличии селективных линий в спектре, обнаружение по критерию (1) не произошло. Тогда можно говорить о вероятности q пропуска вещества [4]:

$$q = 1 - \int_{r^*}^1 \rho(r) dr, \quad (6)$$

где q – вероятность пропуска.

Таким образом, задав вероятность пропуска в каждом отдельном эксперименте (в нашем случае вероятность задана на уровне 5 %) и, зная значение SNR , можно определять пороги обнаружения и применять полученные значения на практике.

На рис. 4. приведены зависимости пороговых значений функции корреляции r^* , которые были получены в ходе численного эксперимента для различных

веществ в зависимости от SNR . Данные зависимости представлены для трех веществ: аммиака, этанола и лавсана (пленочный имитатор).

Рис. 4. Зависимость порогового значения функции корреляции r^* в зависимости от SNR . Линия 1 – аммиак; 2 – лавсан; 3 – этанол.

На рис. 5 показана зависимость порогового значения функции корреляции при изменении температурного контраста $\Delta T = T_0 - T_1$ в интервале от 5° до 30° при различных значениях дисперсии входного сигнала σ_B , лежащих в интервале от 0,01 до 0,1. Видно, что все точки ложатся на одну кривую, поэтому достаточно задавать интегральную характеристику отношение сигнал/шум для однозначного определения порогового значения r^* . Аналогичные зависимости получаются и при других вероятностях пропуска и согласуются с аналогичными результатами, получаемыми зарубежными авторами [5].

Рис. 5. Зависимость порогового значения функции корреляции r^* от SNR для аммиака в численных экспериментах при отдельном варьировании температурного контраста ΔT и дисперсии входного сигнала σ_B .

Заключение

В настоящее время при проведении идентификации веществ с помощью фурье-спектрометрических порогов обнаружения определяются эмпирически и не учитывают изменение условий регистрации, например отношение сигнал/шум. В данной работе по результатам численных экспериментов получена зависимость функции корреляции от отношения сигнал/шум для конкретного вещества и заданной вероятности промаха. Применяя полученные зависимости можно вычислять пороги обнаружения веществ с учетом возможного изменения отношения сигнал/шум в ходе эксперимента.

Список литературы

1. Морозов А.Н., Светличный С.И. Основы фурье-спектрометрии. М.: Наука, 2006. 275 с.
2. Кочкиков И.В., Морозов А.Н., Светличный С.И., Фуфурин И.Л. Распознавание веществ в открытой атмосфере по единичной интерферограмме фурье-спектрометра // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 106, № 5. С. 743-749.
3. Кочкиков И.В., Морозов А.Н., Фуфурин И.Л. Численные процедуры идентификации и восстановления концентраций веществ в открытой атмосфере при обработке единичного измерения фурье-спектрометра // Компьютерная оптика. 2012. Т. 36, № 4. С. 554-561.

4. Пытьев Ю.П. Шишмарев И.А. Курс теории вероятностей и математической статистики для физиков. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. 256 с.
5. Ross L. Dawe. Detection threshold modeling explained. DSTO- Technical Report - 0586. Adelaide, Australia : Defence Science and Technology Organisation (DSTO), Maritime Operations Division, Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 1997. 64 p.

The problem of determining the recognition threshold of substances in the FTIR

04, April 2013

DOI: 10.7463/0413.0548098

Sologub A.A., Fufurin I.L.

Bauman Moscow State Technical University, 105005, Moscow, Russian Federation

sologub10@gmail.comigfil@mail.ru

Detection of substances with the use of their infrared spectra is carried out by means of statistical analysis of experimental and reference spectra. This analysis is conducted by calculating the correlation parameter. In this work dependences of correlation parameters of reference and noisy spectra on the signal-to-noise ratio were obtained. Dependence of substance recognition thresholds on the signal-to-noise ratio within the experimental spectra was obtained for the given probability of substance recognition. The authors consider the possibility of applying these dependences to calculation of recognition thresholds in view of the signal-to-noise ratio during the experiment.

Publications with keywords: [measurement error](#), [FTIR spectroscopy](#), [identification threshold](#), [histogram of the correlation function](#)

Publications with words: [measurement error](#), [FTIR spectroscopy](#), [identification threshold](#), [histogram of the correlation function](#)

References

1. Morozov A.N., Svetlichnyi S.I. *Osnovy fur'e-spektroradiometrii* [Fundamentals of Fourier spectroradiometry]. Moscow, Nauka, 2006. 275 p.
2. Kochikov I.V., Morozov A.N., Svetlichnyi S.I., Fufurin I.L. Raspoznavanie veshchestv v otkrytoi atmosfere po edinichnoi interferogramme fur'e-spektroradiometra [Substance recognition in the open atmosphere from a single Fourier transform spectroradiometer interferogram]. *Optika i spektroskopiia*, 2009, vol. 106, no. 5, pp. 743-749. (Trans. version: *Optics and Spectroscopy*, 2009, vol. 106, no. 5, pp. 666-671.).
3. Kochikov I.V., Morozov A.N., Fufurin I.L. Chislennye protsedury identifikatsii i vosstanovleniia kontsentratsii veshchestv v otkrytoi atmosfere pri obrabotke edinichnogo izmereniia fur'e-spektroradiometra [Numerical procedures for substances identification and concentration calculation in the open atmosphere by processing a single FTIR measurement]. *Komp'yuternaia optika*, 2012, vol. 36, no. 4, pp. 554-561.

4. Pyt'ev Iu.P. Shishmarev I.A. *Kurs teorii veroiatnostei i matematicheskoi statistiki dlia fizikov* [Course of the theory of probability and mathematical statistics for physicists]. Moscow, MSU Publ., 1983. 256 p.
5. Ross L. Dawe. *Detection threshold modeling explained. DSTO-Technical Report-0586*. Adelaide, Australia : Defence Science and Technology Organisation (DSTO), Maritime Operations Division, Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 1997. 64 p.