

С.В. Иванов, В.Я. Панченко, Т.Б. Разумихина

ЛАЗЕРНЫЙ ГАЗОАНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ С ПЕРЕКРЫВАЮЩИМИСЯ СПЕКТРАМИ: ТЕОРИЯ И ПРОГРАММА ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Предложен метод и описана программа обработки результатов экспериментов по лазерному газоанализу многокомпонентных смесей с перекрывающимися спектрами. Рассмотрен случай некогерентного зондирующего излучения. Проведены численные эксперименты по решению прямой и обратной задач лазерного газоанализа трехкомпонентных смесей.

Введение

Лазерные методы являются наиболее перспективными для оперативного дистанционного газоанализа многокомпонентных смесей и представляют значительный интерес в экологии атмосферы, медицине и других областях [1]. В то же время практическое использование этих методов часто осложняется следующими обстоятельствами: 1) недостаточным рабочим диапазоном частот зондирующего излучения [2, 3]; 2) нестрогой монохроматичностью излучения; 3) возможным взаимным перекрытием спектров поглощения различных компонент смеси [3]. Перспективными приборами для оптического газоанализа являются лазерные ИК-спектрометры на основе ПГС [4–6], плавно перестраиваемые в широком диапазоне частот и обладающие гораздо большей мощностью излучения, чем полупроводниковые лазеры. В то же время излучение таких устройств не является строго монохроматическим. В [6] описан спектрометр, ширина линии излучения которого составляет примерно $0,2-0,3 \text{ см}^{-1}$, диапазон перестройки $2,5-4 \text{ мкм}$, длительность импульса $\sim 15 \text{ нс}$, мощность излучения $\sim 5 \text{ кВт}$.

Практическое использование такого спектрометра для определения концентраций сразу нескольких загрязняющих веществ с перекрывающимися спектрами поглощения в настоящее время сдерживается отсутствием соответствующего математического обеспечения эксперимента. Разработке теоретических основ такого обеспечения посвящена данная статья.

Основные уравнения

Рассмотрим смесь, состоящую из N газов, имеющих полосы поглощения в диапазоне перестройки частоты излучения лазерного спектрометра. Будем для начала считать, что ослабление зондирующего излучения обусловлено лишь молекулярным поглощением компонент смеси. Имея в виду некогерентность излучения, для пропускания i -й лазерной линии на трассе длиной z запишем интегральный закон Бугера:

$$T_i = \int G_{\text{лаз}}(v - v_i) \exp \left[-z \sum_{j=1}^N \sigma_{ij}(v) n_j \right] dv, \quad (1)$$

где v_i и $G_{\text{лаз}}(v - v_i)$ – центр и нормированная на единицу спектральная форма i -й линии зондирующего излучения; n_j – парциальная концентрация j -го поглощающего газа в смеси; $\sigma_{ij}(v)$ – спектральная зависимость сечения поглощения j -й компоненты смеси в пределах спектра i -й линии излучения Ω_i . Интегрирование в (1) ведется по спектру излучения Ω_i .

Соотношение (1) содержит N неизвестных концентраций n_j , которые можно определить, измерив пропускания T_i на N различных частотах зондирующего излучения ($i = 1, 2, \dots, N$) и решив относительно n_j систему N нелинейных уравнений (1). Отметим, что если считать лазерное излучение монохроматическим, как делается в большинстве работ по лазерному газо-

анализу (см., например, [3, 7]), то система уравнений (1) сильно упрощается и сводится к аналитически решаемой системе N линейных неоднородных уравнений:

$$z \sum_{j=1}^N \sigma_{ij}(v_i) n_j = -\ln T_i. \quad (2)$$

Результат решения уравнений (2) вполне естественно использовать в качестве начального приближения при численном решении более сложных уравнений (1).

Подчеркнем, что система уравнений (1) является системой связанных уравнений, поскольку учитывает возможность взаимного перекрытия спектров поглощения, т.е. вклада в ослабление излучения i -й лазерной линии всех газов исследуемой смеси. В частном случае слабого взаимного перекрытия спектров система уравнений (1) распадается на N независимых линейных уравнений, анализировавшихся ранее [8].

Практическое использование уравнений (1) для определения состава многокомпонентных смесей затрудняется тем, что в реальной атмосфере величина пропускания T_i зависит не только от селективного поглощения молекул смеси, но и от разного рода континуального поглощения, рассеяния, потерь на поворотных зеркалах и т.п. Поскольку все указанные виды ослабления излучения обладают относительно слабой спектральной зависимостью, для их <отсечения> удобно применить метод дифференциального поглощения. В этом случае вместо (1) следует решать другую систему N нелинейных уравнений:

$$\frac{T_i}{T_{i'}} = \frac{\int G_{\text{лаз}}(v - v_i) \exp \left[-z \sum_{j=1}^N \sigma_{ij}(v) n_j \right] dv}{\int G_{\text{лаз}}(v - v_{i'}) \exp \left[-z \sum_{j=1}^N \sigma_{i'j}(v) n_j \right] dv}, \quad (3)$$

где i и i' – индексы <резонансных> (<on>) и <нерезонансных> (<of>) лазерных линий. Отметим, что в рассматриваемом случае необходимо провести измерение пропускания на $2N$ лазерных частотах. С целью достижения максимальной концентрационной чувствительности метода пары частот v_i и $v_{i'}$ следует настраивать на центр и крыло наиболее сильных линий поглощения газов, присутствующих в смеси. В то же время при значительных количествах исследуемых газов имеет смысл работать на более слабых линиях поглощения.

Спектральная зависимость сечений поглощения

Спектральные зависимости сечений поглощения $\sigma_{ij}(v)$ на интервалах Ω_i , $\Omega_{i'}$ могут быть либо рассчитаны с помощью атласов параметров спектральных линий (см., например, [9–11]), либо измерены в специальных экспериментах. В первом случае

$$\sigma_{ij}(v) = \sum_k S_{jk} f(v - v_{jk}),$$

где v_{jk} , S_{jk} и $f(v - v_{jk})$ – частота центра, интегральная интенсивность и нормированная на единицу спектральная форма k -й линии поглощения j -го газа. Сведения о v_{jk} , S_{jk} и столкновительных полуширинах содержатся в [9–11], а в качестве спектральной формы линий поглощения обычно используется контур Фойгта.

Ситуация меняется, если информация о параметрах линий поглощения какого-либо из газов смеси отсутствует. В этом случае функции $\sigma_{ij}(v)$ необходимо определить путем специальных калиброванных измерений для каждого j -го газа в отдельности. Проще всего это можно сделать, представив $\sigma_{ij}(v)$ в виде ряда Тейлора в районе частоты v_i и проведя столько измерений пропускания T_p , сколько членов фигурирует в разложении Тейлора. При известном содержании n_j исследуемого j -го газа в кювете неизвестные коэффициенты разложения находятся из решения системы уравнений (1). Разложение в ряд позволяет аналитически аппроксимировать сечение $\sigma_{ij}(v)$ на интервале Ω_i . Для большинства сложных молекул такая процедура оправдана отсутствием резких изменений в спектре поглощения [11]. Отметим, что отсутствие подробной информации о параметрах спектральных линий для большинства сложных много-

атомных соединений является скорее правилом, чем исключением, и связано с очень высокой плотностью их колебательно-вращательных спектров. Так, например, в полосе ν_3 CF_2Cl_2 в районе 921–923 см^{-1} среднее расстояние между линиями составляет $4 \cdot 10^{-5} \text{см}^{-1}$ [11]. Обработка таких спектров с высоким разрешением в настоящее время невозможна.

Программа для обработки данных эксперимента

Разработанная программа для определения неизвестных концентраций газов исследуемой смеси состоит из трех модулей *SIG*, *MIX*, *ZSYSTEM*. Входными параметрами являются измеряемые в эксперименте отношения пропускания $T_i/T_{i'}$, а также давление, температура и качественный состав смеси, длина трассы, форма лазерной линии.

Модуль *SIG* рассчитывает и записывает в выходной файл спектральные зависимости сечения поглощения $\sigma_{ij}(\nu)$ на интервалах Ω_i , размер которых составляет двадцать полуширин линии лазерного излучения (т.е. $\sim 2 \text{см}^{-1}$). Расчет проводится либо на основе атласа Ротмана [9–10], либо с помощью коэффициентов разложения в ряд Тейлора (для спектров с неразрешенной тонкой структурой). Этот модуль содержит подпрограмму расчета функции Фойгта.

Подготовленная заранее модулем *SIG* спектральная информация используется основным модулем *MIX* для определения концентраций n_i по измеренным значениям $T_i/T_{i'}$ путем решения системы (3). Этот модуль содержит подпрограмму решения левых частей уравнений (3), сведенных к виду $F(n_1, n_2, \dots, n_N) = 0$; подпрограмму решения системы линейных уравнений (2) методом Гаусса, а также подпрограмму интегрирования методом Симпсона.

Модуль *ZSYSTEM* из библиотеки программ *IMSL* осуществляет алгоритм решения системы нелинейных уравнений векторным методом Ньютона.

Результаты тестовых расчетов

Тестирование программ проводилось для случая смеси трех газов: CH_4 , HCl и H_2CO . Был осуществлен численный эксперимент по «восстановлению» концентраций этих газов: по известным концентрациям рассчитывались пропускания T_i , $T_{i'}$, а затем решалась обратная задача определения исходных концентраций из системы уравнений (3).

Варианты условий, для которых проводились тестовые расчеты, приведены в таблице. Выбор диапазона частот зондирующего излучения проводился из соображений минимизации вклада в поглощение излучения паров воды. Используемые в расчетах концентрации газов HCl и H_2CO являются типичными для загрязненной атмосферы [1] (1–5 *ppm* для HCl , и 0,05 *ppm* для H_2CO). Концентрации метана 1,5–5 *ppm* примерно соответствуют его фоновому содержанию в атмосфере [1, 12].

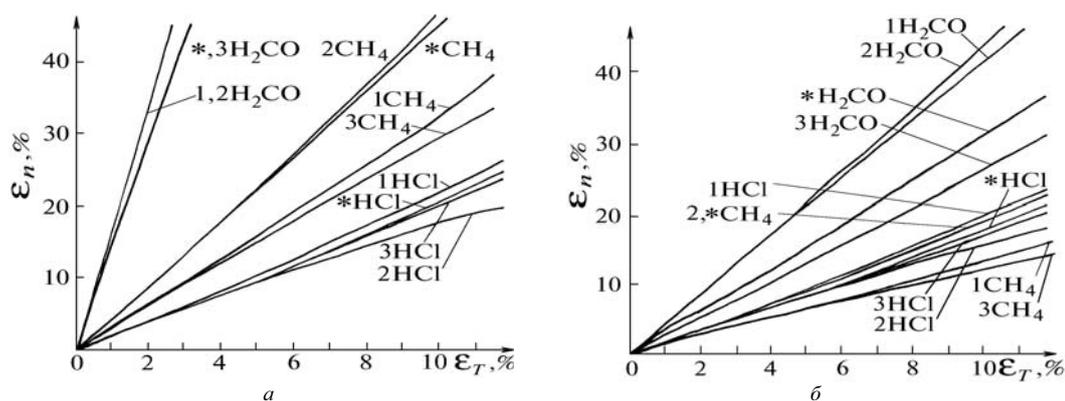


Рис. 1. Зависимость ошибки определения концентраций газов ϵ_n от ошибки ϵ_T измерения отношения пропусканий T_{on}/T_{of} в каналах зондирования. Цифры у линий обозначают номера каналов, в которых ошибки измерения увеличивают T_{on}/T_{of} при соответствующем уменьшении T_{on}/T_{of} в двух других. Звездочка у кривых соответствует случаю пропорционального уменьшения T_{on}/T_{of} во всех трех каналах зондирования: *a*–расчет для варианта условий 1, *б*–условий 2 (см. таблицу)

Численный эксперимент показал, что концентрации газов могут быть <восстановлены> точно при точном задании исходных параметров, а основным источником ошибок определения концентраций в реальном эксперименте будет неточность данных по пропусканию. На рис. 1 *а, б* показаны зависимости ошибки ϵ_n определения концентрации газов от ошибки ϵ_T измерения отношения пропусканий T_{on}/T_{of} в каналах зондирования. Поскольку ошибки измерения пропускания могут по-разному проявляться в каналах зондирования, нами были рассмотрены различные способы внесения возмущений в каналы: 1) когда ошибки измерения приводят к росту T_{on}/T_{of} в одном из каналов и соответствующему уменьшению T_{on}/T_{of} в двух других каналах; 2) когда ошибки измерения приводят к пропорциональному уменьшению относительного пропускания во всех трех каналах зондирования.

Вариант	Канал зондирования	$\nu_{on}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{of}, \text{см}^{-1}$	Газ	n, ppm	$z, \text{км}$	T_{on}/T_{of}
1	1	2943, 1758	2939, 5000	H ₂ CO	5	0,1	0,88
	2	2963, 2849	2970, 5000	HCl	5	0,1	0,45
	3	2948, 4741	2950, 7000	CH ₄	5	0,1	0,75
2	1	2943, 1758	2939, 5000	H ₂ CO	5	0,5	0,55
	2	2963, 2849	2970, 5000	HCl	5	0,5	0,16
	3	2948, 4741	2950, 7000	CH ₄	5	0,5	0,34
3	1	2943, 1758	2939, 5000	H ₂ CO	0,05	30	0,56
	2	2963, 1000	2970, 5000	HCl	0,05	30	0,47
	3	2948, 8000	2950, 7000	CH ₄	1,50	30	0,13

Из рис. 1 видно, что для рассмотренных ситуаций ошибка определения концентраций всегда максимальна для H₂CO. Ошибка ϵ_n сильно зависит от величины контраста (отношения T_{of}/T_{on}) для линий поглощения данного газа. С увеличением контраста (ростом T_{of}/T_{on}) погрешность измерения уменьшается.

Из сравнения рис. 1, *а* и 1, *б* следует, что с увеличением контраста уменьшается также чувствительность ошибки ϵ_n к способу внесения возмущений в измерительные каналы. Аналогичные результаты были получены для протяженной трассы (см. вариант 3 в таблице). При этом для ошибки пропускания $\epsilon_T \approx 10\%$ ошибка определения CH₄ составила 5–8 %, HCl – 13–20 %, H₂CO – 34–65 %. Анализ показал, что чувствительность ошибки определения концентраций к способу внесения возмущений в измерительные каналы зависит от степени перекрытия линий поглощения анализируемых газов.

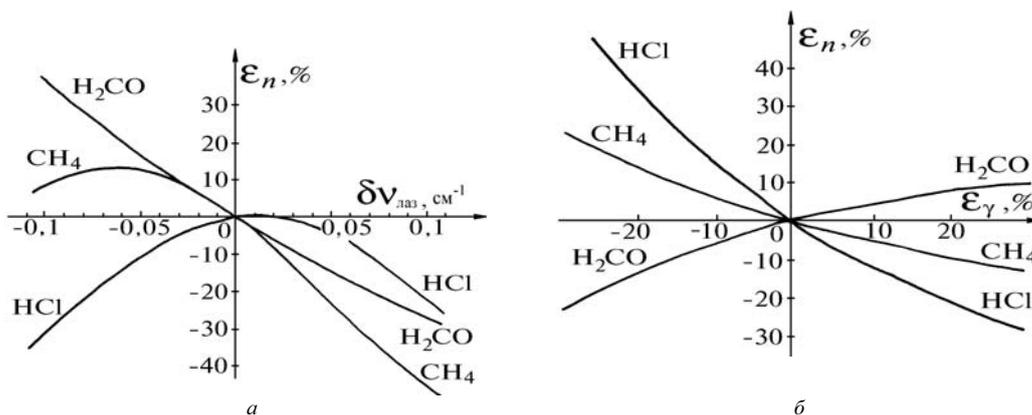


Рис. 2. Зависимость ошибки определения концентраций газов ϵ_n от неточности $\delta\nu_{\text{лаз}}$ задания частот линий зондирования $\nu'_{on,of} = \nu_{on,of} + \delta\nu_{\text{лаз}} - a$; от ошибки ϵ_γ задания полуширин линий зондирования – *б*

Ошибки определения концентраций могут возникнуть также при обработке результатов измерений из-за неточного задания параметров лазерного излучения. На рис. 2 приведены зависимости ошибки ϵ_n от сдвига частоты $\delta\nu_{\text{лаз}}$ центров зондирующих линий (рис. 2, *а*) и от погрешности

ε_γ задания полуширины лазерного излучения (рис. 2, б). Из этих рисунков видно, что при сдвиге частоты $\delta\nu_{\text{лаз}} \lesssim 0,05 \text{ см}^{-1} \approx 0,5 \gamma_{\text{лаз}}$ ошибки определения концентраций всех газов не превышают 25 %, а при ошибке полуширины $\varepsilon_\gamma \lesssim 10 \%$ для всех газов $\varepsilon_n \lesssim 15\%$. Из простых соображений следует, что чувствительность ε_n к $\delta\nu_{\text{лаз}}$ и ε_γ определяется структурой спектров поглощения в районе частот $\nu_{\text{он}}$ и $\nu_{\text{оф}}$.

В сложных ситуациях (большое число газов в смеси, сильные перекрытия спектров, малый контраст $T_{\text{оф}}/T_{\text{он}}$) задача определения концентраций становится крайне чувствительной (неустойчивой) к ошибкам измерения пропускания и неточности задания параметров лазерного излучения. Для получения устойчивого решения такой задачи можно использовать, например, метод статистической регуляризации [3, 13]. Помимо этого, в сложных ситуациях газоанализа ошибки определения концентраций можно уменьшать, используя возможность плавной перестройки частоты лазерного спектрометра в широком диапазоне. Эта перестройка позволяет:

- 1) выбором $\nu_{\text{он}}$ и $\nu_{\text{оф}}$ поддерживать пропускания излучения на уровне, необходимом для минимизации погрешностей, вносимых аппаратурой;
- 2) выбирать $\nu_{\text{оф}}$ и $\nu_{\text{он}}$ таким образом, чтобы перекрытие линий поглощения анализируемых газов было минимальным;
- 3) применять метод дифференцирования спектров пропускания для существенного повышения концентрационной чувствительности газоанализа.

1. Межерис Р. М. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
2. Бутиков Ю.А., Косицын В.Е., Табарин В.А. Лазерные абсорбционные методы анализа микроконцентраций газов. М.: Энергоатомиздат, 1984. С. 62–74.
3. Макушкин Ю.С., Мицель А.А., Хмельницкий Г.С. // ЖПС. 1981. Т. 35. N 5. С. 785–790.
4. Chugunov A.V., Kholodnykh A.I., Krasnikov V.V. et al. // Technical Digests of the 4-th Internat. Conf. on Laser Applicat. in Life Sciences. Finland. September, 1992. P. 150.
5. Кузнецов В.И., Мигулин А.В., Прялкин В.И. и др. // ЖПС. 1986. Т. 45. N 3. С. 468–473.
6. Красников В.В., Пшеничников М.С., Разумихина Т.Б. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 4. С. 436–443.
7. Бондаренко С.Л., Долгий С.И., Зуев В.В. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 6. С. 611–634.
8. Мигулин А.В., Разумихина Т.Б. // ЖПС. 1989. Т. 50. N 4. С. 604–609.
9. Rothman L.S. // Appl. Opt. 1981. V. 20. P. 791–795.
10. Rothman L.S., Goldman A., Gillis J.R. et al. // Appl. Opt. 1981. V. 20. N 8. P. 1323–1328.
11. Rothman L.S., Gamache R.R., Goldman A. et al. // Appl. Opt. 1987. V. 26. N 19. P. 4058–4097.
12. Кароль И.Л., Розанов В.В., Тимофеев Ю.М. Газовые примеси в атмосфере. Л.: Гидрометеоиздат, 1983. 192 с.
13. Воскобойников Ю.Е., Мицель А.А. // Автометрия. 1982. N 2. С. 67–72.

Научно-исследовательский центр по технологическим лазерам РАН, г. Троицк
Московский госуниверситет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию
26 января 1993г.

S.V.Ivanov, V.Ya.Panchenko, T.B.Razumikhina. **Laser Gas-analysis of Multicomponent Mixtures with Overlapping Spectra: Theory and a Program for Experimental Data Processing.**

A technique and a computer program for laser gas-analysis experimental data processing are proposed and described for the case of multicomponent mixture with overlapping spectra. The general case of nonmonochromatic sounding radiation is considered. Numerical experiments on direct and inverse problems of three-component mixture gas-analysis are carried out.