

Лазерный анализ многокомпонентных смесей газов с сильно отличающимися концентрациями

02, февраль 2013

DOI: 10.7463/0213.0539070

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

УДК 621.378:551.508

Россия, НИИ Радиоэлектроники и лазерной техники МГТУ им. Н.Э. Баумана

belov@bmstu.ru

ekomonit@bmstu.ru

gorod@bmstu.ru

Введение

В настоящее время актуальными являются задачи экологического мониторинга атмосферного воздуха и оперативного контроля многокомпонентных газовых смесей. К таким задачам относятся экологический контроль антропогенных загрязнений атмосферы городов и промышленных центров, контроль технологических процессов на металлургическом производстве и в агломерационном производстве для черной металлургии, экологический контроль состава газов в выбросах коксовых печей при производстве кокса и т.п. [1, 2].

Для эффективного мониторинга атмосферы и оперативного контроля многокомпонентных газовых смесей требуется создание высокочувствительных быстродействующих газоанализаторов, способных дистанционно или локально определять содержание в атмосферном воздухе (в воздухе производственных помещений или в технологической зоне) контролируемых газовых компонент [1, 2].

Лазерные методы являются наиболее перспективными для оперативного дистанционного и локального газоанализа многокомпонентных смесей [1-6]. Из многочисленных лазерных методов газоанализа наиболее универсальными и широко используемыми являются абсорбционный и оптико-акустический методы [1, 6].

Если качественный состав газовой смеси известен, то измерение концентраций газов в многокомпонентной смеси может быть реализовано путем проведения многоспектральных

измерений (используя набор лазерных излучателей или перестраиваемый по длине волны источник лазерного излучения), регистрируя поглощение излучения анализируемой газовой смесью для выбранного набора спектральных каналов измерения [1, 6].

Одной из проблем, возникающих в лазерном анализе при измерении количественного состава многокомпонентных газовых смесей, является необходимость применения специальных алгоритмов обработки (при определении концентраций газов смеси из многоспектральных лазерных измерений), основанных на методах решения некорректных математических задач [1, 2, 6-10]. При этом, сложность задачи измерения количественного состава газов существенно возрастает для смесей газов с сильно (на один, два и более порядков) отличающимися концентрациями компонент.

Данная статья посвящена исследованию проекционного метода [11-13] в задаче многокомпонентного лазерного газоанализа в случае, когда концентрации компонент газовой смеси отличаются на несколько порядков.

1. Постановка задачи

Для определенности будем считать, что анализируемая газовая смесь содержит N газовых компонент и измерения проводятся на M длинах волн, а ширина линий генерации лазера много меньше ширины линий поглощения анализируемых газов. Тогда задача нахождения концентраций газов из результатов многоспектральных лазерных измерений (например, локальных лазерных (оптико-акустических или абсорбционных) или лидарных измерений) сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений лазерного газоанализа [2, 6]. В матричной форме система уравнений лазерного газоанализа имеет вид

$$Wx = k_a + Kc = y, \quad (1)$$

где

W - матрица системы (1) размерностью $M \times M$;

x - M -мерный искомый вектор (N компонент этого вектора соответствуют концентрациям газов);

k_a - M -мерный вектор коэффициентов неселективного поглощения;

K - матрица коэффициентов поглощения компонент газовой смеси размерностью $M \times N$;

c - N -мерный вектор концентраций газов;

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

Коэффициенты неселективного поглощения слабо зависят от длины волны. Поэтому для устранения их влияния для определения концентрации одного газа обычно измерения выполняются на паре лазерных длин волн: для одной длины волны поглощение исследуемым газом максимально, для второй - поглощение исследуемым газом практически отсутствует. Вычитая уравнения для каждой пары друг из друга, приходим к матричному уравнению [6]

$$\Delta K \cdot c = \Delta y, \quad (2)$$

где

Δy - $M/2$ -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 (2). 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 (2) вместо Δy имеем

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

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

При задании параметров вектора шума необходимо учесть, что для каждого разностного сигнала из (2) (формируемого как разность двух сигналов полной системы уравнений (1)) среднее значение сигнала будет равно разности средних значений сигналов, а дисперсия - сумме дисперсий сигналов полной системы уравнений (3). Поэтому статистические характеристики разностных сигналов в (2) могут существенно отличаться от статистических характеристик сигналов полной системы уравнений (1).

В этих условиях попытки непосредственно обратиться уравнение (2) приводят к тому, что найденный обратный оператор может не обладать свойством устойчивости, т.е. малые вариации данных измерений могут приводить к большим вариациям искомых величин. Такая ситуация характерна для многокомпонентных смесей (с числом компонент обычно более

пяти, шести). Выход из этой трудности заключается в использовании (при определении концентраций газов по данным многоспектрального измерений) специальных алгоритмов обработки, основанных на методах решения некорректных математических задач [7, 8].

Для решения задачи определения концентраций газов в многокомпонентных смесях в настоящее время эффективно используются [1, 2, 6-10] 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 и метод поиска квазирешений дают очень большие погрешности (многие десятки и даже сотни и тысячи процентов), когда концентрации газов в смеси отличаются на несколько порядков (что может быть во многих практических задачах). Причем метод поиска квазирешений требует большого объема вычислений, даже при таком эффективном методе подбора решений как генетический метод [1].

Метод, основанный на построении байесовской оценки решения позволяет определять количественный состав многокомпонентных газовых смесей, когда концентрации компонент газовой смеси отличаются на несколько порядков. Однако метод требует большой априорной информации – данных о средних значениях концентраций измеряемых газовых компонент и их стандартных среднеквадратических отклонениях [10].

2. Проекционный метод

Исходным является уравнение (2), которое в другой форме записи имеет вид

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

Здесь 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 [9,10]

$$c^{(1)} = c^{(0)} - [(c^{(0)} \cdot \Delta \vec{K}_1 - \Delta y_1) \Delta \vec{K}_1] / \Delta \vec{K}_1 \cdot \Delta \vec{K}_1, \quad (4)$$

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 $c^{(mK)}$.

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.

3. Математическое моделирование

Для проверки работоспособности проекционного метода в задаче многокомпонентного газоанализа смесей газов с сильно отличающимися концентрациями проводилось математическое моделирование.

Математическое моделирование определения концентраций газов в многокомпонентных смесях проводилось по следующей замкнутой схеме:

а) По заданным значениям концентраций газов c_j в смеси и их коэффициентов поглощения рассчитывались приведенные измеряемые сигналы – правые части уравнений (1) и (2).

б) Рассчитанные значения приведенных измеряемых сигналов искажались случайными числами для имитации шума измерения. Шум в каждом спектральном канале измерения моделировался случайным процессом с нормальным законом распределения, нулевым средним значением и заданной дисперсией.

в) Полученные случайные значения сигналов («данные измерений» в математическом эксперименте) использовались для определения концентраций газов \tilde{c}_j по «данным измерений» проекционным методом и стандартным методом решения матричного уравнения, используя обратную матрицу системы.

г) Найденные значения концентраций газов \tilde{c}_j сравнивались с исходными значениями концентраций газов c_j и вычислялась погрешность определения концентраций газов

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

Математическое моделирование определения концентраций газов проводилось для одиночных измерений, серии из 1000 измерений. Определялись концентрации газов и погрешности δ_j для серии из 1000 измерений.

Примеры результатов математического моделирования приведены на рисунках 1-6. Здесь представлены средние по серии из 1000 измерений погрешности δ (в процентах) определения концентраций газовых компонент в шестикомпонентной смеси «этилен – фреон 12 – гидразин – аммиак – метанол – этилакрилат» при многоспектральных измерениях. Были использованы следующие спектральные каналы измерения: 10P14, 10P10, 10R18, 10R22, 10P22, 10P28, 10R6, 10R12, 9P14, 9P20, 9R14, 9R22 (они соответствуют дискретно перестраиваемому по длине волны лазеру на углекислом газе [6]).

Относительное среднеквадратическое значение шума измерения в уравнении (1) полагалось равным 5% (шум измерения одинаковый во всех спектральных каналах). На рисунках ряд 1 соответствует стандартному методу решения матричного уравнения (1), использующему обратную матрицу системы, а ряд 2 - проекционному методу. Исходные концентрации газов в смеси «этилен – фреон 12 – гидразин – аммиак – метанол – этилакрилат» примерно одного порядка: $1,6 \cdot 10^{-2}$; $2 - 4,6 \cdot 10^{-3}$; $3 - 7,3 \cdot 10^{-3}$; $4 - 8,5 \cdot 10^{-3}$; $5 - 6,6 \cdot 10^{-3}$; $6 - 9,2 \cdot 10^{-3}$.

На рисунке 1 приведены погрешности δ определения концентрации этилена при изменении его концентрации в смеси (концентрации остальных компонент соответствуют исходным). На рисунке 1 приняты следующие обозначения: 1 соответствует концентрации $1,6 \cdot 10^{-2}$; 2 - $2 \cdot 10^{-3}$; 3 - 10^{-3} ; 4 - $2 \cdot 10^{-4}$; 5 - 10^{-4} ; 6 - $5 \cdot 10^{-5}$.

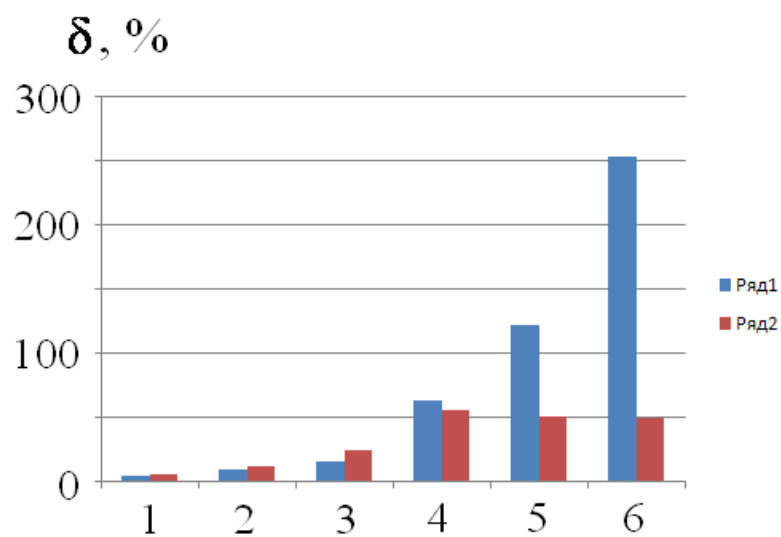


Рис. 1. Погрешности определения концентрации этилена

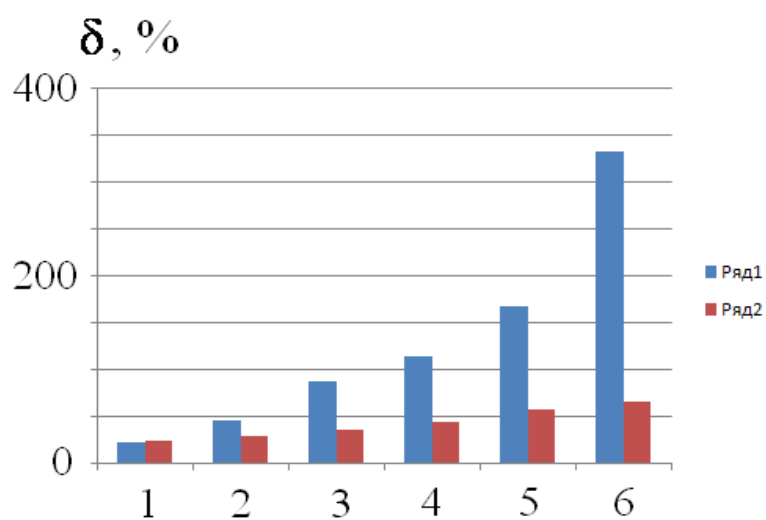


Рис. 2. Погрешности определения концентрации фреона 12

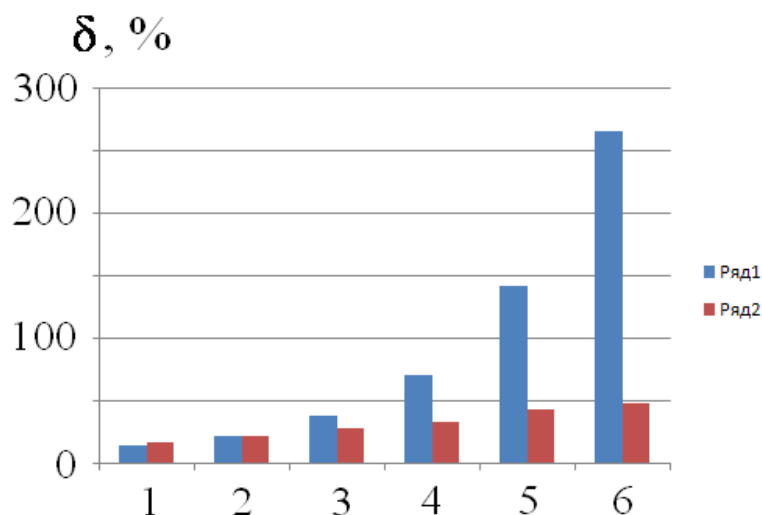


Рис. 3. Погрешности определения концентрации гидразина

На рисунках 2 и 3 приведены погрешности δ определения концентрации соответственно фреона 12 и гидразина при изменении их концентрации в смеси (концентрации остальных компонент соответствуют исходным).

На рисунке 2 приняты следующие обозначения: 1 соответствует концентрации $4,6 \cdot 10^{-3}$; 2 - $2 \cdot 10^{-3}$; 3 - 10^{-3} ; 4 - $7,5 \cdot 10^{-4}$; 5 - $5 \cdot 10^{-4}$; 6 - $2,5 \cdot 10^{-4}$. Аналогично на рисунке 3 принято, что: 1 соответствует концентрации $7,3 \cdot 10^{-3}$; 2 - $4 \cdot 10^{-3}$; 3 - $2 \cdot 10^{-3}$; 4 - 10^{-3} ; 5 - $5 \cdot 10^{-4}$; 6 - $2,5 \cdot 10^{-4}$.

На рисунке 4 приведены погрешности δ определения концентрации аммиака при изменении его концентрации в смеси (концентрации остальных компонент соответствуют исходным). На рисунке 4 приняты следующие обозначения: 1 соответствует концентрации $8,5 \cdot 10^{-3}$; 2 - $4 \cdot 10^{-3}$; 3 - $2 \cdot 10^{-3}$; 4 - $2,5 \cdot 10^{-4}$; 5 - 10^{-4} ; 6 - $5 \cdot 10^{-5}$.

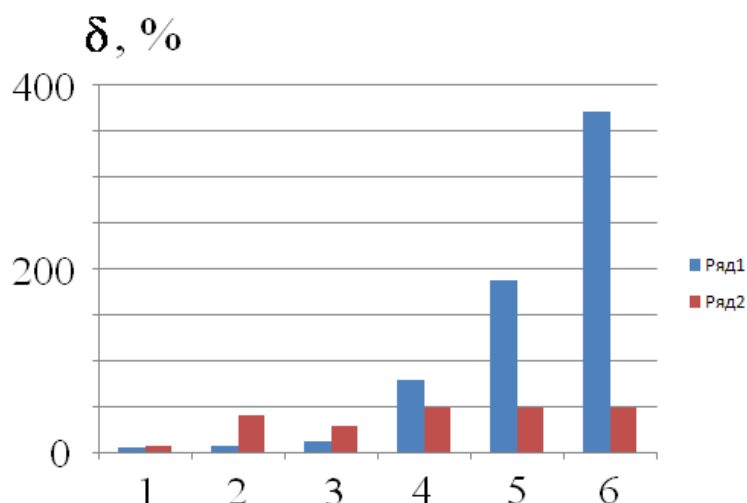


Рис. 4. Погрешности определения концентрации аммиака

На рисунках 5 и 6 приведены погрешности δ определения концентрации соответственно метанола и этилакрилата при изменении их концентрации в смеси (концентрации остальных компонент соответствуют исходным).

На рисунке 5 приняты следующие обозначения: 1 соответствует концентрации $6,6 \cdot 10^{-3}$; 2 - $3 \cdot 10^{-3}$; 3 - 10^{-3} ; 4 - $5 \cdot 10^{-4}$; 5 - $2,5 \cdot 10^{-4}$; 6 - 10^{-4} . Аналогично на рисунке 6 принято, что: 1 соответствует концентрации $9,2 \cdot 10^{-3}$; 2 - $2 \cdot 10^{-3}$; 3 - $1,5 \cdot 10^{-3}$; 4 - 10^{-3} ; 5 - $7,5 \cdot 10^{-4}$; 6 - $7,5 \cdot 10^{-4}$.

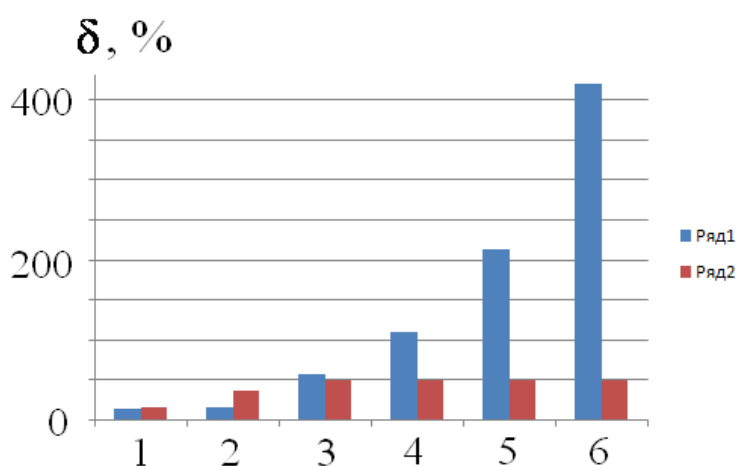


Рис. 5. Погрешности определения концентрации метанола

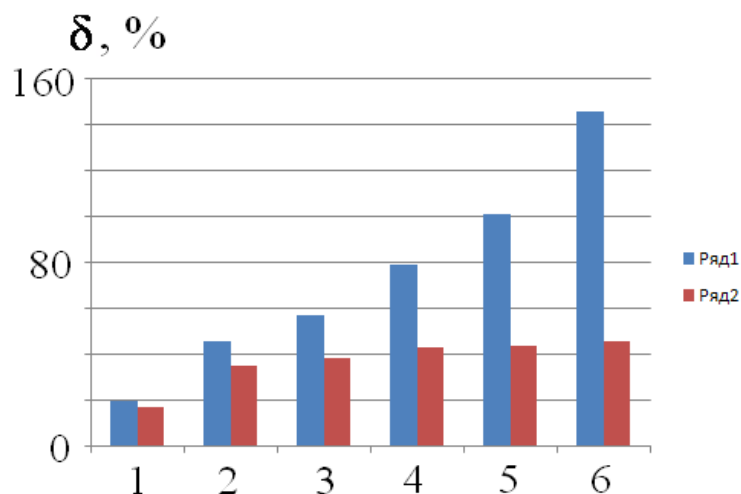


Рис. 6. Погрешности определения концентрации этилакрилата

При использовании проекционного метода средние значения концентрации газов задавались на 50 % меньше или больше их действительных значений.

Из рисунков 1-6 для всех газов смеси видно, что с уменьшением концентрации газовой компоненты погрешность ее определения стандартным методом решения (ряд 1 на рисунках 1-6), использующим обратную матрицу системы, увеличивается и может достигать сотен процентов при уменьшении (на один или два порядка и более – в зависимости от газа) концентрации газовой компоненты по сравнению с исходной.

При использовании проекционного метода (ряд 2 на рисунках 1-6) для определения концентрации газовой компоненты погрешность ее определения в большинстве случаев существенно меньше (чем при использовании стандартного метода решения). При этом даже при уменьшении концентраций газовой компоненты на один или два порядка и более (по сравнению с исходными) погрешности остаются приемлемыми (в подавляющем большинстве случаев не более 50 %).

Заключение

Таким образом, в статье предложен новый метод обработки результатов многоспектральных лазерных измерений при лазерном газоанализе многокомпонентных смесей газов с сильно отличающимися концентрациями. Показано, что использование проекционного метода обеспечивает приемлемые (в подавляющем большинстве случаев не более 50 %) погрешности определения концентраций газов даже при различии в концентрациях газовых компонент смеси на один, два порядка и более.

Список литературы

1. Основы количественного лазерного анализа / В.И. Козинцев, М.Л. Белов, В.А. Городничев, Ю.В. Федотов. М.: Из-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. 464 с.
2. Оптико-электронные системы экологического мониторинга природной среды / В.И. Козинцев, В.М. Орлов, М.Л. Белов, В.А. Городничев, Б.В. Стрелков. М.: Из-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. 528 с.
3. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
4. Пономарев Ю.Н. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия атмосферы // Оптика атмосферы и океана. 1995. Т. 8, № 1-2. С. 224-241.
5. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах / Ю.Н. Пономарев, Б.Г. Агеев, М.В. Зигрист, В.А. Капитанов, Д. Куртуа, О.Ю. Никифорова. Томск: МГП «РАСКО», 2000. 200 с.
6. Белов М.Л., Городничев В.А., Козинцев В.И., Федотов Ю.В. Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. 352 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. Белов М.Л., Городничев В.А., Козинцев В.И., Федотов Ю.В. Метод поиска квазирешений в задаче лазерного оптико-акустического газоанализа // Оптика атмосферы и океана. 2002. Т. 15, № 4. С. 388-392.
10. Белов М.Л., Еременко Л.Н., Козинцев В.И., Городничев В.А. Метод байесовских оценок в задаче лазерного газоанализа // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. 2008. № 2. С. 51-58.
11. Преображенский Н.Г., Пикалов В.В. Неустойчивые задачи диагностики плазмы. Новосибирск: Наука, 1982. 238 с.
12. Huang T.S., Barker D.A., Berger S.P. Iterative Image Restoration // Applied Optics. 1975. Vol.14, no. 5. P. 1165-1168.

13. Белов М.Л., Бусаргин А.Ю., Городничев В.А., Еременко Л.Н. Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей // Наука и образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн. 2012. № 6. Режим доступа: <http://technomag.edu.ru/doc/368798.html> (дата обращения 20.06.2012).

Laser gas analysis for multicomponent gas mixtures with essentially different gas concentration

02, February 2013

DOI: 10.7463/0213.0539070

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

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

belov@bmstu.ru

ekomonit@bmstu.ru

gorod@bmstu.ru

The paper describes the problem of gas reconstruction in laser analysis of multicomponent gas mixtures with essentially different gas concentration. Signal processing procedures based on the projective method are described. Usage of the projective method allowed to solve the problem of gas reconstruction efficiently for multicomponent gas mixtures in cases of distinctions in gas concentrations by one or two orders of magnitude and even more.

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

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

References

1. 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.
2. Kozintsev V.I., Orlov V.M., Belov M.L., Gorodnichev V.A., Strelkov B.V. *Optiko-elektronnyye sistemy ekologicheskogo monitoringa prirodnoi sredy* [Optical-electronic systems of environmental monitoring of the natural environment]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 2002. 528 p.
3. 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.).
4. Ponomarev Iu.N. Lazernaia optiko-akusticheskaia spektroskopii atmosfery [Laser optical-acoustic spectroscopy of the atmosphere]. *Optika atmosfery i okeana*, 1995, vol. 8, no. 1-2, pp. 224-241.

5. 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» Publ., 2000. 200 p.
6. Belov M.L., Gorodnichev V.A., Kozintsev V.I., 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.
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. Belov M.L., Gorodnichev V.A., Kozintsev V.I., Fedotov Iu.V. Metod poiska kvazireshenii v zadache lazernogo optiko-akusticheskogo gazoanaliza [The search method of quasi-solutions in the problem of laser optical-acoustic gas analysis]. *Optika atmosfery i okeana*, 2002, vol. 15, no. 4, pp. 388-392.
10. Belov M.L., Eremenko L.N., Kozintsev V.I., Gorodnichev V.A. Metod baiesovskikh otsenok v zadache lazernogo gazoanaliza [Method of bayesian estimations in problem of laser gas analysis]. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Priborostroenie* [Bulletin of the Bauman MSTU. Ser. Instrument Engineering], 2008, no. 2, pp. 51-58.
11. Preobrazhenskii N.G., Pikalov V.V. *Neustoichivye zadachi diagnostiki plazmy* [Unstable problems of plasma diagnostics]. Novosibirsk, Nauka, 1982. 238 p.
12. Huang T.S., Barker D.A., Berger S.P. Iterative Image Restoration. *Applied Optics*, 1975, vol.14, no. 5, pp. 1165-1168. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.14.001165>
13. Belov M.L., Busargin A.Iu., Gorodnichev V.A., Eremenko L.N. Lazernyi optiko-akusticheskii analiz mnogokomponentnykh gazovykh smesei [Laser photo-acoustic analysis of multicomponent gas mixtures]. *Nauka i obrazovanie MGTU im. N.E. Baumana* [Science and Education of the Bauman MSTU], 2012, no. 6. Available at: <http://technomag.edu.ru/doc/368798.html> , accessed 20.06.2012.